ARCHIV DER PHARMACIE.

XCII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung des Mercurius praecipitatus albus der meisten deutschen Pharmakopöen;

von

Dr. G. Krug in Cassel.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak äussern bekanntlich eine von den entsprechenden fixen Alkalien abweichende Einwirkung auf die Salze des Quecksilbers, indem sie die Entstehung complicirterer Verbindungen bewirken, in welchen immer Amid oder Ammoniak einen Bestandtheil ausmacht und welche eine weisse oder schwarze Farbe besitzen, je nachdem man sie aus Oxyd- oder aus Oxydulsalzen erhalten hat. Unter diesen weissen Verbindungen, welche Quecksilber und Amid (oder Ammoniak) als Bestandtheile enthalten, bietet vorzugsweise das *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum* wegen seiner ausgezeichneten Anwendung in der Heilkunde ein besonderes Interesse dar. Dasselbe ist schon im 15. Jahrhundert von Raimond Bull dargestellt worden, der es durch Vermischen einer salmiakhaltigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kalihydrat erhielt*). Ein so bereitetes Präparat ist aber stets mit einer nicht unbedeutenden

*) Siehe Dulk's Comment. zur Preuss. Pharmakopöe. 3. Aufl. Bd. 2. p. 455.

Menge salpetersauren Quecksilberoxyd-Ammoniaks verunreinigt, und deshalb wahrscheinlich gab Lemery im Jahre 1675 eine verbesserte Bereitungsmethode an, nach welcher eine Auflösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak durch ätzendes Kali niedergeschlagen werden soll *). Diese Vorschrift wurde später dahin abgeändert dass man statt des ätzenden Kalis kohlensaures Natron als Fällungsmittel vorschrieb. Diese abgeänderte Vorschrift fand nach und nach in fast allen pharmaceutischen Dispensatorien Eingang. Erst in neueren Zeiten haben die Pharmakopöen einiger Staaten diese ältere Bereitungsmethode aufgegeben und durch eine andere, einfachere und jedenfalls auch zweckmässigere ersetzt, nach welcher der weisse Präcipitat aus einer Sublimatlösung durch Aetzammoniak niedergeschlagen wird. Ueber die Constitution dieses durch Salmiakgeist niedergeschlagenen Präparates, welches man früher irrthümlich für eine nach der Formel

$$2 \text{HgO} + \text{N}^2\text{H}^4, \text{Cl}^2$$

zusammengesetzte Verbindung hielt, kann kein Zweifel mehr obwalten, seit sich durch die sorgfältigen, späterhin von Ulgreen **) vollkommen bestätigten Untersuchungen Kane's ***) ergeben hat, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält und als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid betrachtet werden muss, welcher die Formel $\text{HgCl}^2 + \text{HgN}^2\text{H}^4$ zukommt. Was aber die Mischung des nach der ältern Vorschrift dargestellten Präparats anbetrifft, so sind die Meinungen darüber noch sehr getheilt, was um so weniger befremden kann, als die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Resultate wesentlich von einander abweichen und keine einfache Deutung zulassen.

So betrachtet z. B. Berzelius (in einer älteren Ausgabe seines chemischen Lehrbuches) dieses Präparat als $\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^4$, während Hennel †) seine Zusammensetzung als $2\text{HgO} + \text{N}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ gefunden hat, und Soubeiran ††)

*) Dulk's Comment. Bd. 2. p. 455. — **) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 26. p. 213. — ***) Ebendaselbst, Bd. 18. p. 138. — †) Dulk's Commentar. Bd. 2. p. 456 und 458. — ††) Ebendas. p. 456. — Soubeiran hat hier augenscheinlich

ihm gar die Formel $\text{HgCl}^2 + 3\text{HgO} + \text{N}^2\text{H}^6$ zuschrieb. Am gewöhnlichsten aber hat man es wohl für identisch mit der von Kane untersuchten Verbindung gehalten. Allein schon das Verhalten beim Erhitzen beweist, dass diese Ansicht nicht die richtige sein kann. Das Kanesche Präparat verflüchtigt sich nämlich ohne zu schmelzen unter Ausgabe von Stickstoff, Ammoniak und Quecksilberchlorür, während das nach der ältern Vorschrift dargestellte, wie Wöhler*) zuerst gezeigt hat, beim Erhitzen mehr oder weniger schmelzbar ist und Sublimationsproducte liefert, in welchen sich ausser Quecksilberchlorür auch noch wesentliche Mengen von Sublimat und Salmiak nachweisen lassen. Durch diese von Wöhler gegebene Notiz angeregt, haben sich von neuem mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt, um den Grund dieser Verschiedenheit aufzuklären. Zunächst untersuchte Kane**) eine Verbindung, welche er für identisch mit dem von Wöhler erwähnten Präcipitat hielt, worin er aber offenbar irrt, da er Aetzkali zur Fällung der Sublimat-Salmiaklösung anwendete, statt des kohlensauren Natrons, wie es die hannoversche Pharmakopöe fordert. Die von Kane in dieser Arbeit erhaltenen Resultate können daher nicht so ohne Weiteres auf den in den meisten Staaten Deutschlands officinellen weissen Präcipitat bezogen werden. Fast zu gleicher Zeit mit Kane beschäftigte sich Geiseler***) damit, die Verschiedenheit der beiden erwähnten Präparate zu erklären und sprach die Vermuthung aus, dass die Eigenthümlichkeit des älteren Präparates durch einen Gehalt an Kohlensäure(?) bedingt sein könne. Eine andere, mehr auf analytische Belege gestützte Ansicht endlich ist neuerdings von Duflos†)

dasselbe Präparat untersucht, welches nach Kane aus dem Quecksilberchlorid-Amid durch Kochen mit Wasser oder Behandeln mit ätzenden fixen Alkalien entsteht und dessen Formel $(\text{HgCl}^2 + \text{HgO}) + (\text{HgN}^2\text{H}^1 + \text{HgO})$ ist. — *) *Annalen der Chemie und Pharm.* Bd. 26. p. 213. — **) *Ebendasselbst*, Bd. 32. p. 239. Kane fand für diese Verbindung die Formel $\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6$. — ***) *Dieses Archiv.* 2. R. Bd. 21. p. 147. — †) *Ebendasselbst*, Bd. 23. p. 311.

aufgestellt worden, welcher aus seinen Analysen die Formel $(\text{HgCl}^2 + \text{HgO}) + (\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^3\text{Cl}^2)$ *) abgeleitet hat.

Die Abweichungen, welche sich in den Resultaten dieser verschiedenen Chemiker zeigen, lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass sie entweder verschiedene, einander nur im äussern Ansehen ähnliche Verbindungen untersuchten und für identisch hielten, oder auch, dass der ältere weisse Präcipitat ein abwechselndes Gemenge von zwei oder mehreren ähnlichen Verbindungen ist.

