Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über Quecksilberoxychloride.

Von K. Thümmel-Breslau.

Nachdem ich in einer früheren Arbeit die Bildung von Quecksilberoxychloriden und -Bromiden hauptsächlich durch Einwirkung von Alkalicarbonat und -Bicarbonat auf Quecksilberchlorid kennen zu lernen suchte,¹ lag es nahe, denselben Gegenstand in anderer Richtung, die Bildung der Oxychloride durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Quecksilberchlorid, zu verfolgen, wie dies bereits früher von Roucher gesehen ist.²

Durch verschiedenartiges Behandeln von rotem, auf trockenem Wege dargestelltem (im Gegensatz zu gelbem, durch Fällung erhaltenem) Quecksilberoxyd mit wässriger Quecksilberchloridlösung stellte Roucher folgende Oxychloride dar:

1. halbbasisches Oxychlorid = $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}_2$,³
2. zweibasisches Oxychlorid = $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$,
3. vierbasisches Oxychlorid = $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$,
4. fünfbasisches Oxychlorid = $5\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$,
5. sechsbasisches Oxychlorid = $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$,
6. sechsbasisches Oxychloridhydrat = $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Roucher hebt hervor, daß die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd beobachtet werden, abhängig sind von der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der mechanischen Wirkung (Reibung); allein da hierbei noch eine chemische Wirkung im Spiele ist, so gewinnen wir über die Bildung der Oxychloride auf diesem Wege einen Überblick, gleichsam eine Erklärung der farbenreichen Erscheinungen, wenn wir zunächst die Eigenschaften des Quecksilbertrioxychlorids (= $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$) betrachten.

Ich habe bereits früher (Archiv, p. 928 u. a. St.) hervorgehoben, daß Di- und Tetraoxychloride durch Zersetzung von Trioxychlorid entstehen, die Bildung der beiden erstgenannten nach der des Trioxy-

¹ Archiv d. Pharm. 23. Bd., 1885, p. 918 (in Citaten: Archiv, p. . .).

² Journ. f. prakt. Chemie 49. Bd., 1850, p. 363 (in Citaten: Journ., p. . .).

³ Comptes Rendus XIX., 1844, p. 773.

chlorids stattfindet. Es wurde bemerkt, daß sich diese Erscheinung mit voller Sicherheit durch Farbe und Krystallform der verschiedenen Oxychloride erkennen und verfolgen lasse. Bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Alkalibicarbonate entsteht zunächst gelbes Trioxychlorid, dann je nachdem rotes Dioxychlorid oder braunrotes Tetraoxychlorid. Bei der Einwirkung von rotem oder gelbem Quecksilberoxyd auf Chloridlösung haben die resultierenden Tri- und Tetraoxychloride ebenfalls gelbe und braunrote Farbe, dagegen entsteht hier niemals rotes, sondern schwarzes (Thaulow's) Dioxychlorid (Archiv, p. 922), das beim Reiben eine dunkle rotbraune Farbe annimmt.

Das aus rotem Quecksilberoxyd dargestellte Trioxychlorid ist dem aus gelbem (gefälltem) Oxyd erhaltenen (Archiv, p. 921) fast gleich, insofern als es nur eine etwas mehr rötlich-gelbe Farbe und derbere Struktur besitzt, während das zweite rein gelb aussieht und in mikroskopisch kleineren Krystallen auftritt. Beide aber sind gleich lichtempfindlich, werden trocken erhitzt schwarz und durch kochendes Wasser in schwarzes Di- und braunes krystallinisches Tetraoxychlorid zerlegt. Die gleiche Zersetzung erfolgt durch Reiben und Druck. Alle übrigen Oxychloride sind nicht in dieser Weise zersetzbar.

Roucher faßt als Resultat seiner Untersuchungen zusammen (Journal p. 376):

1. gelbes Quecksilberoxyd werde durch Quecksilberchloridlösung — gleichviel ob wässerig oder alkoholisch — in Trioxychlorid übergeführt,
2. rotes Oxyd gebe bei überschüssigem Chlorid in alkoholischer Lösung in der Kälte und in der Wärme schwarzes Dioxychlorid, dagegen solle bei überschüssigem Oxyd das sechsfach basische Hydrat $= 6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entstehen und
3. bilde sich vierfach basisches Oxychlorid $= 4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ beim Zusammenreiben von rotem Oxyd mit Chloridlösung.

Ich denke durch die nachfolgenden Versuche zu zeigen, daß die Einwirkung der beiden Substanzen unter den bezeichneten Bedingungen in vielen Fällen insofern eine andere ist, als die sich bildenden Produkte von den Angaben Roucher's abweichen. Ferner ist bei der Darstellung der Präparate außer auf Temperatur und Reibung auf die Gewichtsverhältnisse von Oxyd und Chlorid Rücksicht zu nehmen, ein Punkt, dem Roucher nicht genügend Rechnung getragen.

Wird Quecksilberoxyd mit wässriger Quecksilberchloridlösung¹ (etwa der 2- bis 5fachen Menge) kräftig und anhaltend zusammengeschüttelt, so treten bekanntlich folgende Erscheinungen ein: Zunächst nimmt das Oxyd eine lockere Beschaffenheit an, wird schmutzig braungelb, dann grün und schließlich schwarz oder schwarzbraun, je nach der Menge des Chlorids. Bei denselben Gewichtsverhältnissen von Oxyd und Chlorid ist es jedoch nicht gleich, ob man das Schütteln energisch fortsetzt oder ob man nur von Zeit zu Zeit, in Pausen, also überhaupt nur mäßig schüttelt. Genug, es ist die Reibung auf die Bildung der verschiedenen Oxychloride von wesentlichem Einfluß. War die Chloridlösung im Überschufs vorhanden, oder wurde derselben durch längere Einwirkung des Quecksilberoxyds nicht alles Quecksilber entzogen, so hält sie mehr oder minder Oxyd gelöst (vergl. Archiv S. 921).

Nimmt man auf 3 Mol. Oxyd 1 bis 2 Mol. Chlorid, schüttelt das Gemisch nur von Zeit zu Zeit mäßig (zu Anfang öfter als später), nur gerade so viel, daß ein Zusammenballen des Bodensatzes und dadurch ein Einschlufs von unzersetztem Oxyd vermieden werde, so erhält man ein mehr oder weniger dunkelgrün gefärbtes, krystallinisches Oxychlorid.

