

II. Ueber einige officinelle Verbindungen des Quecksilbers; von C. G. Mitscherlich.

Chlorwasserstoffsaurer Ammoniak-Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus albus*).

Die neuen Untersuchungen über diesen Körper wurden von mehreren Seiten zu gleicher Zeit angestellt; sie weichen in sofern von einander ab, als sie die relative Menge des Salmiaks und des Quecksilberoxyds verschieden bestimmen.

Soubeiran*) fand bei der Analyse dieser Verbindung mehr Quecksilberoxyd und weniger Salmiak, als meine Untersuchungen mir gegeben hatten. Zur leichtern Uebersicht der folgenden Versuche mag eine kurze Auseinandersetzung des von Soubeiran angewandten analytischen Verfahrens und deren Resultate hier folgen.

Eine Sublimatauflösung wurde mit geringem Ueberschuß von Ammoniak gefällt, der erhaltene Niederschlag wurde darauf filtrirt, ausgesüßt und getrocknet. Eine gewogene Quantität des so erhaltenen Präcipitats wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und aus dem gebildeten Schwefelquecksilber ergab sich die Menge des Quecksilberoxyds der dargestellten Verbindung durch Rechnung. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch salpetersaures Silber gefällt, und aus dem erhaltenen Chlorsilber der Chlorgehalt berechnet. Den Ammoniakgehalt berechnete Soubeiran aus dem Verluste. Durch sorgfältige und öfters wiederholte Untersuchung versuchte Soubeiran die Fehler zu vermeiden, die durch die Methode, welche er anwandte, leicht hatten entstehen können. Soubeiran fand folgende Verhältnisse:

*) *Journal de pharmacie*, Mai 1826.

Quecksilberoxyd	89,23
Chlorwasserstoff	} 10,77
Ammoniak	

Chlorwasserstoff und Ammoniak sind also in einem solchen Verhältniß vorhanden, daß sie ein neutrales Salz, den Salmiak, bilden; die Chlorwasserstoffsäure verhält sich aber zum Quecksilberoxyd so, daß nur der vierte Theil der Säure vorhanden ist, die erfordert wird, um mit dem Quecksilberoxyd Sublimat zu bilden.

Als Soubeiran's Abhandlung erschien, hatte ich meine Untersuchung über denselben Gegenstand beendet, und machte sie bekannt *).

2,038 Grm. *Mercurius praecipitatus albus* mit Schwefelbarium der Destillation unterworfen, bildeten, indem das entwickelte Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt wurde, 0,369 Grm. oder 18,15 Proc. Salmiak, welche 12,33 Chlorwasserstoff oder 11,99 Chlor enthalten. Die Chlorwasserstoffsäure wurde durch Zersetzung der Verbindung mit Schwefelbarium als Chlorbarium bestimmt, darnach betrug das Chlor 13,17 Proc. Durch Reduction mit Zinnchlorür erhielt ich 76,38 Proc. metallischen Quecksilbers, welche 26,71 Chlor erfordern, um Sublimat zu bilden **).

Aus dieser Analyse folgte, daß in der Verbindung Chlorwasserstoff und Ammoniak, dessen Bestimmung jedoch nicht mit der größten Genauigkeit angestellt werden kann, mit einander zu einem neutralen Salze, zu Salmiak, verbunden sind, und daß das Chlor im Chlorwasserstoff hinreicht, um mit der Hälfte des Quecksilbers Sublimat zu bilden. Demnach berechnet, würde die Verbindung in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

*) Poggendorff's Annalen d. Physik u. Chemie. Bd. IX. 1827.

**) Ich führe absichtlich diese Thatsache noch einmal an, da sich bei Berechnung des Ammoniaks aus dem Salmiak ein Rechnungsfehler eingeschlichen hat, der die Quantität des Ammoniaks in den Analysen zu groß angiebt. Er ist indeß ohne Einfluß auf die angeführte Resultate in der früheren Abhandlung.