Die Erscheinungen, welche man bei Fällung einer Sublimat-Salmiaklösung durch einfach-kohlensaures Natron oder anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak beobachtet, sprechen entschieden für die Ansicht, dass der ältere

*) Nach dieser Formel würde die procentische Zusammensetzung des älteren Präparates folgende sein:

Hg	=	69,65
Cl	=	24,36
N ² H ⁸	=	4,16 entspr. 3,93 N ² H ⁶
O	=	1,83
		<hr/> 100,00

Nach seiner Analyse hat Duflos dieselbe gefunden, wie folgt:

Hg	=	69,474
Cl ²	=	24,299
N ² H ⁶	=	3,929
Verlust	=	2,298
		<hr/> 100,000

Die von Duflos gegebene Beschreibung seiner Analyse, sowie auch meine eigenen nachfolgenden Versuche machen es höchst wahrscheinlich, dass Duflos den Ammoniakgehalt um ein sehr Bedeutendes zu niedrig, den Chlorgehalt aber um etwas zu hoch gefunden hat. Duflos empfiehlt in der neuesten Ausgabe seines pharmaceutisch-chemischen Handbuches, statt des gesetzlich vorgeschriebenen kohlensauren Natrons das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak zur Fällung der Sublimat-Salmiaklösung, weil dadurch die Entstehung von Chlornatrium vermieden werde, welches sich schwieriger, als blosser Salmiak durch Auswaschen entfernen lässt. In wie weit indessen beide Fällungsmittel stets identische Producte liefern, wie Duflos meint, werden die später nachfolgenden Analysen klar machen.

weisse Präcipitat ein Gemenge verschiedener Verbindungen ist. Der erhaltene Niederschlag zeigt nämlich unter verschiedenen Umständen eine verschiedene äussere Beschaffenheit, je nachdem man nämlich das eine oder andere der genannten Fällungsmittel anwendet und mit Auflösungen von niederer oder höherer Temperatur arbeitet. Diese Verschiedenheiten stehen wahrscheinlich mit der bei der Fällung stets frei werdenden Kohlensäure in naher Beziehung, indem dieselbe bei verschiedenen Temperaturen in wechselnder Menge von der Flüssigkeit zurückgehalten wird, und ausserdem überhaupt in grösserer oder geringerer Menge auftritt, je nachdem man sich der anderthalbfach- (respective doppelt-) kohlensauren Alkalien oder der einfach-kohlensauren zur Fällung bedient. Nicht minder lässt sich erwarten, dass auch der Temperaturgrad an und für sich, sowie auch die grosse Menge Salmiak, welche bei der Darstellung des ältern weissen Präcipitates zugegen ist, von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung desselben sein müssen.

Bei der nachstehenden, zur Aufklärung der erwähnten Zweifel unternommenen Arbeit war es von Wichtigkeit, zuvor die Verhältnisse zu ermitteln, bei welchen die Bildung des ältern weissen Präcipitates am vollständigsten erfolgt. Durch einige vorläufige Versuche ergab sich das Verhältniss von 4 Atomen kohlensaurem Natron oder anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak ($\text{N}^3\text{H}^3, \text{O} + 4\frac{1}{2}\text{CO}^2$) auf 3 Atome (nebst Salmiak) aufgelöstes Quecksilberchlorid als das günstigste, welches daher auch den nachfolgenden Darstellungen zu Grunde gelegt worden ist. Die Sublimat-Salmiaklösung bestand stets aus gleichen Gewichtstheilen Sublimat und Salmiak, wie es die meisten Pharmakopöen vorschreiben. — Da bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Analysen die quantitative Bestimmung von Quecksilber, Chlor und Ammoniak erforderlich war, so wird es nicht überflüssig sein, über die bei derselben befolgte Methode einige Bemerkungen voranzuschicken. Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber aus der salzsauren Lösung der Präparate mittelst Schwefelwasserstoffs bestimmt

Die unmittelbare Berechnung des Quecksilbergehaltes aus Schwefelquecksilber kann, wie ich mich durch vergleichende Analysen überzeugt habe, höchstens nur 0,2 bis 0,3 Procent zu hoch ausfallen, während man bei der Reduction des Quecksilbers nicht selten 0,5 Procent zu wenig erhält. Aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit und den Waschwassern wurde, nachdem durch Erhitzen im Wasserbade der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt war, das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise durch Platinchlorid bestimmt. Der Chlorgehalt wurde durch einen besondern Versuch aus der essigsäuren Lösung der Präparate auf die gewöhnliche Weise bestimmt, nachdem das Quecksilber zuvor durch Schwefelwasserstoff und der Ueberschuss von letzterem wiederum durch chemisch reine schwefelsaure Kupferoxydlösung entfernt worden war.

A.

Untersuchung des bei höherer Temperatur durch anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak gefällten Präparates.

I. Die Fällung geschah bei 20° C. Der anfangs entstehende Niederschlag löste sich wieder auf, der spätere aber blieb unaufgelöst und schied sich unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung als ein schweres weisses, fast körnig-krystallinisches Pulver ab, das ich mit (a) bezeichnen will. Als durch kohlensaures Ammoniak keine Fällung mehr entstand, wurde derselbe durch Filtration möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Aus dem Filtrat schied sich nach und nach unter langsamer Kohlensäure-Entwicklung noch eine andere weisse Substanz (b) in zusammenhängenden, krystallinischen Rinden aus, welche theils an den Wänden des Gefässes festhafteten, theils aber auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwammen. Die von diesem ausgeschiedenen Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ausser Chlorammonium und doppelt-kohlensaurem Ammoniak auch noch Quecksilber in Auflösung. Beide Niederschläge (a) und (b) wurden durch Decantation und Auswaschen auf dem Filter möglichst gereinigt und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

Körper *a*. — Bildet ein weisses, nicht zusammenbackendes feinkörnig-krystallinisches Pulver, welches in kohlensäurehaltigem Wasser eine geringe, sowie in Auflösungen von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak eine ziemlich bedeutende Löslichkeit zeigt. Beim Erhitzen in einer Glasröhre gab es Aetzammoniak und Stickgas aus, schmolz anfangs lebhaft, wurde aber später wieder fest und verflüchtigte sich nach und nach vollkommen unter Bildung von Quecksilberchlorür und Doppelt-Quecksilberchlorid-Ammoniak ($2\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6$).

1) 0,874 Grm. lieferten 0,747 HgS und 0,957 Platinsalmiak, entsprechend 0,645 Hg und 0,074 N^2H^6

0,774 lieferten 0,559 AgCl^2 , was 0,138 Cl^2 entspricht.

2) 1,125 lieferten 0,963 HgS und 1,230 Platinsalmiak, entsprechend 0,831 Hg und 0,095 N^2H^6 .