Wird dagegen die zuletzt angegebene Menge Chlorid dem Oxyd nur allmählich zugegeben, anfangs etwa auf 100 Teile Oxyd 3 Teile Chlorid, dann in Zwischenräumen von 1 bis 2 Tagen mit dem Zusatz von 1 bis 2 Teilen Chlorid fortgefahren, so resultiert bei vorsichtigem, wie vorher angegebenem Schütteln ein rötlich-gelbes, krystallinisches Oxychlorid, das unter dem Mikroskop als gelbe, abgestumpfte Nadeln oder Säulen erscheint. Hier und da sind wohl einzelne wenige schwarze Krystalle von Dioxychlorid zwischengelagert. Dies zuletzt erhaltene rötlich-gelbe Oxychlorid ist Trioxychlorid = $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, die Analyse von zwei verschiedenen Präparaten ergab:

$$\begin{array}{rcl} 1,5214 \text{ Substanz} & = & 1,5180 \text{ HgS, } 0,4666 \text{ AgCl,} \\ 1,3939 \quad \text{,,} & = & 1,3999 \text{ HgS, } 0,4591 \text{ AgCl.} \end{array}$$

Dagegen ist jenes dunkelgrüne Oxychlorid, das durch einmaligen Zusatz von 1 bis 2 Mol. Chlorid zu 3 Mol. Oxyd sich bildete, keine einheitliche Verbindung, sondern, wie uns das Mikroskop zeigt, ein Gemisch von gelbem Trioxychlorid mit schwarzem Dioxychlorid.

¹ Weiterhin ist, wenn nicht besonders bemerkt, das auf trockenem Wege dargestellte, geschlemmte Oxyd und konzentrierte wässrige Chloridlösung gemeint.

Ogleich die Molekularverhältnisse von Oxyd und Chlorid bei der Darstellung des gelben Trioxychlorids so standen, daß sich Dioxychlorid bilden konnte, so geschah dies nicht, oder nur in unerheblicher Weise, weil dem entstehenden Trioxychlorid Zeit gelassen wurde, krystallinisch zu werden, und es dann die Eigenschaft besitzt, nur unter Umständen Chlorid (s. w. u.) aufzunehmen. Dagegen geschah letzteres, d. h. die Bildung von Dioxychlorid, weil Chlorid genügend vorhanden war, um das entstandene, noch nicht krystallinische Trioxychlorid in schwarzes Dioxychlorid überzuführen. Die grüne Farbe des Präparats war eine Mischfarbe aus Schwarz und Gelb. Daß die Bildung von Trioxychlorid derjenigen der übrigen Oxychloride vorangeht, hier wie beim Fällen, sehen wir bei einem späteren Versuch noch deutlicher.

Das bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Quecksilberoxyd entstehende Trioxychlorid wird, so lange es noch nicht krystallinisch geworden, je nachdem Chlorid oder Oxyd überschüssig ist, entweder durch das gleich einer Säure wirkende HgCl_2 in Dioxychlorid,

oder durch das gleich einer Base auftretende HgO in Tetraoxychlorid,

übergeführt.

In einem grünen Oxychlorid, dem Gemisch von Tri- und Dioxychlorid, sieht das bewaffnete Auge neben den gelben Nadeln des Trioxychlorids und den schwarzen Tafeln des Dioxychlorids mehrfach Drusen oder einzelne Krystalle, die grün oder grüngelb sind, weil bei der Bildung derselben Zersetzung des Trioxychlorids und Krystallisation neben- und durcheinander liefen.

Bekanntlich entzieht Quecksilberoxyd einer Quecksilberchloridlösung das Quecksilber quantitativ, einer wässerigen rascher als einer alkoholischen. Untersucht man die Lösung nach einiger Zeit, so findet man nur noch eine Spur Chlor in derselben. Die Einwirkung ist besonders lebhaft, wenn frisch gefälltes gelbes Oxyd in Anwendung kommt (Archiv S. 919 u. f.), bei rotem, geschlemmtem Oxyd ist sie eine langsamere. Man sollte meinen, daß die mehr oder weniger feine Verteilung des Quecksilberoxyds die Ursache dieser Erscheinung sei. Allein dies ist wohl allein nicht zutreffend. Denn nimmt man ganz besonders sorgfältig geschlemmtes rotes Oxyd, so ist die Wechselwirkung bei diesem eine weniger rasche, als wenn dasselbe Präparat von geringerer

Feinheit genommen war. Wahrscheinlich spielt hierbei die mehr oder minder starke Reibung der Partikelchen eine Rolle.

Wenn man Quecksilberoxychloride auf dem eingeschlagenen Wege darzustellen versucht, so liegt die Möglichkeit vor, daß einzelne Teile des Oxyds unzersetzt geblieben und sich dem Präparat beigemischt haben. Bei weniger Übung übersieht man unzersetztes Oxyd unter dem Mikroskop. Um zu untersuchen, ob sämtliches Oxyd zersetzt sei, ist es daher ratsam, die dargestellten Oxychloride außerdem mit Oxalsäurelösung zu behandeln, wodurch sie sämtlich in weißes Oxalat übergeführt werden, während unzersetztes rotes Oxyd sich auf dem Boden des Reagenzglases absetzt.