Quecksilberoxyd	80,26		
Salmiak	19,74	Ammoniak	6,33
		Chlorwasserstoffsäure	13,37

Soubeiran *) wiederholte darauf seine Versuche nach der von mir angewandten Methode, und fand dieselben Resultate, die er früher erhalten hatte.

Bisher an jeder chemischen Untersuchung gehindert, ergriff ich jetzt die Gelegenheit den Grund dieser abweichenden Resultate zu suchen, und glaube durch folgende Versuche die Richtigkeit meiner damaligen Untersuchungen darthun zu können.

Eine Auflösung des Sublimats wurde mit Ammoniak einmal in Ueberschuß des letzteren, ein anderes Mal ohne Ueberschuß gefällt, und endlich wurde das Doppelsalz aus Salmiak und Sublimat durch kohlensaures Kali zersetzt. Alle drei Niederschläge wurden einzeln ausgesüßt, doch verlor sich selbst nach 3 Tagen noch nicht die Reaction des Chlorwasserstoffs, wenn salpetersaures Silber dem Aussüßungswasser zugesetzt wurde. Eine geringe Löslichkeit dieses Salzes hätte diese Erscheinung hervorbringen können, aber Hydrothionammoniak zeigte keine Spur von Quecksilber in der Flüssigkeit. Blaues Lackmuspapier wurde nicht geröthet, woraus folgt, daß keine freie Säure vorhanden war. Dagegen röthete sich das in die Flüssigkeit eingetauchte Lackmuspapier nach einiger Zeit an der Luft, wie das bei einer Salmiakauflösung der Fall ist. Bei allen drei Präparaten fand ein gleiches Verhalten statt.

Aus diesen Reactionen konnte man mit Recht folgern, daß der *Mercurius praecipitatus albus* sich durch das Aussüßen so zersetze, daß er Salmiak abgebe, und gleichsam ein basischeres Salz bilde, eine Vermuthung, die aus den nachfolgenden Versuchen zur Gewißheit wird, und die auch sehr für die Ansicht spricht, daß Salmiak sich hier gegen Quecksilberoxyd als Säure verhalte.

*) *Annales de chimie et de physique*, T. XXXVI. 1827.

Der *Mercurius praecipitatus albus* wie oben bereitet, mehrere Tage hindurch sorgfältig ausgestüft, hat eine gelbliche Farbe. Untersucht man diese Verbindung, indem man das so erhaltene Pulver von gelblicher Farbe in einer Glasröhre erhitzt und sublimirt, so erhält man ein weißes Pulver (Calomel) und metallisches Quecksilber, während nach meiner Analyse nur Calomel sich hätte erzeugen können.

Um diese Erscheinungen zu prüfen wurde eine Sublimatauflösung durch Ammoniak gefällt, ohne es bis zur alkalischen Reaction hinzuzusetzen, so daß die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak noch gefällt wurde. Das Präcipitat wurde darauf filtrirt, und so lange ausgewaschen, als Ammoniak im Aussüßungswasser noch einen Niederschlag hervorbrachte. Das Pulver wurde darauf möglichst sorgfältig zwischen Papier getrocknet, und unterschied sich von der früher untersuchten Quantität schon merklich durch die Farbe, die hier viel weißer, dort gelblich war. Kurz vor dem Trocknen, als Ammoniak nur noch eine schwache Trübung in der Flüssigkeit zeigte, wurde eine kleine Quantität in einer Glasröhre sublimirt, und es zeigte sich durchaus kein metallisches Quecksilber in der Röhre. Das sublimirte weiße Pulver war Calomel und Sublimat in sehr geringer Menge. Letzteres ergab sich dadurch, daß das sublimirte Pulver mit Wasser gewaschen, einen sehr geringen Theil an das Wasser abgab, der durch salpetersaures Silber weiß gefällt wurde.