0,978 gaben 0,705 AgCl^2 , was 0,174 Cl^2 entspricht.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

	1.	2.	Mittel
Hg =	73,80	73,87	73,84
Cl^2 =	17,83	17,79	17,81
N^2H^6 =	8,47	8,44	8,45
	<hr/> 100,10.	<hr/> 100,10.	<hr/> 100,10.

Körper *b*. — Dieser hatte nach dem Zerreiben ganz das Ansehen des Körpers *a* und verhielt sich in jeder Hinsicht demselben gleich.

1) 0,874 gaben 0,741 HgS und 0,975 Platinsalmiak, entsprechend 0,639 Hg und 0,075 N^2H^6 .

0,729 lieferten 0,543 AgCl^2 , entsprechend 0,134 Cl^2 .

2) 0,925 lieferten 0,785 HgS und 1,040 Platinsalmiak, entsprechend 0,677 Hg und 0,080 N^2H^6 .

0,987 lieferten 0,722 AgCl^2 , was 0,178 Cl^2 entspricht.

Hieraus folgt folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
Hg =	73,11	73,19	73,15
Cl^2 =	18,36	18,03	18,20
N^2H^6 =	8,58	8,65	8,62
	<hr/> 100,05.	<hr/> 99,87.	<hr/> 99,97.

II. Dieser Versuch wurde ganz unter denselben Umständen, wie der vorige angestellt, zeigte gleiche Erscheinungen und lieferte Producte (a) und (b), welche denen des vorigen ganz entsprechend waren.

Körper a. — 1) 0,888 Grm. lieferten 0,760 HgS und 0,975 Platinsalmiak, was 0,656 Hg und 0,075 N^2H^6 entspricht.

0,795 gaben 0,570 $AgCl^2$, entsprechend 0,144 Cl^2 .

2) 0,642 gaben 0,549 HgS und 0,702 Platinsalmiak, entsprechend 0,474 Hg und 0,054 N^2H^6 .

0,592 gaben 0,429 $AgCl^2$, entsprechend 0,106 Cl^2 .

Aus diesem Resultate berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
Hg =	73,87	73,83	73,85
Cl^2 =	17,74	17,90	17,82
N^2H^6 =	8,45	8,41	8,43
	<hr/> 100,06.	<hr/> 100,14.	<hr/> 100,10.

Körper b. — 1) 0,524 lieferten 0,444 HgS und 0,585 Platinsalmiak, was 0,383 Hg und 0,045 N^2H^6 entspricht.

0,629 lieferten 0,470 $AgCl^2$, entsprechend 0,116 Cl^2

2) 0,649 gaben 0,551 HgS und 0,728 Platinsalmiak, entsprechend 0,475 Hg und 0,056 N^2H^6 .

0,494 gaben 0,364 $AgCl^2$, was 0,090 Cl^2 entspricht.

Aus diesen Resultaten findet man folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
Hg =	73,09	73,19	73,14
Cl^2 =	18,44	18,22	18,33
N^2H^6 =	8,59	8,63	8,61
	<hr/> 100,12.	<hr/> 100,04.	<hr/> 100,08.

III. Bei diesem Versuche walteten ganz dieselben Umstände ob, wie bei den früheren, nur mit dem Unterschiede, dass während der Fällung ein starker Strom Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet wurde. Die nach einander erhaltenen Körper (a) und (b) verhielten sich den übrigen ganz analog.

Körper a. — 1) 0,957 lieferten 0,825 HgS und 1,027 Platinsalmiak, was 0,712 Hg und 0,079 N^2H^6 entspricht.

Zusammensetzung des Mercurius praecipitatus albus. 9

0,874 lieferten 0,620 AgCl^2 , enthalten demnach 0,153 Cl^2 .

2) 0,832 gaben 0,720 HgS und 0,884 Platinsalmiak, entsprechend 0,621 Hg und 0,068 N^2H^6 .

0,875 lieferten 0,612 AgCl^2 , was 0,151 Cl^2 entspricht.

Diesen Zahlen entspricht folgende procentische Zusammensetzung.

	1.	2.	Mittel
Hg =	74,40	74,64	74,52
Cl^2 =	17,51	17,26	17,38
N^2H^6 =	8,25	8,17	8,21
	<hr/> 100,16.	<hr/> 100,07.	<hr/> 100,11.

Körper *b*. — 1) 0,556 Grm. gaben 0,473 HgS und 0,624 Platinsalmiak. Das entspricht 0,408 Hg und 0,048 N^2H^6

0,578 gaben 0,429 AgCl^2 , was 0,106 Cl^2 entspricht.

2) 0,679 lieferten 0,576 HgS und 0,767 Platinsalmiak, entsprechend 0,497 Hg und 0,059 N^2H^6 .

0,522 gaben 0,389 AgCl^2 , was 0,096 Cl^2 entspricht.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
Hg =	73,38	73,19	73,28
Cl^2 =	18,34	18,39	18,37
N^2H^6 =	8,63	8,68	8,65
	<hr/> 100,35.	<hr/> 100,26.	<hr/> 100,30.

B.

Untersuchungen der bei niederer Temperatur durch anderthalb-kohlensaures Ammoniak dargestellten Präparate.

I. Eine Sublimat-Salmiaklösung wurde durch andert-halb-kohlensaures Ammoniak gefällt. Beide Lösungen hatten eine Temperatur von 0°. Auch hier löste sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder auf, wurde aber nach einiger Zeit constant. Es entwich gar keine Kohlensäure, indem dieselbe in der kalten Flüssigkeit vollkommen absorbiert blieb.

Der sogleich ausgeschiedene Niederschlag (*a*) war weiss, voluminös, fast schlammig und setzt sich nur schwierig zu Boden. Die über ihm stehende Flüssigkeit wurde möglichst schnell und in der Kälte von ihm abfiltrirt und in einem bedeckten Becherglase an einen wärmeren Ort

gestellt, wo sich unter langsamer Kohlensäure-Entwicklung ein Körper (*b*) in krystallinischen Rinden ausschied, welche theilweise an den Wänden des Glases festhafteten, theilweise aber auch die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckten. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ausser Chlor-Ammonium und doppelt-kohlensaurem Ammoniak auch noch Quecksilber in Auflösung. Der Niederschlag (*a*) wurde durch Decantation und zuletzt auf dem Filter ausgewaschen und bekam dabei eine gelbliche Farbe, welche sich beim Trocknen etwas verminderte, aber nicht ganz verschwand. Der Körper (*b*) wurde auf dieselbe Weise ausgewaschen und gereinigt.

Körper *a*. — Liess keine Spur von krystallinischem Ansehen erkennen, sondern zeigte sich bis auf seine gelbliche Farbe dem Kane'schen Präparate ganz ähnlich als ein zusammengebackener Niederschlag. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigte er sich, ohne vorher zu schmelzen, vollkommen unter Ammoniak- und Stickstoffentwicklung und lieferte als Sublimationsproducte Quecksilberchlorür nebst einer Spur metallischen Quecksilbers.