Übergießt man Quecksilberoxyd mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung (etwa in dem molekularen Verhältnis von $15 \text{ HgO} : 1 \text{ HgCl}_2$), am besten in einem schmalen, cylindrischen Gefäß, schüttelt gleich danach durch einige kräftige Schläge zur Verteilung des schweren Pulvers um und läßt dann das Ganze ruhig ohne jede weitere Bewegung im zerstreuten Lichte stehen, so beobachtet man im Verlauf einiger Wochen und Monate folgende Erscheinungen: Auf der Oberfläche des Oxyds lagert eine dünne gelbe Schicht von krystallisiertem Trioxychlorid,¹ nach diesem folgt schichtenweise schwarzes Dioxychlorid und ebenfalls krystallisiertes braunes Tetraoxychlorid, das, je weiter nach unten, sich in prächtig glänzenden Blättern abgelagert hat, die nach dem Trocknen käuflichem Jod nicht unähnlich sind.² Unter dem Mikroskop sieht man die braunen Tafeln des Tetraoxychlorids hier und dort mit einzelnen schwarzen Krystallen von Dioxychlorid gemischt. Roucher hat das zu unterst liegende braune Oxychlorid untersucht (dasselbe läßt sich wegen seiner kompakten Beschaffenheit ganz leidlich von dem unteren Oxyd und dem überlagerten Oxychlorid trennen) und gefunden, daß es fünffach basisches Oxychlorid = $5 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ sei, doch ist derselbe nicht sicher, ob das untersuchte Oxychlorid nicht ein Gemisch von $6 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (s. w. u.) und von $4 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ wäre. Die Analyse eines in der angegebenen Weise dargestellten Präparats (die Chlorid-

¹ Diese Wahrnehmung ist Roucher (Journ. f. prakt. Chemie p. 371) entgangen, derselbe spricht bei dem betreffenden Versuch von einer „oberen Oxydschicht“. Roucher kennt überhaupt kein Trioxychlorid durch Zersetzen von HgCl_2 in wässriger Lösung mit rotem HgO (s. o.).

² Roucher beobachtete unter diesem Oxychlorid noch eine „vierte, hellgelbe Schicht“, die ich nicht bemerkt habe.

lösung hatte 6 Monate über dem Oxyd gestanden) ergab aus 1,0280 Substanz 1,0503 HgS, 0,2444 AgCl und bei der Wiederholung aus 0,9948 Substanz 1,0163 HgS, 0,2349 AgCl. Mithin war das Präparat ein chlorarmes Tetraoxychlorid = $4,3 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, wie man es ebenfalls krystallisiert aus Quecksilbermonoxychlorid-Alkalibicarbonatlösungen durch Erhitzen erhält (vergl. Archiv p. 936). Das untersuchte Präparat ging übrigens mit Oxalsäure behandelt ganz in weißes Oxalat über.

Gießt man die erschöpfte Quecksilberchloridlösung von dem vorher erhaltenen Präparat ab und ersetzt die Lösung durch eine neue Menge konzentrierter Chloridlösung, so beginnt die Bildung der Oxychloride in derselben Reihenfolge nach unten weiter. Zunächst entsteht unter dem chlorarmen Tetraoxychlorid eine dünne Lage gelbes Trioxychlorid, dann erscheinen meist nur vereinzelte Krystalle von schwarzem Dioxychlorid, weil die Zufuhr der Chloridlösung durch die überlagernde Oxychloridschicht eine mäßige ist, weshalb sich denn auch jetzt hauptsächlich nur Tetraoxychlorid unter dem gelben Trioxychlorid bildet.

Wird derselbe Versuch statt mit konzentrierter mit verdünnter Quecksilberchloridlösung (1:100) eingeleitet, so bildet sich größtenteils nur gelbes Trioxychlorid, das von einzelnen großen Krystallen des schwarzen Dioxychlorids durchsetzt ist.

Diese beiden Versuche werden in ihren Erscheinungen vielleicht am besten das vorher über die Bildung der Oxychloride Gesagte belegen.

Schwarzes Dioxychlorid bildet sich sowohl durch Zerfall von Trioxychlorid an sich, als auch durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Trioxychlorid¹ im Entstehungsmoment.

Roucher gibt an, daß man zur Darstellung von $2 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ etwa gleiche Gewichtsteile Oxyd und Chlorid (in Lösung) zusammenbringen solle (Journal p. 364). Abgesehen davon, daß man bei diesem Verhältnis ohne zeitweise lebhaftes Schütteln stets kleine Mengen Trioxychlorid beigemischt erhält, geht die Bildung auch bei Anwendung von weniger Chlorid glatt vor sich — allerdings muß anhaltend geschüttelt werden. Präparate aus 100 Teilen Oxyd mit 75 Teilen, ja selbst mit nur 65 Teilen Chlorid in der bezeichneten Weise dargestellt, bestanden

¹ Aus gefällttem, gelbem Oxyd dargestelltes Trioxychlorid geht durch Maceration mit Chloridlösung allmählich in Dioxychlorid über (s. w. u.).

nur aus schwarzem Dioxychlorid und gingen mit Oxalsäure behandelt ganz in weißes Mercurioxalat über (1,3462 Substanz gaben 1,3327 HgS und 0,5405 AgCl, ebenso 1,0654 eines anderen Präparats 1,0548 HgS und 0,4288 AgCl).

Das hiernach dargestellte Dioxychlorid ist dem Thaulow'schen Präparat (Journal p. 364 und Archiv p. 922), welches durch Erhitzen von Oxyd mit Chloridlösung dargestellt wird, völlig gleich. Alkoholische Quecksilberchloridlösungen geben mit Quecksilberoxyd, wie bereits Roucher bemerkt (Journal p. 374), stets mehr oder weniger schwarzes Dioxychlorid, ganz gleich, ob die Komponenten in der Kälte oder in der Wärme zusammentreffen. Dasselbe Verhalten zeigt krystallisiertes gelbes Trioxychlorid, wenn auch erheblich langsamer.

Zur Darstellung von vierbasischem chlorquecksilbersauren Quecksilberoxyd ($4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$) läßt Roucher (Journal p. 368) 10 Teile Oxyd mit 60 bis 80 Teilen Quecksilberchloridlösung (3,8 bis 5,0 Teilen HgCl_2) eine Stunde hindurch schütteln und darauf 24 Stunden stehen, worauf sich „das Oxyd in eine hellbraune Krystallmasse verwandelt hat“. Der in der angegebenen Weise mehrmals wiederholte Versuch gab nach dem Schütteln ein Gemisch aus schwarzem Dioxychlorid mit gelbem Trioxychlorid und unzersetztem Oxyd, bei recht kräftigem Schütteln und 5 Teilen HgCl_2 mehr Dioxychlorid. Durch 24 stündiges Stehen, also bei weiterer Einwirkung des unzersetzt gebliebenen Oxyds auf die verdünnter gewordene Chloridlösung, bildeten sich dann allerdings zahlreiche Krystallblättchen von braunem Tetraoxychlorid ($4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$). Dafs neben diesem noch chlorreichere Oxychloride sich bilden konnten, liegt nicht sowohl an den vorgeschriebenen Gewichtsverhältnissen von Oxyd zu Chlorid, als auch an der mangelhaften Zersetzung des Trioxychlorids, dessen Krystallisation durch Schütteln nicht verhindert war. 10 Teile Oxyd erfordern zur Bildung von Tetraoxychlorid 3,1 Teil Chlorid, mithin weniger HgCl_2 , wie Roucher angibt, und dieser Überschufs von HgCl_2 bewirkt das Entstehen von Dioxychlorid.