Das mit der größten Sorgfalt bei der möglichst niedrigen Temperatur getrocknete Pulver wurde analysirt. Der Chlорwasserstoff wurde hier, wie früher bei diesem und ähnlichen Salzen bestimmt. 1,842 Grm. dieser Verbindung wurde mit Schwefelbarium bei gelinder Hitze digerirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das überschüssige Schwefelbarium durch einen Strom von Kohlensäure vollkommen zersetzt und durch Filtration entfernt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf abge-

dampft, wieder aufgelöst und filtrirt. Durch Zusatz von salpetersaurem Silber wurde 1,04 Grm. Chlorsilber oder 14,35 Proc Chlorwasserstoffsäure gefunden. Den Ammoniakgehalt und den Quecksilbergehalt noch einmal genau zu bestimmen, hielt ich für überflüssig, da aus obigen Bestimmungen deutlich hervorging, daß der *Mercurius praecipitatus albus*, richtig bereitet, die Zusammensetzung habe, welche ich früher angegeben hatte.

Um noch zu erfahren, bis wie weit der *Mercurius praecipitatus albus* durch Wasser zersetzt werde, und ob eine bestimmte Gränze hier stattfinde, wurde eine kleine Quantität des, wie oben bereiteten, Präparats 3 Wochen hindurch ausgesüßt. Es wurde durch das Aussüßen bedeutend gelber; salpetersaures Silber zeigte in dem Aussüßungswasser nur Chlorwasserstoff an, und Quecksilber war nicht darin vorhanden. Das Aussüßungswasser gab nach dem Abdampfen ein in Wasser leichtlösliches Salz, das leicht sublimirt werden konnte, durch Kali Ammoniak entwickelte, mit salpetersaurem Silber Chlorsilber bildete, und durch Hydrothionammoniak nicht geschwärzt wurde.

Das Pulver selbst wurde während dieser Zeit öfters in einer kleinen Glasröhre sublimirt, und zeigte immer mehr metallisches Quecksilber. Im Aussüßungswasser blieb die Reaction auf Chlorwasserstoff auch noch zu Ende der dritten Woche, doch war sie etwas geringer.

Der *Mercurius praecipitatus albus* besteht also aus Quecksilberoxyd und Salmiak in dem Verhältniß, daß die Chlorwasserstoffsäure im Salmiak hinreicht, um mit der Hälfte des Quecksilberoxyd Sublimat zu bilden. Durch Aussüßen mit Wasser wird der *Mercurius praecipitatus albus* so zersetzt, daß Salmiak abgegeben wird, und eine Verbindung, die eine relativ größere Menge Quecksilberoxyd enthält, zurückbleibt. Eine solche durch langes Aussüßen zersetzte Verbindung ist es, welche Soubeiran untersucht hat. Durch Erhitzen kann man den *Mercurius praecipitatus albus* leicht prüfen,

giebt er sublimirt ein in Wasser lösliches Salz, so enthält er Salmiak in Ueberschuß, giebt er dieß nicht und auch kein metallisches Quecksilber, also nur Calomel, so ist er nach dem von mir angegebenen Verhältnisse zusammengesetzt, giebt er etwas metallisches Quecksilber, so ist die Verbindung durch Ausstüßen zersetzt, und hat zugleich eine gelbliche Farbe angenommen.

Salpetersaures Ammoniak - Quecksilberoxydul
(*Mercurius solubilis Hahnemanni*).

Viel abweichender, als die Resultate der Untersuchungen des *Mercurius praecipitatus albus*, sind die Ansichten über die Natur und die Zusammensetzung dieses Arzneimittels. Sie beruhen auf neuern chemischen Untersuchungen, die fast zu gleicher Zeit angestellt wurden.

Soubeiran und Pagenstecher fanden verschiedene Zusammensetzung. Die Ansichten beider Chemiker sind von den Resultaten, die ich durch angestellte Versuche erhalten habe, sehr abweichend.