1) 0,759 Grm. gaben 0,720 Hg S und 0,546 Platinsalmiak, was 0,621 Hg und 0,042 $N^2 H^6$ entspricht.

0,817 lieferten 0,405 Ag Cl^2 , enthalten demnach 0,100 Cl^2 .

2) 0,925 gaben 0,877 Hg S und 0,676 Platinsalmiak, entsprechend 0,757 Hg und 0,052 $N^2 H^6$.

0,744 gaben 0,369 Ag Cl^2 , entsprechend 0,094 Cl^2 .

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung folgende:

	1.	2.	Mittel.
Hg =	81,82	81,84	81,83
Cl^2 =	12,24	12,23	12,23
$N^2 H^6$ =	5,53	5,62	5,58
	99,59	99,69	99,64.

Körper *b*. — Bildete ein fast krystallinisches, schweres, weisses Pulver, welches, in einer Glasröhre erhitzt, ausserordentlich leicht schmolz und unter Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff ein Sublimat lieferte, welches sehr leicht wieder von neuem schmolz und auf den Boden der

Röhre zurückfloss, so dass die vollkommene Sublimation sehr lange Zeit in Anspruch nahm. Die sublimirte Masse bestand hauptsächlich aus Doppeltquecksilberchlorid-Ammoniak und enthielt ausserdem auch noch eine geringe Quantität Quecksilberchlorür.

1) 0,567 gaben 0,442 Hg S und 0,795 Platinsalmiak. Dies entspricht 0,380 Hg und 0,061 N² H⁶.

0,499 gaben 0,446 Ag Cl², was 0,111 Cl² entspricht.

2) 0,632 gaben 0,491 Hg S und 0,884 Platinsalmiak, enthielten demnach 0,424 Hg und 0,068 N² H⁶.

0,545 gaben 0,486 Ag Cl², was 0,120 Cl² entspricht.

Hiernach berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg =	67,20	67,09	67,15
Cl ² =	22,04	22,02	22,03
N ² H ⁶ =	10,76	10,76	10,76
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,87	<hr/> 99,94.

II. Dieser Versuch wurde ganz wie der vorige angestellt und lieferte ebenfalls zwei entsprechende Körper (a) und (b).

Körper a. — 1) 1,597 lieferten 1,507 Hg S und 1,248 Platinsalmiak, was 1,300 Hg und 0,096 N² H⁶ entspricht.

1,027 gaben 0,527 Ag Cl², entsprechend 0,130 Cl².

2) 1,274 gaben 1,200 Hg S und 0,975 Platinsalmiak, entsprechend 1,033 Hg und 0,075 N² H⁶.

0,877 gaben 0,450 Ag Cl², entsprechend 0,111 Cl².

Hieraus folgert sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg =	81,40	81,24	81,32
Cl ² =	12,66	12,65	12,65
N ² H ³ =	6,01	5,88	5,94
	<hr/> 100,07	<hr/> 99,77	<hr/> 99,91.

Körper b. — 1) 1,426 gaben 1,105 Hg S und 2,002 Platinsalmiak, was 0,953 Hg und 0,154 N² H⁶ entspricht.

1,112 lieferten 1,017 Ag Cl², entsprechend 0,251 Cl².

2) 0,987 lieferten 0,764 Hg S und 1,378 Platinsalmiak, was 0,659 Hg und 0,106 N² H⁶ entspricht.

0,853 gaben 0,778 Ag Cl², entsprechend 0,192 Cl².

Hieraus findet man folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 66,83	66,97	66,81
Cl ²	= 22,58	22,52	22,55
N ² H ⁶	= 10,80	10,74	10,77
	<hr/> 100,21	<hr/> 100,05	<hr/> 100,13.

C.

Untersuchung des durch einfach-kohlensaures Natron aus Lösungen von höherer Temperatur gefällten weissen Präcipitats.

I. Der bei einer Temperatur von 22° C. erhaltene Niederschlag (*a*) löste sich anfangs bei weitem weniger auf und auch die Kohlensäure-Entwicklung war bei weitem schwächer, als bei den Versuchen unter der Rubrik A. Der sich später aus der abfiltrirten Lösung in krystallinischen Rinden absetzende Körper (*b*) war geringer an Quantität, als bei allen früheren Versuchen. Der Niederschlag (*a*) war weiss und voluminös, setzte sich wegen seiner schlammigen Beschaffenheit nur schwierig ab und wurde beim sorgfältigen Auswaschen ein wenig gelblich. Der Körper (*b*) dagegen zeigte in seinem äussern Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Körper der Versuche A. Die von dem Körper (*b*) abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ausser Chlornatrium, Chlorammonium und doppelt-kohlensaurem Ammoniak auch noch Quecksilber in Auflösung.

Körper *a*. — War bei weitem nicht so gelb gefärbt, als die entsprechenden Substanzen der Versuche B. und glich der Kane'schen Verbindung fast ganz. Beim Erhitzen in einer Glasröhre gab er Ammoniak und Stickgas aus und sublimirte ohne nur im geringsten zu schmelzen. Das Sublimat bestand aus Quecksilberchlorür und einem schwachen Anflug metallischen Quecksilbers.

1) 1,272 Grm. lieferten 1,191 Hg S und 0,988 Platinsalmiak, was 1,028 Hg und 0,076 N² H⁶ entspricht.

1,345 lieferten 0,693 Ag Cl², was 0,171 Cl² entspricht.

Zusammensetzung des Mercurius praecipitatus albus. 13

2) 1,078 lieferten 1,007 Hg S und 0,845 Platinsalmiak, entsprechend 0,869 Hg und 0,065 N² H⁶.

1,242 gaben 0,644 Ag Cl², was 0,159 Cl² entspricht.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 80,82	80,61	80,71
Cl ²	= 12,71	12,80	12,76
N ² H ⁶	= 5,97	6,03	6,00
	<hr/> 99,50	<hr/> 99,44	<hr/> 99,47.

Körper *b*. — Erschien nach dem Zerreiben als ein fast krystallinisches, schweres weisses Pulver. Beim Erhitzen einer Glasröhre schmolz er sogleich leicht, gab Ammoniak und Stickgas aus, wurde darauf aber fester und lieferte vollkommen verflüchtigt ein Sublimat, welches aus Quecksilberchlorür und Doppeltquecksilberchlorid-Ammoniak bestand.

1) 0,591 lieferten 0,501 Hg S und 0,663 Platinsalmiak, was 0,432 Hg und 0,051 N² H⁶ entspricht.

0,447 gaben 0,332 Ag Cl², entsprechend 0,082 Cl².