Auch durch Zusammenreiben von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchloridlösung im Mörtel, und zwar unter öfterer Erneuerung der letzteren, läßt Roucher (Journal p. 369) Tetraoxychlorid darstellen. Ein auf diese Weise bereitetes Präparat besafs allerdings die angegebenen äufseren Eigenschaften, war schwarz, glanzlos (nach dem Trocknen war die Farbe braunschwarz), allein mit bewaffnetem Auge sah man, dafs es kein einheitlicher Körper war, sondern ein Gemisch von schwarzem Di-

und braunem Tetraoxychlorid, und je lebhafter die Agitation und je öfter die Erneuerung der Chloridlösung bewirkt wurde, je dunkler, dioxydhaltiger wurde das Gemisch. Der weitere Versuch mit den dargestellten Präparaten, sowohl feuchten, wie trockenen, sie durch Mischen mit Quecksilberoxyd in „braune Blättchen zu verwandeln“ (das wäre Tetraoxychlorid), gelang im Gegensatz zu Roucher's Angabe nicht. Hat aber Roucher nach der bezeichneten Darstellungsweise Tetraoxychlorid vor sich gehabt, so ist durch den Gegenversuch der Beweis zu führen, daß Tetraoxychlorid, in irgend welcher Modifikation mit Quecksilberoxyd und Wasser angraben, sich zu braunen Blättchen verbindet. Derartige Versuche sowohl mit braunem als auch schwarzem Tetraoxychlorid (Archiv, p. 956, 957) fallen jedoch alle negativ aus. Ebenso geschieht die Zersetzung durch Quecksilberoxyd nicht bei schwarzem Dioxychlorid, auf das auch Alkalibicarbonate wirkungslos sind, ja selbst das leichter zerlegbare krystallinische Trioxychlorid aus gelbem Oxyd dargestellt, gibt mit Oxyd in der Kälte behandelt kein Tetraoxychlorid.

Die Untersuchung des durch Zusammenreiben von Quecksilberoxyd mit -Chloridlösung unter 14maligem Erneuern der letzteren erhaltenen Präparats zeigte (1,3095 Substanz, 1,3181 HgS, 0,4192 AgCl), daß es ein durch Reiben zersetztes Trioxychlorid war, zersetzt in Di- und Tetraoxychlorid, $(3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2)_2 = 2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 + 4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$.

Ein oxydfreies Tetraoxychlorid aus Oxyd und Chlorid darzustellen, ist mehrfach vergeblich versucht worden, stets bleibt, will man die Bildung von anderen chlorreicheren Oxychloriden umgehen, etwas Oxyd beigemischt. Äußerlich scheinen Präparate, die man durch mäßiges Schütteln von 100 Teilen Oxyd mit 19 bis 26 Teilen Chlorid bis zur schmutziggelben Färbung des Oxyds, dann durch langsames Drehen des Gefäßes um seine Längsaxe (diese Manipulation ist öfter bis zu zwei Stunden hindurch ununterbrochen versucht worden) erhält, ganz aus den schön glänzenden, braunroten Blättchen (sechseckige braungelbe Tafeln, Zwillinge) zu bestehen; allein das Mikroskop wie das Behandeln mit Oxalsäure zeigen, daß immer noch mehrere Oxydteilchen unzersetzt geblieben waren.

Mußten wir nach dem bisherigen Gange der Untersuchung erkennen, daß die Angaben Roucher's bei Darstellung und Bildung der besprochenen drei Oxychloride aus rotem Oxyd und Chloridlösung nicht überall den Thatsachen entsprachen, so bedürfen die Angaben des genannten Autors bezüglich des „sechsbasischen chlorquecksilbersauren

Quecksilberoxyds“, $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, und des Hydrats, $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $5\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot \text{HgCl}_2$,¹ noch der besonderen Prüfung insofern schon, als auf nassem Wege analoge Verbindungen nicht darstellbar sind und wir Quecksilberhydroxyde nicht kennen.

Unter genauer Befolgung der Roucher'schen Angaben zur Darstellung von $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind zahlreiche Präparate eines (zeisig-) grünen Oxychlorids gemacht und untersucht, deren Zusammensetzung, wie ich gleich vorausschicken will, nicht mit dem übereinstimmen, was Roucher darüber angibt. Von einem Präparat, das trocken zeisigrün gefärbt war und unter dem Mikroskop ähnliche Gebilde, wie sie Roucher beschreibt, zeigte, ergab die Analyse die Zusammensetzung $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (1,4570 Substanz = 1,5157 HgS, 0,2694 AgCl). Das Präparat enthielt jedoch unzersetztes Oxyd, welches sich beim Behandeln mit Oxalsäure absetzte. Schon unter 100° wurde es wie Trioxychlorid schwarz und gab auf 135° weiter erhitzt kein Wasser ab, wie dies überhaupt bei keinem der bei 30° getrockneten Oxychloride geschehen ist. Ein zweites Präparat von zeisig- bis olivengrüner Farbe erwies sich als $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (1,8385 Substanz = 1,8554 HgS, 0,5604 AgCl) und ging ganz in weißes Mercurioxalat beim Behandeln mit Oxalsäure über. Bei diesem und auch bei dem vorigen Oxychlorid waren mit Hilfe des Mikroskops die gelben Krystalle des Trioxychlorids neben schwarzem Di- (die Mischung beider erzeugt die grüne Farbe) und braunem Tetraoxychlorid erkennbar. Wieder ein anderes Präparat (es sind nur die scheinbar am besten gelungenen untersucht) war $3,4 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (1,1656 Substanz gaben 1,1871 HgS, 0,3267 AgCl).²

Nach den gemachten Erfahrungen müssen wir Roucher's sechsbasisches chlorquecksilbersaures Oxyhydrat, $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als eine

¹ Roucher (Journal p. 380) sieht H_2O an HgCl_2 gebunden an.