Soubeiran *) untersuchte diesen Körper zu der Zeit, als er die oben angeführte Analyse des *Mercurius praecipitatus albus* bekannt machte. Soubeiran bemerkte bei der Fällung zwei Niederschläge, wovon der erste schwarz, der letzte bei Zusatz von mehr Ammoniak weiß war. In der Mitte lag das Gemenge beider Niederschläge von grauer Farbe. Den schwarzen Niederschlag, den eigentlichen *Mercurius solubilis Hahnemanni*, unterwarf Soubeiran keiner quantitativen Untersuchung, sondern nahm ihn für die basische Verbindung der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, deren Zusammensetzung Grouvelle wie folgt angegeben hat:

Salpetersäure	39,56
Quecksilberoxydul	60,44

*) *Journal de Pharmacie*, Sept., Oct., Nov. 1826.

Soubeiran führt zum Beweise, daß kein Ammoniak in dem Niederschlage enthalten sey, an, daß Kali selbst beim Kochen kein Ammoniak entwickle. Um den weißen Körper vom *Mercurius solubilis Hahnemannii* zu trennen, bedient sich Soubeiran der Eigenschaft desselben, in Salpetersäure unlöslich zu seyn, kocht ihn mit dieser Säure so, daß Stickstoffoxyd entweicht, und fällt die von dem unaufgelöst gebliebenen weißen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch kaustisches Kali, um den aufgelösten Theil ebenfalls zu erhalten. Das zugleich niedergefallene Quecksilberoxyd ward in Säure wieder aufgelöst, durch Kali wieder gefällt und als Quecksilberoxydul berechnet. Wiederholte Versuche gaben ein verschiedenes Verhältniß der Menge des Quecksilberoxyduls zum weißen Niederschlage. Der weiße Niederschlag quantitativ untersucht, gab ein gleiches Verhalten mit dem salpetersauren Ammoniak-Quecksilberoxyd. Die quantitative Analyse wurde mit Schwefelwasserstoff auf Quecksilber angestellt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf den Gehalt der Salpetersäure so untersucht, daß eine gewogene Quantität kohlen-saures Kali hinzugesetzt und so lange mit Chlorwasserstoff (deren Menge vorher bestimmt war) gesättigt wurde, bis saure Reaction erfolgte. Durch Berechnung wurde dann die Menge der Salpetersäure gefunden. Ammoniak wurde durch Gewichtsverlust und der Salpetersäure entsprechend berechnet. Soubeiran suchte durch öftere Wiederholung und die größte Genauigkeit im Arbeiten das zu ersetzen, was die Methode zu wünschen übrig ließ, und fand folgende Verhältnisse:

Salpetersäure	5,85
Ammoniak	1,85
Quecksilberoxydul	92,3.

Nach dieser Untersuchung bildete Soubeiran folgende Ansicht über den Vorgang der Zersetzung. Das

Ammoniak entzieht dem salpetersauren Quecksilberoxydul zuerst so viel Salpetersäure, daß basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, der *Mercurius solubilis Hahnemanni*, zu Boden fällt und den schwarzen Niederschlag bildet. Das gebildete salpetersaure Ammoniak verbindet sich alsdann mit dem noch übrigen salpetersauren Quecksilberoxydul zu einem ähnlichen Doppelsalz wie der Salmiak mit dem Sublimat eingeht. Setzt man nun noch mehr Ammoniak hinzu, so fällt der weiße Niederschlag salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxydul zu Boden, und salpetersaures Ammoniak bleibt allein in der Auflösung zurück.

