mit Methyläthylketon gefundene Thatsache, dass bei der Condensation von Isatinsäure mit einem den Atomcomplex $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ enthaltenden Körper nicht die Methyl-, sondern die Methylenwasserstoffatome in Reaction treten. Die Annahme, dass in dem Condensationsprodukt der Isatinsäure mit der Acetessigsäure die Chinaldin- β - γ -dicarbonsäure vorliegt, konnte deshalb als bewiesen angesehen werden.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXVI. Ueber colloïdales Quecksilber;

von

A. Lottermoser.

Im Anschluss an die Untersuchungen über colloïdales Silber¹⁾ habe ich versucht, auch Quecksilber in löslichem (coll.) Zustande zu gewinnen. Wie bekannt, wird das colloïdale Silber durch Reduction einer mit überschüssigem Ammoncitrat versetzten Lösung von $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ gewonnen, wobei sich dasselbe als schwarzes, feines Pulver ausscheidet, welches von Wasser mit tiefbrauner Farbe aufgenommen wird. Auf analoge Weise das colloïdale Quecksilber zu erhalten, ist mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, da das Reduktionsmittel auf Quecksilbersalze keine Wirkung hat.

Von der Beobachtung ausgehend, dass Silberlösung nach Zusatz von sehr wenig Eiweiss durch Traubenzucker bei nicht allzu heftigem Erhitzen nicht unter Spiegelbildung, sondern zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, welche das Metall in coll. Zustande enthält, reducirt wird, wendete ich ähnliche Verhältnisse auch auf Quecksilbersalze an, indem ich salpetersaures Quecksilberoxydul in stark verdünnter Lösung mit verdünnter Eiweisslösung versetzte und eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin zutropfte. Das Quecksilber wurde dabei aber immer, wohl sehr fein vertheilt, aber als unlösliches, graues Metall abgeschieden. Sind von Anfang an beide Lösungen (des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Eiweisses) etwas concentrirter, so wird das Eiweiss zuerst coagulirt, die Flocken färben sich aber sehr schnell braun und bekommen endlich eine graue Farbe (vielleicht wirkt da das Eiweiss selbst schon reducirend). Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssigem Ammoncitrat, so löst sich die erst entstandene weisse Fällung wieder auf, es wird aber zugleich etwas Quecksilber reducirt, und dieser graue

¹⁾ E. v. Meyer u. Lottermoser, dies. Journ. [2] 56, 241.

Niederschlag setzt sich langsam ab. Mit der überstehenden Lösung, die ein Doppelsalz enthält, machte ich Reductionsversuche, nachdem sie noch mit wenigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht worden war. Traubenzucker wirkte erst in der Hitze ein, unter Bildung von grauem, unlöslichem Quecksilber, Acetaldehyd schon in der Kälte ebenso, beide haben hingegen keine Wirkung, wenn die Lösung vorher nicht mit Natronlauge versetzt wird, während Ameisensäure in dieser Lösung beim Erhitzen metallisches Quecksilber ausscheidet. Alkalische Hydrochinon- und Pyrogallollösung reduciren kein Quecksilber, ebenso habe ich durch Formaldehyd keine Reduction bewirken können.

Durch die Thatsache, welche auch in der Analyse angewendet wird, dass Zinnchlorür eine stark saure Lösung eines Quecksilbersalzes zu metallischem Quecksilber reducirt, wurde ich darauf geführt, dieses Reductionsmittel auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter möglichster Vermeidung eines starken Ueberschusses freier Säure einwirken zu lassen. Auf diese Weise erhielt ich eine tiefbraune Flüssigkeit, welche das Quecksilber in colloidalem Zustande enthält. Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass diese Flüssigkeit beim längeren Stehen sehr bald sich grau färbt und endlich ein grauweisses Pulver, aus Kalomel und Quecksilber bestehend, absetzt. Dies Verhalten erklärt sich durch die Einwirkung des gebildeten Zinnoxydsalzes, welches einen Theil des Chlors an das Quecksilber, unter Bildung des unlöslichen Quecksilberchlorürs, abgiebt. Es ist dies Verhalten analog dem des colloidalen Silbers gegenüber reducirbaren Metallchloriden (wie von Meyer und ich in einer Abhandlung über coll. Silber näher ausführen werden). Setzte ich aber der reducirten Flüssigkeit etwas Eiweisslösung zu, so wurde diese Einwirkung zwar sehr stark verzögert, aber nicht verhindert. Aus der reducirten Flüssigkeit durch Aussalzen mit Ammoncitrat das Quecksilber in festem und löslichem Zustande zu gewinnen, gelang zwar, doch ist diese Gewinnungsmethode mit Schwierigkeiten verknüpft, da sich hierbei das coll. Quecksilber aus den oben angeführten Gründen leicht in unlösliches verwandelt. Durch weitere, vorsichtig geleitete Versuche, namentlich durch Zusatz von Eiweiss-, Gelatine- oder Gummilösung, hoffe ich jedoch diese Methode der Darstellung gebrauchsfähig zu machen.