2) 0,643 gaben 0,546 Hg S und 0,715 Platinsalmiak, entsprechend 0,471 Hg und 0,055 N² H⁶.

0,571 lieferten 0,425 Ag Cl², enthalten demnach 0,105 Cl².

Aus diesen Resultaten berechnet man folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 73,09	73,25	73,17
Cl ²	= 18,31	18,38	18,36
N ² H ⁶	= 8,63	8,55	8,59
	<hr/> 100,06	<hr/> 100,18	<hr/> 100,12.

II. Dieser mit dem vorigen auf ganz gleiche Weise angestellte Versuch bot ganz dieselben Erscheinungen dar und lieferte entsprechende Producte (*a*) und (*b*).

Körper *a*. — 1) 0,919 Grm. gaben 0,863 Hg S und 0,715 Platinsalmiak, was 0,745 Hg und 0,055 N² H⁶ entspricht.

0,747 lieferten 0,385 Ag Cl², entsprechend 0,095 Cl².

2) 0,845 gaben 0,790 Hg S und 0,663 Platinsalmiak, entsprechend 0,682 Hg und 0,051 N² H⁶.

0,801 lieferten 0,413 Ag Cl², was 0,102 Cl² entspricht.

Diesen Resultaten zufolge ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 81,07	80,71	80,89
Cl ²	= 12,72	12,73	12,72
N ² H ⁶	= 6,00	6,04	6,02
	<hr/> 99,79	<hr/> 99,48	<hr/> 99,63.

Körper *b*. — 1) 0,474 gaben 0,404 Hg S und 0,520 Platinsalmiak, entsprechend 0,349 Hg und 0,040 N²H⁶.

0,551 lieferten 0,401 Ag Cl², entsprechend 0,099 Cl².

2) 0,573 lieferten 0,490 Hg S und 0,624 Platinsalmiak, was 0,423 Hg und 0,048 N²H⁶ entspricht.

0,444 gaben 0,324 Ag Cl², entsprechend 0,080 Cl².

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 73,63	73,82	73,73
Cl ²	= 17,97	18,02	17,99
N ² H ⁶	= 8,44	8,38	8,41
	<hr/> 100,04	<hr/> 100,22	<hr/> 100,13.

D.

Untersuchung des bei 0° mit kohlensaurem Natron gefällten weissen Präcipitates.

I. Dieser Versuch unterschied sich nur durch die Art des Fällungsmittels von den unter *B*. beschriebenen und lieferte zwei Körper (*a*) und (*b*), welche denen unter *B*. vollkommen entsprachen, den einzigen Umstand abgerechnet, dass hier die Quantität von (*b*) verhältnissmässig geringer ausfiel.

Körper *a*. 1) 0,695 lieferten 0,659 Hg S und 0,520 Platinsalmiak, was 0,569 Hg und 0,040 N²H⁶ entspricht.

0,812 lieferten 0,397 Ag Cl², entsprechend 0,098 Cl².

2) 0,761 lieferten 0,723 Hg S und 0,543 Platinsalmiak, entsprechend 0,624 Hg und 0,042 N²H⁶.

0,655 gaben 0,320 Ag Cl², entsprechend 0,079 Cl².

Nach diesen Ergebnissen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 81,87	82,00	81,93
Cl ²	= 12,07	12,06	12,07
N ² H ⁶	= 5,76	5,52	5,64
	<hr/> 99,70	<hr/> 99,58	<hr/> 99,54.

Zusammensetzung des Mercurius praecipitatus albus. 15

Körper *b.* — 1) 0,715 Grm. lieferten 0,569 Hg S und 0,949 Platinsalmiak, was 0,491 Hg und 0,073 N² H⁶ entspricht.

0,736 gaben 0,632 Ag Cl², entsprechend 0,156 Cl²

2) 0,648 lieferten 0,519 Hg S und 0,845 Platinsalmiak, entsprechend 0,448 Hg und 0,065 N² H⁶.

0,539 lieferten 0,458 Ag Cl², entsprechend 0,113 Cl².

Hieraus folgt folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 68,67	69,14	68,91
Cl ²	= 21,20	20,96	21,08
N ² H ⁶	= 10,21	10,03	10,12
	<hr/> 100,08	<hr/> 100,13	<hr/> 100,11.

II. Dieser Versuch wurde wie der vorige angestellt und lieferte unter ganz gleichen Erscheinungen identische Producte (*a*) und (*b*).

Körper *a.* — 1) 1,174 Grm. lieferten 1,115 Hg S und 0,845 Platinsalmiak, entsprechend 0,962 Hg und 0,065 N² H⁶.

0,866 lieferten 0,421 Ag Cl², was 0,104 Cl² entspricht.

2) 0,912 gaben 0,867 Hg S und 0,650 Platinsalmiak, was 0,748 Hg und 0,050 N² H⁶ entspricht.

0,499 lieferten 0,239 Ag Cl², entsprechend 0,059 Cl².

Die procentische Zusammensetzung ist demnach folgende:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 81,94	82,12	82,03
Cl ²	= 12,01	11,83	11,92
N ² H ⁶	= 5,54	5,48	5,51
	<hr/> 99,49	<hr/> 99,43	<hr/> 99,46.

Körper *b.* — 1) 0,741 Grm. gaben 0,585 Hg S und 0,975 Platinsalmiak, enthalten demnach 0,505 Hg und 0,075 N² H⁶.

0,625 lieferten 0,543 Ag Cl², was 0,134 Cl² entspricht

2) 0,559 gaben 0,444 Hg S und 0,741 Platinsalmiak.

Diess entspricht 0,383 Hg und 0,057 N² H⁶.

0,478 lieferten 0,413 Ag Cl², entsprechend 0,102 Cl².

Hieraus folgt als procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
Hg	= 68,15	68,51	68,33
Cl ²	= 21,44	21,34	21,39
N ² H ⁶	= 10,12	10,20	10,16
	<hr/> 99,71	<hr/> 100,05	<hr/> 99,88.

Die Untersuchung einer Reihe von Niedersehlagen, bei welchen zweifach-kohlensaures Natron als Fällungsmittel angewandt worden war, ergab eine solche Uebereinstimmung mit den schon erhaltenen Resultaten, dass ich es für überflüssig halte, dieselben hier ausführlich zu beschreiben.