Der schwarze Niederschlag, in dem Soubeiran kein metallisches Quecksilber bemerkte, enthält es stets; wenn man bis zum Erscheinen des weißen Niederschlags mit dem Zusetzen von Ammoniak fortfährt, enthält es aber nie, wenn die Operation früher unterbrochen wird und mit den gehörigen Vorsichtsmaßregeln angestellt ist. Der schwarze Niederschlag enthält Salpetersäure und Ammoniak. Letzteres läugnet Soubeiran, und ist auch nicht deutlich wahrzunehmen, wenn man kaustisches Kali zur Untersuchung anwendet, unverkennbar tritt aber der Ammoniakgeruch hervor, wenn man eine Quantität dieses Präparats mit Schwefelbarium in einer Glasröhre erhitzt. Die Dämpfe des entwickelten Ammoniaks bläuen das rothe Lackmuspapier und geben mit Chlorwasserstoff, wenn man diesen mit einem Glasstabe heranbringt, die starken weißen Dämpfe des Salmiaks. Wäre der schwarze Niederschlag auch wirklich basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, so könnte er doch in 100 nicht 39,5 Salpetersäure enthalten, da die neutrale Verbindung der Salpetersäure mit dem Quecksilberoxydul nur 19 Proc. Salpetersäure enthält *). In Bezug auf die quantitative Untersuchung, die ich früher bekannt machte, verweise ich auf Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. IX. 1827.

Beim

Beim Zusatz von mehr Ammoniak bemerkte Soubeiran die Bildung eines weißen Niederschlags, beobachtete aber nicht, daß sich zugleich metallisches Quecksilber ausschied. Der weiße Niederschlag, fast durch keine Substanz zersetzbar, wie Soubeiran ebenfalls beobachtete, löst sich in der Kälte in Chlorwasserstoff, wo noch keine oder doch nur eine geringe Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Salpetersäure statt findet, ohne Entwicklung von Chlor auf. Soubeiran beobachtete diese Erscheinung selbst, hält aber die Verbindung doch für salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxydul, anstatt daß in diesem Falle sich doch Calomel hätte ausscheiden müssen. Soubeiran's Ansicht könnte vielleicht noch Annahme finden, da sie auf eine Analyse sich stützt, aber hier darf die Methode, die zur Untersuchung angewendet wurde, nicht übersehen werden. Schwefelwasserstoff zersetzt diese Verbindung nicht vollkommen, wenigstens fand ich nach dem Durchstreichen des Schwefelwasserstoffes durch die Flüssigkeit, in die das Salz gebracht war, einen nicht unbedeutenden Theil desselben noch unzersetzt. Da Soubeiran die Salpetersäure aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt hat, so konnte er hierdurch keine Bestätigung erhalten.

Bringt man Quecksilberoxydul in eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammoniak, so zersetzt dieses sich so, daß metallisches Quecksilber sich ausscheidet und daß salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxyd sich bildet. Ist die Auflösung nicht concentrirt und viel Quecksilberoxydul vorhanden, so erfolgt die Zersetzung erst nach längerer Zeit und nur theilweise.

Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Quecksilberoxydul Ammoniak hinzu, so wird ebenfalls metallisches Quecksilber ausgeschieden, und aus der Auflösung kann man als dann durch kaustisches Kali den weißen Niederschlag,

welcher salpetersaures Ammoniak - Quecksilberoxyd ist, fällen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch kohlen-saures Kali so zersetzt, daß ein schwarzgrauer Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser Niederschlag enthält Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul, wahrscheinlich aber in anderen Verhältnissen, als im *Mercurius solubilis Hahnemanni*, da er eine hellere Farbe hat, und mit Chlorwasserstoff gekocht mehr metallisches Quecksilber giebt.