² Die Analysen wurden in der Weise kontrolliert, daß die Substanz in überschüssigem Kaliumjodid gelöst, die Lösung mit Lakmus gefärbt und das Alkali mit Normalsalzsäure gemessen wurde nach der Gleichung:

Nach den gemachten Erfahrungen gibt die Methode bis auf 1 bis 1,5 Proz. zuverlässige Resultate. Über das Verhalten von Quecksilberoxyd gegen Alkalihalogenide vergl. noch Archiv p. 961. Der Verlauf der angegebenen Reaktion ist allerdings thatsächlich ein anderer, zur Auflösung des HgO sind 4 KJ erforderlich, doch werden für die titrimetrische Berechnung nur 2 KOH erfordert. Worauf sich die Reaktion stützt, bleibt zu untersuchen.

nicht bestehende Verbindung betrachten. Es liegt die Vermutung nahe, daß das unter dieser Bezeichnung bekannte zeisiggrüne Präparat gelbes Trioxychlorid mit einer kleinen Menge schwarzen Dioxychlorids gewesen ist, wie Roucher dies aus gefällttem, gelbem Oxyd durch Erhitzen mit Chlorid erhielt (vergl. Journ. p. 372 unten).

Ebenso fielen auch die Versuche negativ aus, sechsfach basisches chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, Roucher nachzuarbeiten, über dessen Darstellung letzterer etwas ungenaue Angaben macht; man ist nach seinem mikroskopischen Befund sogar zu schliessen berechtigt, es seien Gemische von gelbem Tri-, braunem Tetra- und schwarzem Dioxychlorid mit Oxyd gewesen (vergl. Journ. p. 366).

Die Versuche, um $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ zu erhalten, wurden in folgender Weise angestellt: 50 Teile Quecksilberoxyd wurden mit 120 Teilen konzentrierter Quecksilberchloridlösung so lange, aber mäßig, geschüttelt, bis das Oxyd anfang eine gelbbraune Farbe anzunehmen und die überstehende Lösung nur wenig quecksilberhaltig war. Nachdem die letztere abgegossen und durch 60 Teile einer neuen Lösung ersetzt worden, wurde noch kurze Zeit geschüttelt und dann das Ganze der Ruhe überlassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein rotbraunes, krystallinisches Oxychlorid gebildet. Nachdem die Lösung noch einige Male erneuert worden, konnte eine wesentliche Veränderung nicht bemerkt werden. Die Analyse ergab $7\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (1,9784 Substanz gaben 2,0595 HgS, 0,3114 AgCl). Oxalsäure hinterließ eine kleine Menge rotes Oxyd, das auch unter dem Mikroskop bei sorgfältiger Beobachtung erkannt wurde.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurden 50 Teile Oxyd mit 160 Teilen Chloridlösung übergossen, jetzt aber statt des vorigen Schüttelns das Gefäß während zwei Stunden langsam und gleichmäßig um seine Längsaxe gedreht, wobei das Oxyd voluminöser geworden und eine bräunlich-gelbe Farbe angenommen hatte. Darauf blieb das Ganze 24 Stunden stehen, wonach eine wesentliche Veränderung nicht zu erkennen war. Das Mikroskop zeigte, daß Drusen und einzelne Krystalle von den drei oft erwähnten Oxychloriden neben unverändertem Oxyd lagen. Die Flüssigkeit wurde durch eine neue (160 g) Lösung ersetzt und nachdem dann die Bewegung in der letzten Weise wieder fortgesetzt war, ging die Masse sehr rasch in rotbraune, glänzende Blättchen über — eine eigenartige Erscheinung, die an eine analoge, bereits früher beobachtete erinnert, bei der gefälltes Trioxychlorid in Tetraoxychlorid rasch überging (Archiv p. 927). Der Versuch wurde

mit demselben Erfolg wiederholt. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß auch dies Präparat wie das vorige oxydhaltiges Tetraoxychlorid, $7,1 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, war (0,9975 Substanz gab $1,0388 \text{ HgS}$, $0,1575 \text{ AgCl}$).

Beim dritten Versuch wurden 20 Teile Oxyd mit 52 Teilen konzentrierter Chloridlösung (Molekularverhältnis 8:1) etwa 5 Minuten anhaltend geschüttelt, dann wurde in der Folge das Schütteln nur von Zeit zu Zeit unternommen, um ein Zusammenhaften von Oxydoxychloridteilchen zu verhindern. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen und durch 50 Teile neue Lösung ersetzt und wieder geschüttelt. Jetzt wurde der Bodensatz dunkelgrün. Bei Wiederholung des Versuches, wobei die Erneuerung der Chloridlösung innerhalb der nächsten 24 Stunden mit je 25 Teilen dreimal geschah, wurde das Oxychlorid beim Schütteln fast schwarz. Trotzdem das vorige dunkelgrüne Präparat sich als $4,1 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ erwies (1,1421 Substanz gaben $1,1827 \text{ HgS}$, $0,2630 \text{ AgCl}$), zeigte das Mikroskop und Oxalsäure, daß es nur ein Gemisch war von mehreren Oxychloriden mit Oxyd.

Roucher gesteht bezüglich der Darstellung des $6 \text{ HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, „daß es schwierig sei, genau die seltenen Umstände zu charakterisieren, unter denen man bestimmte Produkte erhält“, — und füge ich dem hinzu, daß es mir nicht gelungen ist, ein einheitliches Produkt von der angegebenen Zusammensetzung darzustellen.¹

Weiter aber ersehen wir aus den vorher angegebenen Darstellungsweisen, daß, wie eingangs bemerkt, die Bildung der verschiedenen Oxychloride nicht nur von der beim Schütteln stattfindenden Reibung, sondern auch von den Gewichtsverhältnissen, in welchen Oxyd und Chlorid zu einander standen, abhängt. Man muß daher nicht, wie Roucher es oft vorschreibt, unbestimmte, sondern bestimmte Mengen von Chlorid dem Oxyd zugeben, um bestimmte einheitliche Verbindungen zu erzielen.