Fasst man die Resultate der eben beschriebenen Versuche zusammen, so ergibt sich, dass man nach der älteren Methode niemals einen weissen Präcipitat von stets gleicher Zusammensetzung erhält und dass auch das von Duflos als Fällungsmittel empfohlene anderthalb-kohlensaure Ammoniak keineswegs constantere Resultate liefert. Dagegen ist es aber nicht zu verkennen, dass die Niederschläge (*a*) und (*b*) der ersten und die Körper (*b*) der dritten Darstellungsweise, wenn auch nicht genau dieselbe, doch eine unter einander sehr genäherte procentische Zusammensetzung zeigen, und dass die Präparate (*a*) der zweiten, dritten und vierten Darstellung, sowie die Körper (*b*) der zweiten und vierten Bereitung eine ähnliche Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung kund geben. Man sieht ferner, dass die zuerst abgeschiedenen Fällungen (*a*) stets reicher an Quecksilber, aber ärmer an Chlor und Ammoniak sind, als die mit (*b*) bezeichneten, später ausgeschiedenen Substanzen. Dieser Umstand zeigt sich namentlich bei den Körpern der drei letzten Darstellungen auf das Entschiedenste. Nicht minder zeigt es sich, dass die Temperatur und die Natur des Fällungsmittels vorzugsweise einen grössern Einfluss auf die Menge und Zusammensetzung der zuerst ausgeschiedenen Substanzen ausübt, als auf die der später sich aussondernden, welche bei Anwendung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak sich in besonders grosser Menge bilden. Am constantesten fallen die Niederschläge selbst bei Anwendung verschiedener Fällungsmittel aus, wenn die Temperatur eine möglichst niedrige ist. Betrachten wir in dieser Beziehung zunächst die Niederschläge (*a*) der dritten Bereitungsweise, so zeigen sie unter einander eine hinlänglich gleichbleibende Zu-

sammensetzung, um die Mittelwerthe der dafür erhaltenen Zahlenresultate als der Wahrheit am nächsten kommend annehmen zu können. Diese Mittelwerthe sind:

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg} & = & 80,80 \\ \text{Cl}^2 & = & 12,74 \\ \text{N}^2 \text{H}^6 & = & 6,01 \\ \hline & & 99,55. \end{array}$$

Sie entfernen sich nur wenig von der nachstehenden Zusammensetzung des Kane'schen Präparates.

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg} & = & 79,73 \\ \text{Cl}^2 & = & 13,93 \\ \text{N}^2 \text{H}^4 & = & 6,34 \text{ entsprechend } 6,73 \text{ N}^2 \text{H}^6. \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Ebenso nähert sich das obigen Mittelzahlen zukommende Atomenverhältniss 2 : 0,902 : 0,878 am meisten dem einfachen Verhältniss 2 : 1 : 1, wie es das Kane'sche Präparat fordert. Dieser Umstand, noch mehr aber die grosse Uebereinstimmung jener Niederschläge mit dem Kane'schen Präparate rechtfertigt die Vermuthung vollkommen, dass dieselben zum grössten Theile aus eben diesem Präparate bestehen. Zu fast völliger Gewissheit wird diese Vermuthung, wenn man erwägt, dass bei der vorgeschriebenen und oben befolgten Darstellungsweise noch ein anderer Körper entstehen muss, aus dessen Beimengung sich alle Abweichungen erklären lassen, welche der eben betrachtete Niederschlag sowohl in seinen Sublimationserscheinungen, als auch in seiner Zusammensetzung zeigt.

Dieser Körper ist nämlich dreifach-basisches Quecksilberchlorid, welches unter dem Einflusse von Kohlensäure und Wasser aus dem Kane'schen Präparate entsteht und dem bei weitem grösseren unzersetzten Theile desselben beigemischt, die gelbliche Farbe des Niederschlages veranlasst. Der auf einen geringen Sauerstoffgehalt hindeutende Verlust bei den Analysen, die gelbliche Farbe des Präparates, das beim Erhitzen desselben neben Quecksilberchlorür mit in den Sublimationsproducten auftretende metallische Quecksilber, der Ueberschuss an Quecksilber, so wie endlich der im Verhältniss zum Ammoniak

stets auftretende Ueberschuss an Chlor finden durch die Annahme dieser Beimengung eine vollständige Erklärung. Die durch die erwähnten Umstände bedingte Entstehung dieses basischen Quecksilberchlorids aus Kane'schem Präparate aber lässt sich durch einen einfachen Versuch leicht nachweisen. Wenn man reines Kane'sches Präparat in destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur suspendirt und einige Zeit lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet, so nimmt der Niederschlag sehr bald eine gelbliche Farbe an, welche beim Auswaschen auf dem Filter noch entschiedener hervortritt. Bei der Sublimation liefert dieses so veränderte Präparat nun auch metallisches Quecksilber neben Quecksilberchlorür und verhält sich auch sonst in jeder Hinsicht, wie die Niederschläge (a) der zweiten, dritten und vierten Darstellung. In der von der gelblich gewordenen Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit findet man stets ausser freier Kohlensäure noch Quecksilberchlorid, Chlorammonium und, was für diese Beweisführung am wichtigsten ist, auch doppeltkohlensaures Ammoniak. Aus der eben beschriebenen Einwirkung der Kohlensäure wird es zugleich erklärlich, wesshalb bei allen den Niederschlägen, bei deren Entstehung überhaupt mehr Kohlensäure sich entband oder, wo diese letztere wenigstens wegen niedriger Temperatur länger zurückgehalten wurde, grössere Abweichungen von der Zusammensetzung des Kane'schen Präparates gefunden wurden.

Man könnte freilich, auf die in den meisten pharmaceutischen Lehrbüchern verbreiteten Angaben gestützt, der Ansicht sein, dass die erwähnte Zersetzung des Kane'schen Präparates lediglich dem Einflusse des damit längere Zeit in Berührung gebrachten Wassers zuzuschreiben sei. Die Zersetzung indessen, welche auf Kosten des Wassers erfolgt, giebt zur Bildung einer andern, ebenfalls gelblich gefärbten Verbindung Veranlassung, der die Formel $(\text{HgCl}^2 + \text{HgO}) + (\text{HgN}^2\text{H}^4 + \text{HgO})$ entspricht. Obgleich nun wohl nicht zu leugnen ist, dass auch diese Verbindung aus dem Kane'schen Präparat entstehen und damit gemischt im weissen Präcipitat vorkommen kann, auch

besonders bei längerem Auswaschen des Präparates stets darin vorkommen wird, so kann man dennoch nicht durch die Beimengung dieser Verbindung den bei den Analysen stets auftretenden Ueberschuss des Chlors im Verhältniss gegen das Ammoniak erklären, und nur die Annahme einer Beimischung von dreifach-basischem Quecksilberchlorid vermag dieses. Die Bildung dieser Verbindung aber aus dem Kane'schen Präparate durch den gleichzeitigen Einfluss von Kohlensäure und Wasser lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

Vergleicht man mit den eben betrachteten Niederschlägen die aus der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit, nach Entfernung der anfänglichen Fällungen, sich absetzenden Körper der zweiten und vierten Darstellung, so zeigen sie eine von jenem sehr verschiedene Zusammensetzung, welche zwischen folgenden Extremen schwankt:

	I.	II.
Hg	= 66,81	68,91
Cl ²	= 22,55	21,08
N ² H ⁶	= 10,77	10,12
	<hr/> 100,13	<hr/> 100,11

Das Aequivalenten-Verhältniss, in welchem sich Quecksilber, Chlor und Ammoniak zu dem Körper I. verbunden haben, ist: 1 : 0,965 : 0,953 und entspricht daher nahezu einer Verbindung aus gleichen Aequivalenten. Die Zusammensetzung dieses Körpers nähert sich mithin der des Quecksilberchlorid-Ammoniaks, einer von Mitscherlich entdeckten Verbindung von der Formel $\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6$, welche man aus einer heissen mit Salmiak versetzten Sublimatlösung erhält, wenn man derselben so lange Aetzammoniak hinzusetzt, als der momentan entstehende weisse Niederschlag noch gelöst wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die genannte Verbindung in Granatdodekaëdern aus *). Diese Verbindung zeigt folgende procentische Zusammensetzung:

*) Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie. 2te Auflage. Bd. 2. Abthl. 2. p. 398.