Der Vorgang der Zersetzung bei der Fällung muß also ein anderer seyn, als Soubeiran ihn, seinem erhaltenen Resultate zu Folge, mit Scharfsinn aufstellte. Die Scheidung des weißen Niederschlages vom schwarzen Pulver bewirkte Soubeiran durch Kochen mit Salpetersäure, indem der weiße Niederschlag dabei unlöslich bleibt, und der *Mercurius solubilis Hahnemanni* sich in salpetersaures Quecksilberoxyd umwandeln soll. Es bildet sich dabei allerdings auch salpetersaures Quecksilberoxyd, zugleich aber noch eine Quantität des salpetersauren Ammoniak-Quecksilberoxyds mit Hülfe des Ammoniaks im *Mercurius solubilis Hahnemanni*. Erhielt Soubeiran verschiedene Verhältnisse der Menge des weißen Niederschlages zum *Mercurius solubilis Hahnemanni*, so war dieß auch zu erwarten, und zwar rührte dieses von dem bald größeren, bald geringeren Ueberschuß von Ammoniak, welcher bei der Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugesetzt war, indem bei Anwesenheit von mehr Ammoniak auch mehr salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxyd sich erzeugen mußte.

Durch diese Versuche scheint mir Soubeiran's Ansicht hinreichend widerlegt zu seyn, und das bestätigt, was ich in meiner frühern Abhandlung angeführt habe.

Pagenstecher hat schon früher Beobachtungen über dieses Arzneimittel mitgetheilt, doch fehlte damals

eine genauere Untersuchung, die er aber, als Soubeiran's Arbeit erschien, anstellte. Pagenstecher hielt den *Mercurius solubilis Hahnemanni* für metallisches Quecksilber, Quecksilberoxydul und basisch salpetersaures Quecksilberoxyd. Die genauern Untersuchungen *) gaben folgende Resultate, die weder mit Soubeiran's noch mit meinen Untersuchungen übereinstimmten. Bei der Darstellung des Präparats bemerkte Pagenstecher bei der ersten Fällung durch Ammoniak im Niederschlage kein metallisches Quecksilber, sondern erst beim Zusatz von mehr Ammoniak. Den weißen Niederschlag hielt Pagenstecher für salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxyd, weil metallisches Quecksilber sich ausscheidet und dieser Körper sich in seinen Reactionen ganz gleich dem verhält, der durch Zusatz von Ammoniak zu einer salpetersauren Quecksilberoxydauflösung gebildet wird. Das schwarze Pulver hält Pagenstecher für Quecksilberoxydul, zufällig noch mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul gemengt, welches zuerst niederfallen soll.

Was oben gegen die Resultate von Soubeiran's Arbeit erwähnt ist, gilt auch hier, doch dürften noch einige Bemerkungen hinzuzufügen seyn. Pagenstecher bemerkte bei der ersten Fällung durch Ammoniak einen gelben Niederschlag, der basisch salpetersaures Quecksilberoxydul seyn soll. So oft ich das Präparat darstellte, beobachtete ich diese Fällung nie, stets wurde die Flüssigkeit zu Anfang dunkelbraun gefärbt. Das basisch salpetersaure Quecksilberoxydul soll nur zufällig beigemengt seyn, und doch ist stets Salpetersäure in demselben Verhältniß im Präparat vorhanden. Ist Ammoniak im Stande einen Theil des Quecksilberoxyduls vollkommen zu reduciren, so reducirt es auch gewiß die ganze Quantität. Pagenstecher's Ansicht über die Bildung des salpetersauren Ammoniak-Quecksilberoxyds stimmt mit der meinigen überein. Die Analyse mit Hülfe des Schwefel-

*) Buchner's Repertorium für Pharmacie, XXVII. Bd. 1828.

wasserstoffs wage ich indess für zu unsicher zu halten, da das Pulver sich nicht vollständig zersetzt.