Es erübrigt noch die Betrachtung von Roucher's halbbasischem chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd,² $\text{HgO} \cdot 2 \text{ HgCl}_2$, das ich analog den übrigen Oxychloriden Quecksilberoxydichlorid nennen werde. Roucher stellte dasselbe dar durch Behandeln einer Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd in der Wärme, läßt nach Trennung vom schwarzen Dioxychlorid die Lösung stehen, aus der bei 60° ein Gemisch

¹ Ebensowenig besteht ein Quecksilberchlorosulfid = $6 \text{ HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ (vergl. Goerki, Dissertation. Breslau 1888).

² Comptes Rendus XIX, 1844, p. 773, und Journ. f. prakt. Chemie 1850, p. 363.

von Oxychloriden, bei 40 bis 50° sich Quecksilberchlorid mit -Oxydichlorid krystallinisch abscheiden. Das letztere soll dann durch Behandeln mit absolutem Alkohol von Quecksilberchlorid befreit werden.

Die angegebene Darstellungsweise ist jedoch nach den angestellten Versuchen eine wenig lohnende, die Ausbeute eine verhältnismäßig sehr geringe und das Präparat selbst ein mangelhaftes insofern, als es noch andere Oxychloride beigemischt enthält. Alkohol darf aber überhaupt nicht angewendet werden, weil dieser eine Zersetzung hervorbringt unter Abscheiden von rotem Dioxychlorid. Diese letzte Eigenschaft scheint Roucher später (Journ. p. 364) bekannt zu sein.

Bei früheren Versuchen über das Verhalten von Quecksilberoxyd zu Quecksilberchlorid habe ich die Darstellungsweise eines schwach gelblichen Oxychlorids (Archiv p. 923) angeführt, dessen Zusammensetzung ich damals = $\text{HgO} \cdot 1,7 \text{HgCl}_2$ angab. Meine Angabe fußte, wie sich jetzt herausgestellt, auf einem Irrtum in der Rechnung. Denn wenn 1,7664 Substanz 1,6272 HgS und 1,2696 AgCl gaben, so war die Zusammensetzung des Präparats = $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2$. Die früheren Versuche zur Darstellung dieses Oxydichlorids habe ich öfter wiederholt und gefunden, daß, wenn man auf 1 Teil gelbes oder rotes Oxyd 10 Teile Chlorid und etwa 60 Teile Wasser nimmt, im Wasserbade so lange unter Umrühren erwärmt, bis sich kein hellgelbes Pulver mehr abscheidet, letzteres fast reines Oxydichlorid ist. Man gießt die heiße Flüssigkeit ab, wäscht den Bodensatz in der Schale einige Male mit Wasser ab, bringt aufs Filter und trocknet. Das trockene Pulver wird dann noch, um die letzten Reste Chlorid zu entfernen, mit alkohol- und wasserfreiem Äther kalt behandelt, auf ein Filter gespült, mit Äther nachgewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab von zwei getrennt dargestellten Präparaten (a. 1,2119 Substanz = 1,1145 HgS, 0,8875 AgCl; b. 1,5977 Substanz = 1,4712 HgS, 1,1685 AgCl) die Zusammensetzung $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2$. Präparat a. nicht mit Äther behandelt war aus $\text{HgO} \cdot 2,8 \text{HgCl}_2$ zusammengesetzt (1,2173 Substanz = 1,1154 HgS, 1,0061 AgCl), mithin chloridhaltig.

Die Bildung von Quecksilberoxydichlorid läßt sich ferner beobachten, wenn man Quecksilberoxyd in einen langen Cylinder bringt, es mit etwas Wasser durchtränkt und nun mit konzentrierter Chloridlösung vorsichtig übergießt. Nach einiger Zeit lagern oben auf weiße Oktaëder des Oxydichlorids, und unter diesem liegt schwarzes Dioxychlorid u. s. w.

Quecksilberoxydichlorid erscheint als blaßgelbes, feines Pulver, das sich mit Wasser erwärmt oder mit kaltem Alkohol behandelt in rotes Dioxychlorid zersetzt, beim Erhitzen scheidet sich gleichzeitig schwarzes Dioxychlorid ab. Unter dem Mikroskop besteht das Oxydichlorid aus farblosen, polyedrischen Krystallen von nicht genau gleicher Form, die jedoch nach Untersuchung bei monochromem Licht demselben Krystallsystem angehören.¹ Auf Zusatz von Lauge gibt Oxydichlorid rotes Oxyd.

Das Verhalten des gelben, gefällten Quecksilberoxyds gegen wässrige Chloridlösung beim Erhitzen der beiden Substanzen ist dem des roten Oxyds gleich. Sind die Molekularverhältnisse von $\text{HgO}:\text{HgCl}_2 = 2:1$ oder mehr, so bildet sich in beiden Fällen Thaulow's schwarzes Dioxychlorid, ist mehr Oxyd vorhanden, so entsteht anfänglich ein Gemisch von Tri- und Dioxychlorid, das Roucher (Journal p. 372) als „zeisiggrünes Pulver“ $= 3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ erhielt.

Abweichend verhalten sich dagegen rotes und gelbes Oxyd gegen wässrige Chloridlösung in der Kälte. Über das Verhalten des roten Oxyds s. o.

Wird frisch gefälltes Oxyd mit Chloridlösung zusammengebracht, sei es in Verhältnissen von $1:1$, $2:1$ oder $5:1$, und sofort geschüttelt, so entsteht weder Di- noch Tetraoxychlorid, sondern nur gelbes Trioxychlorid, auch wenn das Schütteln eine Stunde lang lebhaft fortgesetzt wird. Ist das Oxyd längere Zeit aufbewahrt, so daß es durch Oxalsäurelösung nicht mehr ganz in weißes Oxalat übergeführt wird, so ist die Einwirkung des Quecksilberchlorids allerdings eine trägere, aber das Endresultat ist das nämliche (vergl. Archiv p. 920).