Hg	=	65,86
Cl ²	=	23,01
N ² H ⁶	=	11,13
		<hr/>
		100,00

Wenn man diese Zusammensetzung mit der unter I. vergleicht, so findet man eine sehr bedeutende Annäherung, welches auch noch ziemlich für No. II. und die übrigen Körper (b) der zweiten und vierten Darstellung gilt.

Sämmtliche erwähnten Körper verhalten sich auch beim Erhitzen dieser Mitscherlich'schen Verbindung fast ganz gleich, indem sie, ebenso wie diese, unter Ammoniakausgabe sehr lebhaft schmelzen, sich nach und nach vollständig verflüchtigen und ein beim Erhitzen schmelzbares Sublimat liefern, welches grösstentheils aus Doppeltquecksilberchlorid-Ammoniak besteht, zugleich aber auch, abweichend vom Mitscherlich'schen Präparat, auch noch eine geringe Menge Quecksilberchlorür enthält, welche um so geringer ausfällt, je weniger sich das Präparat in seiner Zusammensetzung von der des reinen Quecksilberchlorid-Ammoniaks entfernt. Diese geringen Abweichungen, welche die betrachteten Körper von der Mitscherlich'schen Verbindung unterscheiden, lassen sich ganz einfach dadurch erklären, dass in den erstern ausser dem bei weitem vorwaltenden Quecksilberchlorid-Ammoniak auch noch eine kleine Menge des Kane'schen Präparates enthalten ist. Was die Entstehung dieses Quecksilberchlorid-Ammoniaks unter den angegebenen Umständen anbetrifft, so muss man dieselbe einer gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und überschüssigem Salmiak auf anfänglich entstandenes Kane'sches Präparat zuschreiben, was sich auch durch einen direkt angestellten Versuch vollkommen bestätigt hat.

Es wurde zu diesem Ende eine berechnete Menge Kane'sches Präparat aus Sublimatlösung durch Aetzammoniak niedergeschlagen und in seinem 120fachen Gewicht Wasser, welches eine den angewandten Niederschlag und das Doppelte übersteigende Menge Salmiak aufgelöst enthielt, suspendirt und dann anhaltend ein

Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Der suspendirte Niederschlag löste sich nach einiger Zeit vollkommen auf. Die Lösung wurde in einem bedeckten Becherglas längere Zeit an einem wärmeren Ort zum Entweichen der Kohlensäure aufbewahrt und setzte eine Substanz in farblosen krystallinischen Rinden ab, welche beim Erhitzen in einer Glasröhre leicht schmolz, Ammoniak ausgab und als Sublimationsprodukt ein Gemenge von Doppeltquecksilberchlorid-Ammoniak mit etwas Quecksilberchlorür lieferte. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Resultate:

0,767 Grm. lieferten 0,612 HgS und 1,015 Platinsalmiak, entsprechend 0,528 Hg und 0,078 N² H⁶.

0,876 lieferten 0,749 AgCl², was 0,185 Cl² entspricht. Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung der Substanz:

Hg	=	68,84
Cl ²	=	21,12
N ² H ⁶	=	10,18
		<hr/>
		100,14

Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit schied sich im luftleeren Raum gleichzeitig mit dem Entweichen der Kohlensäure noch mehr von dieser weissen Verbindung aus, welche vollkommen mit der zuerst ausgeschiedenen Substanz übereinstimmte. Der auf die eben beschriebene Weise dargestellte Körper zeigt im äussern Ansehen, in seinem Verhalten beim Erhitzen und seiner procentischen Zusammensetzung eine so nahe Uebereinstimmung mit den Körpern (b) der Versuche B. und D., dass man über die Entstehungsweise derselben kaum zweifelhaft sein kann. Kohlensäure und Wasser wirken nämlich zuerst auf das im Anfange entstehende Kane'sche Präparat ein und bilden, wie ich schon früher gezeigt habe, dreifach-basisches Quecksilberchlorid, welches im Entstehungsmomente durch den überschüssig vorhandenen Salmiak in Quecksilberchlorid-Ammoniak verwandelt wird, wobei sich zu gleicher Zeit auch noch Wasser und Queck-

silberchlorid bilden. Diese Zersetzung erklärt sich leicht durch nachstehendes Schema:

Dass das dreifach-basische Quecksilberchlorid in Berührung mit überschüssigem Salmiak sich zu einem weissen Präcipitate umsetzt, findet man schon in der von Döbereiner umgearbeiteten Buchholz'schen Theorie und Praxis angedeutet. (3te Aufl. p. 365.)

Zu grösserer Sicherheit stellte ich aber auch noch einen besondern Versuch in folgender Weise an.

Ich versetzte eine Sublimatlösung mit doppelt-kohlensaurem Kali, wodurch dreifach-basisches Quecksilberchlorid gebildet wurde, wovon der grösste Theil in der an Kohlensäure reichen Flüssigkeit aufgelöst blieb, während ein kleinerer Theil sich als krystallinisches hochrothes Pulver ausschied. Sowohl die Auflösung, als auch dieses rothe Pulver wurden nun mit concentrirter Salmiaklösung gemischt. Aus der ersteren schied sich sofort ein Körper von krystallinischem Ansehn und den Eigenschaften des Mitscherlich'schen Präparates aus; aus dem letzteren wurde ebenfalls, wiewohl erst nach längerer Einwirkung und bei der Erwärmung dieselbe Substanz gebildet. Hierdurch ist die Entstehung des betrachteten Körpers und seine Identität mit dem Mitscherlich'schen Präparate hinlänglich erklärt. Da derselbe schon an und für sich, besonders aber auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak und freier Kohlensäure leichter auflöslich ist, als das Kane'sche Präparat, so findet zugleich der Umstand seine Erklärung, dass sich das letztere immer zuerst, die erstgenannte Verbindung aber stets zuletzt ausscheidet.