Um die Einwirkung des Chlorids zu verhüten, blieb nur der Weg übrig, andere Zinnoxydulsalze anzuwenden. Zuerst führte ich Versuche mit schwefelsaurem Zinnoxydul aus, da dieses Salz im Handel zu haben ist. Die ersten Versuche schienen auf einen Misserfolg zu deuten, da sich beim Eingiessen der salpetersauren

Quecksilberoxydullösung, auch wenn sie sehr stark verdünnt wurde, in die des schwefelsauren Zinnoxyduls immer ein brauner, flockiger Niederschlag abschied, welcher in Wasser vollkommen unlöslich war. Später erkannte ich jedoch, dass ich es hierbei mit einem Analogon des Goldpurpurs des Cassius zu thun hatte, da durch Zusatz von Ammoncitrat der braune, flockige Niederschlag in einen feinen, schwarzen übergeht, welcher mit Wasser die charakteristische tiefbraune Flüssigkeit giebt. Der Vorgang lässt sich folgendermassen erklären: Das colloïdale Quecksilber schlägt sich sofort bei der Reduction auf entstehendem basischen Zinnoxydsalz nieder und wird auf diese Weise unlöslich. Durch Zusatz von Ammoncitrat aber wird dieses Salz gelöst, und das coll. Quecksilber in fester Form abgeschieden. Zur Darstellung des Präparates ist indessen diese Methode nicht zu empfehlen.

Um eine gebrauchsfähige Methode zu erhalten, stellte ich das essigsäure und salpetersäure Zinnoxydul dar und zwar zuerst durch Umsetzung von schwefelsaurem Zinnoxydul mit $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$, resp. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, später durch Lösen von Zinnoxydul in Essig- oder Salpetersäure, das erhalten wird durch Kochen von SnCl_2 mit Na_2CO_3 und wenig Wasser, bis der Niederschlag schwarz geworden ist, und gehörigem Dekantiren, um alles Chlor zu entfernen. Das salpetersäure Salz ist aber dem essigsäuren vorzuziehen, da es beim Verdünnen seiner Lösung nicht so leicht Hydrolyse erfährt, wie das andere.

Zur Darstellung des coll. Quecksilbers verfährt man nun folgendermassen: Die stark verdünnte Lösung des Mercuronitrats wird in die ebenfalls verdünnte Lösung des salpetersauren Zinnoxyduls (wobei beide Lösungen nur so viel freie Säure enthalten dürfen, dass die Ausscheidung basischer Salze vermieden wird) unter Umrühren eingegossen. Es bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit. Das Verhältniss der Reagentien berechnet sich nach $2(\text{HgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}) + \text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, doch muss ein ziemlich bedeutender Ueberschuss an Zinnoxydulnitrat angewendet werden, da sich sonst das coll. Quecksilber leicht verändert. Die Flüssigkeit wird dann mit einer conc. Lösung von Ammoncitrat versetzt, wodurch das coll. Quecksilber ausgesalzen wird. Die braune Farbe der Flüssigkeit geht in Schwarz über und man erkennt einen ganz feinen, schwarzen Niederschlag. Dann wird mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung starker Erwärmung neutralisirt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abgehebert, noch etwas Flüssigkeit durch Absaugen mit einem porösen Thonfilter entfernt und die noch ziemlich dünnflüssige Paste im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so silberglänzende Stücke, welche sich in Wasser

mit tiefbrauner Farbe lösen. Betreffs der technischen Ausarbeitung dieses Verfahrens bin ich zu grossem Danke der chemischen Fabrik „von Heyden“ in Radebeul-Dresden verpflichtet, welche es auch unternommen hat, wegen der etwaigen medicinischen Anwendung des Präparates die Darstellung desselben zum Patente anzumelden. Dem so dargestellten coll. Quecksilber haftet, wie schon aus der Beschreibung der Darstellung zu ersehen ist, noch etwas Zinn an, welches wegzubringen bis jetzt nicht möglich war, ohne die Haltbarkeit des Präparates zu gefährden, doch hoffe ich durch weitere Versuche diese Beimengung auf ein Minimum zu verringern.

Wendet man an Stelle des HgNO_3 das $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ an, so ist der Endeffect der Reaction derselbe, nur dass natürlich mehr Zinnoxidulsalz zur Reduction nöthig ist. Auch Mcuri-acetat kann angewendet werden, während Mecuroacetat zu verwenden nicht denkbar ist, da 1 Theil erst in 133 Theilen Wassers von 12° löslich ist.

Lässt man auf HgCl_2 das SnCl_2 einwirken, so tritt in nicht stark verdünnter Lösung erst Reduction zu HgCl und Ausscheidung desselben und dann erst weitere Reduction ein. Bei stark verdünnten Lösungen tritt erst eine hellbraune Trübung, welche aber sofort dunkelbraun wird, auf.

Zum Schlusse möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass ich durch Einwirkung der Halogene die coll. Quecksilberhalogene erhalten habe (ganz analog der Gewinnung des coll. Halogensilbers aus coll. Silberlösung). Dabei lässt sich der Uebergang von der Oxydulstufe des Quecksilbers zur Oxydstufe sehr schön beobachten. Lässt man z. B. Chlorwasser nach und nach auf eine coll. Quecksilberlösung wirken, so tritt zuerst ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit milchweiss geworden ist, sie enthält Quecksilberchlorür in coll. Zustande. Setzt man dann mehr Chlorwasser zu, so erhält man schliesslich die farblose Lösung von Quecksilberchlorid. Ebenso wirkt Bromwasser. Bei der Einwirkung von Jodlösung ist dieser Uebergang nicht zu beobachten, man kann nur den Endpunkt der vollkommenen Ueberführung in Quecksilberjodid feststellen. Man erhält eine tiefrothe Flüssigkeit, die aber äusserst schnell alles Jodid absetzt.

Uebrigens wird auch die Bildung von coll. Quecksilberchlorür beim Vermischen von coll. Quecksilberlösung mit der verdünnten Lösung von Sublimat beobachtet.

Ich gedenke, obige Untersuchung noch zu ergänzen und auf andere Metalle auszudehnen.

Dresden, im Juni 1898.