Wird gelbes Oxyd, wenn auch älteres Präparat, im Überschuß in eine konzentrierte Quecksilberlösung geschüttelt, so genügt die kurze Zeit des Durchfällens durch die Lösung, das Oxyd so zu lockern, daß es anschwillt und als voluminöse Masse absitzt. Läßt man das Ganze dann längere Zeit ruhig stehen, so beobachtet man, daß sich von oben nach unten zu nur gelbes Trioxychlorid bildet. Genug, gefälltes gelbes Quecksilberoxyd ist derartig reaktionsfähig, daß unter gewissen Bedingungen, die es besser als Oxalsäure von rotem Oxyd unterscheiden lassen, keine andere Erscheinung beim Behandeln mit Chloridlösung eintritt, als eine hellere Färbung. Freilich bietet leichter und sicherer das Mikroskop die Handhabe, beide Oxyde von einander zu unterscheiden.

¹ Herr Prof. Dr. Hintze hier hatte die Güte, dies zu konstatieren.

Ist im Gegensatz zu den beiden vorigen Versuchen der Zutritt der Quecksilberchloridlösung zum gelben Oxyd ein beschränkter, auf einen verhältnismäßig kleinen Teil des letzteren begrenzt, so etwa, daß man in eine einseitig geschlossene Röhre frisch gefälltes, gelbes Oxyd bringt, dasselbe mit einem Glasstabe zusammendrückt, dann vorsichtig mit wässriger konzentrierter Chloridlösung ($\text{HgO}:\text{HgCl}_2 = 12:1$) überschichtet und stehen läßt, so beobachtet man folgende Erscheinungen: Wie immer, bildet sich obenauf gelbes Trioxychlorid, dann folgt schwarzes Dioxychlorid, und wie bei rotem Oxyd sich nun die Bildung von braunem krystallinischen Tetraoxychlorid anschließt, geschieht dies bei Anwendung von gelbem Oxyd ebenfalls. Diese Versuche lassen erkennen, daß die Aktion zwischen Oxyd und Chlorid von letzterem ausgeht. — Alkohol verstärkt die Einwirkung des Quecksilberchlorids, denn nimmt man rotes HgO und eine alkoholische Lösung von HgCl_2 , so daß die molekularen Verhältnisse beider $= 5:1$ stehen, so erhält man unter zeitweiligem Bewegen, abweichend wie bei Anwendung von wässriger Lösung, erheblich mehr schwarzes Dioxychlorid neben schön ausgebildeten Krystallen von gelbem Trioxychlorid und unzersetztem Oxyd. Tetraoxychlorid entsteht auf diese Weise ebenfalls nicht.

Zusammenstellung der Resultate.

Roucher kennt fünfzehn Quecksilberoxychloride (Journal p. 377), mit Hinweis auf die älteren Untersuchungen (Archiv p. 918 u. f.) können wir aber nur fünf als feste, einheitliche Verbindungen ansehen:

Alle anderen außer diesen sind entweder Modifikationen oder gar nur Gemische verschiedener Oxychloride.

Wenn wir die Bildungsweise und Eigenschaften der Oxychloride in Kürze durchgehen, so finden wir, daß

Quecksilberoxydichlorid, $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}_2$, in allen Quecksilberchloridlösungen enthalten ist, die mit Oxyd behandelt worden sind. Der Abscheidung aus diesen Lösungen steht die leichte Zersetzbarkeit des Oxydichlorids u. a. entgegen, weshalb ich die oben angegebene Dar-

stellungsweise durch Behandeln von Oxyd mit viel Chlorid (1 : 10) vorzog (vergl. ferner S. 600). Es bildet ein feines, schwach gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop aus kleinen, farblosen, polyedrischen Krystallen besteht. Durch kalten Alkohol, ebenso beim Erwärmen mit Wasser, wird es unter Abscheidung von Dioxychlorid zersetzt. Natronlauge scheidet rotes Oxyd ab.

Quecksilbermonoxychlorid, $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, liefs sich bisher nicht isoliert darstellen, ist aber in allen quecksilberchloridhaltigen Alkalibicarbonatlösungen enthalten, ebenso in Alkalicarbonatlösungen, denen Chlorid zugesetzt war, wodurch Bicarbonate entstehen. Da Monoxychlorid in Wasser schwerer löslich ist als Chlorid, so werden in Quecksilberchloridlösungen durch Alkalibicarbonatlösungen Niederschläge erzeugt, sobald die Lösungen auf 1 Molekül HgCl_2 weniger als 20 Moleküle NaHCO_3 oder 45 Moleküle KHCO_3 enthalten. Im anderen Falle nicht. Das als unlöslich abgeschiedene Monoxychlorid fällt jedoch nicht als solches aus, sondern als Trioxychlorid.

Quecksilberdioxychlorid, $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, ist in zwei Modifikationen bekannt.

Rotes Dioxychlorid entsteht, wenn in Lösungen etwa 2 Moleküle NaHCO_3 auf 1 Molekül HgCl_2 oder 11 Moleküle KHCO_3 auf 8 Moleküle HgCl_2 kommen, oder wenn 1 Molekül Alkalimonocarbonat zu 6 bis 10 Molekülen HgCl_2 in kochender Lösung gegeben wird. Die Niederschläge erscheinen als lebhaft rotes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus rubinroten, vierseitigen Tafeln bestehend erweist. Durch Alkalicarbonate und Alkalichloride wird rotes Dioxychlorid in Tetraoxychlorid übergeführt, beim trockenen Erhitzen geht es in das polymere

Schwarze Dioxychlorid über. Dies entsteht besonders beim Eintragen von Quecksilberoxyd (auch von Trioxychlorid) in heifse Chloridlösung, oder sobald rotes Oxyd mit Chloridlösung in äquivalenten Verhältnissen kalt zusammengeschüttelt werden. Auch geht hellgelbes Trioxychlorid mit Chloridlösung in der Kälte behandelt in schwarzes Dioxychlorid über (vergl. ferner Archiv p. 962). Ebenso zerfällt krystallinisches Trioxychlorid beim Erhitzen in schwarzes Di- und braunes Tetraoxychlorid. Unter dem Mikroskop erscheint es als schwarze Tafeln (Rhomben), die beim Reiben ein dunkel rotbraunes Pulver geben. Durch Alkalicarbonate und -Chloride wird dies schwarze Dioxychlorid nicht zerlegt, Natronlauge scheidet rotes Oxyd ab, während rotes Dioxychlorid unter denselben Bedingungen gelbes Oxyd gibt.