Was die in den Versuchen A erhaltenen Körper (a) und (b) anbetrifft, so zeigen dieselben eine unter einander sehr genäherte procentische Zusammensetzung, deren Extreme in folgenden ziemlich engen Grenzen liegen:

	I.	II.
Hg =	74,52	73,14
Cl ² =	17,38	18,33
N ² H ⁶ =	8,21	8,61
	<hr/> 100,11	<hr/> 100,08

Nach diesen Resultaten ist das Aequivalenten-Verhältniss, in welchem sich Quecksilber, Chlor und Ammoniak verbunden haben, für

No. I. = 3 : 2 : 4,99 und für

No. II. = 3 : 2,45 : 2,09.

Die Resultate unter I. entsprechen daher genau und die der übrigen Niederschläge der Darstellung A. fast genau einer Verbindung von der Formel:

deren Zusammensetzung im Hundert folgende sein würde:

Hg =	74,47	} entsprechend 8,42 N ² H ⁶
Cl ² =	17,36	
N ² H ⁴ =	3,96	
N ² H ⁶ =	4,21	
	<hr/> 100,00	

Ob man aber die Existenz einer solchen Verbindung in den Körpern der Versuche A. annehmen darf oder dieselben nicht mit grösserem Rechte als innige Gemenge von ungefähr gleichen Atomgewichten der Kane'schen und Mitscherlich'schen Verbindungen betrachten muss, ist schwer zu entscheiden. Für die erstere von beiden Annahmen spricht allerdings die Homogenität und eigenthümlich krystallinische Beschaffenheit der zuletzt betrachteten Körper. Da man aber auf diesen Grund allein nicht allzuviel bauen darf, und in der Zusammensetzung der erwähnten Substanzen sich allerdings noch einige Abweichungen gezeigt haben, so muss man es vorläufig noch dahin gestellt sein lassen, welche Meinung die richtige ist.

Die wandelbare Zusammensetzung des nach der ältern Vorschrift dargestellten weissen Präcipitats, bei welcher statt der ätzenden die kohlensauen Alkalien zur Fällung verwendet werden, beruhet daher grösstentheils auf der Einwirkung der bei der Präcipitation frei werdenden Kohlensäure und ist ausserdem auch noch von der Temperatur der Fällungsflüssigkeiten und dem in letztern be-

findlichen überschüssigen Salmiak abhängig. Das ursprünglich entstehende $\text{HgCl}^2 + \text{HgN}^2\text{H}^1$ wird durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser theilweise in dreifach-basisches Quecksilberchlorid umgesetzt, von welchem ein kleiner Theil, mit dem noch unzersetzten Kane'schen Präparate gemischt, sogleich niederfällt, während der grössere Theil durch Salmiak in die Mitscherlich'sche Verbindung verwandelt wird, welche durch den Einfluss des Salmiaks und der freien Kohlensäure noch aufgelöst bleibt und sich erst nach Abdunstung der Kohlensäure (aber auch nur theilweise und mit etwas Kane'schem Präparate gemengt) ausscheidet.

Nach der vorangegangenen Betrachtung lassen sich die Resultate vorliegender Abhandlung in Folgendem zusammenfassen:

1) Bei Anwendung von kohlensauren Alkalien statt der kaustischen zur Fällung des *Hydrargyrum ammoniati-muriaticum* aus Sublimat-Salmiaklösung kann niemals ein constant zusammengesetztes, also zum Arzneigebrauche geeignetes Präparat erhalten werden.

2) Der nach der älteren Vorschrift bereitete weisse Präcipitat besteht aus einem wandelbaren Gemenge der Verbindungen $\text{HgCl}^2 + \text{HgN}^2\text{H}^1$, $\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6$ und $\text{HgCl}^2 + 3\text{HgO}$, von welchen die erste ursprünglich gebildet wird, während die beiden andern erst aus dieser durch weitere Umsetzung entstehn. Ausserdem kann, besonders bei längerem Auswaschen des Präparates, noch die Verbindung $(\text{HgCl}^2 + \text{HgO}) + (\text{HgN}^2\text{H}^4 + \text{HgO})$ darin enthalten sein.

3) Die gelbliche Farbe des älteren weissen Präcipitats rührt von basischem Quecksilberchlorid, die Schmelzbarkeit desselben von Quecksilberchlorid-Ammoniak her.

4) Beim Fällen in der Kälte und schneller Trennung des Niederschlages von der überstehenden Flüssigkeit kann die Verbindung $\text{HgCl}^2 + \text{HgN}^2\text{H}^1$ fast rein (nur mit einer kleinen Menge $\text{HgCl}^2 + 3\text{HgO}$ gemengt) erhalten werden, während der Niederschlag beim Fällen in der Wärme und bei längerer Berührung mit der darüber stehen-

den Flüssigkeit in einem offenen Gefässe ausser dem mit etwas basischen Quecksilberchlorid verunreinigten Kane-schen Präparat auch stets noch mehr oder weniger von der Mitscherlich'schen Verbindung beigemengt enthält.

5) Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass eine Verbindung von der Formel $(\text{HgCl}^2 + \text{HgN}^2\text{H}^4) + (\text{HgCl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6)$ existirt, welche hauptsächlich bei Fällung von Sublimat-Salmiaklösung durch anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak bei einer Temperatur von $20 - 22^\circ \text{C.}$ entstehen würde und, für den Fall ihrer Existenz, ebenfalls, mit den schon genannten Verbindungen gemengt, im weissen Präcipitat vorkommen kann.

6) Da man bei Anwendung der älteren Vorschrift stets einen weissen Präcipitat von schwankender Zusammensetzung erhält, so sollte dieselbe füglich aus allen Pharmacopöen entfernt und statt derselben die neuere Methode eingeführt werden, nach welcher man den weissen Präcipitat von stets gleicher Zusammensetzung und blendend weisser Farbe durch Fällung einer Sublimatlösung mit Aetzammoniak erhält.

Ueber die chemischen Formeln der Silicate;

von

Dr. Theodor Rieckher,

Apotheker zu Marbach am Neckar, correspond. Mitglied des Vereins.

Die Feststellung der Atomgewichte und damit die Begründung der quantitativen Analyse verdanken wir dem unermüdeten Eifer und der scrupulösen Genauigkeit von Berzelius. — Es sind Jahre vergangen, ohne dass Bedeutendes an diesen einmal festgesetzten Zahlen geändert worden wäre. Erst in neuerer Zeit wurden einige Aenderungen im Atomgewicht des Kohlenstoffs von Liebig und Redtenbacher, Dumas und Hess, Erdmann und Marchand, in dem des Chlors, des Calciums u. s. w. in Anregung gebracht, jedoch ohne bedeutenden Einfluss. — Von grösserer Bedeutung ist aber die Aenderung des