Quecksilbertrioxychlorid, $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, fällt bei Einwirkung von Alkalicarbonaten und -Bicarbonaten auf Quecksilberchlorid als eigelber Niederschlag, der jedoch leicht, teils durch überschüssiges Alkali, teils durch Quecksilberchlorid, in krystallinisches, braunes Tetraoxychlorid oder in rotes Dioxychlorid übergeht. Reindarstellung des Trioxychlorids bewerkstelligt man entweder durch Behandeln von frisch gefälltem, gelbem Oxyd oder von geschlemmtem, rotem Oxyd mit Chloridlösung. Im ersteren Falle ist es hellgelb, gibt mit Lauge zersetzt gelbes Oxyd, im zweiten ist es rotgelb und gibt mit Lauge rotes Oxyd. Unter dem Mikroskop erscheint das hellgelbe Präparat als bläsförmliche Nadeln, das rotgelbe in abgestumpften, gelben Säulen. Quecksilbertrioxychlorid wird durch Druck oder Reiben schwarzbraun, beim trockenen Erhitzen unter 100° schwarz. Mit Wasser im Dampfbade erwärmt, zerlegt es sich in krystallinisches schwarzes Di- und braunes Tetraoxychlorid. Es schwärzt sich am Licht und geht im krystallinischen Zustande mit Quecksilberchlorid behandelt (hellgelbes wie rotgelbes) in schwarzes Dioxychlorid über.

Eine zweite, nicht so eingehend wie die vorige untersuchte, Modifikation ist das von Millon zuerst beobachtete rote Trioxychlorid, das ebenfalls leicht zersetzbar ist (vergl. Archiv p. 962).

Quecksilbertetraoxychlorid, $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, erscheint entweder als braunes, amorphes Pulver oder krystallisiert in braunen, rotbraunen bis bronzefarbenen, sechseckigen Tafeln. Millon's schwarzes Tetraoxychlorid ist nur ein durch langsame Krystallbildung in dichter Beschaffenheit auftretendes, braunes Tetraoxychlorid (Archiv p. 931). Amorphes Tetraoxychlorid erhält man durch Fällen von Quecksilberchloridlösungen mit Alkalibicarbonat (z. B. HgCl_2 : 30 bis 35 KHCO_3), oder sobald in kochende Chloridlösung Alkalimonocarbonat (4 : 1) eingetragen wird. Amorphes Tetraoxychlorid geht durch alkalische Monoxychloridlösungen unter gewissen Umständen in rotes Dioxychlorid über (Archiv p. 958).

Krystallisiert erhält man Tetraoxychlorid auf verschiedene Weise, entweder durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Alkalibicarbonat in der Kälte, oder durch Erhitzen von konzentrierten Alkalimonoxychloridlösungen, oder beim Schütteln von wässrigen Chloridlösungen mit rotem Oxyd (1 : 6), oder nach dem Übergießen von rotem Oxyd mit konzentrierter wässriger Chloridlösung (12 : 1), wobei es sich nach ruhigem Stehen als untere Oxychloridschicht bildet. Krystallinisches wie amorphes Tetraoxychlorid gibt mit Lauge behandelt gelbes Oxyd.

Trocken erhitzt geben selbstverständlich alle Oxychloride ein Sublimat, das jedoch nicht reines Hg_2Cl_2 , sondern ein Gemisch von Chlorür mit Chlorid ist. Alkohol und Äther in der Kälte, Wasser beim Erwärmen nehmen aus diesem wie aus anderen Oxychloriden oxydhaltiges Chlorid auf.

Berichtigung. In der Arbeit von Peters über Prüfung der fetten Öle im Jahrgang 1888, S. 870, ist Z. 8 v. o. statt Olivenöl „Sesamöl“ zu lesen, wie auch ausführlicher schon 1887, S. 185, im Referate richtig wiedergegeben ist, auf welches deshalb verwiesen wird.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Über Exalgin. Über die Zusammensetzung des von Dujardin-Beaumetz und Bardet unter dem Namen „Exalgin“ vor einiger Zeit in den Handel gebrachten neuen Antineuralgicum machten die Genannten anfänglich so unklare Angaben, daß denselben nichts positives zu entnehmen war. Einer neuerlichen Mitteilung von Bardet zufolge ist das Exalgin Methylacetanilid, d. h. Acetanilid, in welchem ein H der Amidogruppe durch die Methylgruppe CH_3 ersetzt ist:

Methylacetanilid ist aber nichts neues; Hepp stellte es schon vor Jahren dar durch Einwirkung von Natriumacetanilid auf Methyljodid und A. W. Hofmann durch Einwirkung von Monomethylanilin auf Acetylchlorid. Das Methylacetanilid schmilzt nach Hepp bei 101° bis 102° , nach Hofmann bei 104° , Bardet gibt den Schmelzpunkt zu 101° an; es bildet lange farblose Prismen, ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löslich in heißem Wasser und sehr leicht löslich in schwach alkoholischem Wasser. Nach Bardet soll es in Gaben von 0,4, höchstens 0,8 g dem Antipyrin (in Gaben von 1,5 bis 2,0 g) als Sedativum überlegen sein; es wird durch den Harn wieder ausgeschieden und bewirkt dabei eine Verminderung der täglichen Harnmenge, sowie bei Diabetes eine Verminderung der ausgeschiedenen Zuckermenge. Für die Anwendung empfiehlt Bardet folgende Formel: Methylacetanilid 2,5 g, Spiritus Menthae 15,0 g, Syrupi 30,0 g, Aquae 105,0 g. Täglich 1 bis 3 Eßlöffel voll zu nehmen. Jeder Eßlöffel (15 g) enthält 0,25 g Methylacetanilid. (*Nach Pharm. Centralh.*)

Über Hydracetin. Dasselbe stellt nach Guttman in seiner chemischen Zusammensetzung Acetylphenylhydracin dar, denjenigen Körper, welcher im unreinen Zustande als „Pyrodin“ (vergl. p. 233) vor einigen Monaten von England aus in den Handel kam. Das Hydracetin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, neuerlich von J. D. Riedel in Berlin dargestellt, bildet ein krystallinisches weißes, geruch- und fast geschmackloses Pulver, ist in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich. Es übt schon in verhältnismäßig kleinen Mengen stark antipyretische und schmerzlindernde Wirkungen aus. Nach Guttman muß man mit der