Buchner hat meine Abhandlung aus Poggen-dorff's Annalen auszugsweise in seinem Repertorium mitgetheilt *), und einige Bemerkungen hinzugefügt, die aber theils schon beantwortet sind, theils hier noch erläutert werden sollen. Buchner beobachtete in jedem Präparat, welches er sich bereitete, metallisches Quecksilber. Wäre diese Beobachtung richtig, so würde der schwarze Niederschlag keine reine Doppel-Verbindung, sondern nur ein Gemenge seyn. Zu chemischen Untersuchungen darf man allerdings auch nur die erste Quantität des Niederschlags anwenden, die sorgfältig mit allen Vorsichtsmafsregeln bereitet kein metallisches Quecksilber enthält. Nur so lange salpetersaures Quecksilberoxydul in grofser Menge im Verhältnifs zum zugesetzten Ammoniak und zum schon gebildeten salpetersauren Ammoniak vorhanden ist, erfolgt der Niederschlag rein, und selbst schon längere Zeit vor der alkalischen Reaction der Flüssigkeit findet eine Zersetzung in Metall und Quecksilberoxyd statt. Bleibt der *Mercurius solubilis Hahnemanni* längere Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit, die salpetersaures Ammoniak enthält, in Berührung, so bemerkt man auch obige Zersetzung in Metall und Quecksilberoxyd. Es folgt diefs auch leicht aus der Zersetzung, die ich oben aus einander zu setzen suchte. Ist der gröfste Theil des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Ammoniak zersetzt, so mufs nun das zugesetzte Ammoniak um so stärker einwirken, als weniger salpetersaures Quecksilberoxydul in Verhältnifs zum gebildeten salpetersauren Ammoniak vorhanden ist. Um das Präparat rein zu erhalten, ist es daher unumgänglich nothwendig, das salpetersaure Quecksilberoxydul stets gegen das Ammoniak und salpetersaure Ammoniak bedeutend vorwalten zu lassen.

Buchner erhielt bei einer unterbrochenen Fällung

*) Buchner's Repertorium für Pharmacie, Bd. XXVII.

des *Mercurius solubilis Hahnemanni*, also bei Zusatz von wenig Ammoniak, Krystalle, die er für überbasisches salpetersaures Quecksilberoxydul hält. Sie gaben mit Kochsalz und etwas Wasser gerieben ein weißes Pulver, Calomel, und enthielten daher Salpetersäure und Quecksilberoxydul als neutrale Verbindung. Wäre die Verbindung basisch gewesen, so würde Calomel und Quecksilberoxydul ausgeschieden worden seyn, welche zusammen ein grünliches Pulver geben. Auch die Bereitung spricht für diese Meinung, da durch den ersten Zusatz von Ammoniak nur die Säure abgestumpft wurde, welche zur Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls gedient hatte.

Unguentum hydrargyri cinereum.

Ein Theil metallischen Quecksilbers und zwei Theile Hammeltalg und Schweinefett innig zusammengerieben, geben die graue Quecksilbersalbe. Sie hat eine blaugraue Farbe, und darf durchaus kein für das Auge wahrnehmbares metallisches Quecksilber enthalten.

Dafs in dieser Salbe stets metallisches Quecksilber sich findet, ist durch frühere Versuche mit Sicherheit erwiesen, aber nicht, dafs alles Quecksilber als Metall darin enthalten sey. Neuere Versuche scheinen sogar wahrscheinlich zu machen, dafs ein Theil des metallischen Quecksilbers oxydirt sey. Letztere Meinung hat noch das für sich, dafs das Metall durch ranziges Fett, leichter getödtet werden kann.

Vogel *) fand in der frischen Salbe nur metallisches Quecksilber, kein Quecksilberoxydul. Seine Versuche beweisen deutlich, dafs metallisches Quecksilber in der Salbe enthalten ist; es folgt aber aus ihnen noch

*) *Annales de chimie*, T. LVIII. 1806.

nicht mit Bestimmtheit, daß bei der Bereitung sich nicht zugleich etwas Quecksilberoxydul gebildet habe.

Donavan *) hält das metallische Quecksilber in der Salbe für unwirksam, schreibt die Wirksamkeit einem Theil oxydirten Quecksilbers zu. Donavan erhielt nämlich aus der Salbe, welche er der Untersuchung unterwarf, nicht die dazu angewandte Quantität von metallischem Quecksilber wieder. Deswegen bereitete er eine Salbe aus Quecksilberoxydul und Fett, bei deren Anwendung er eine schnellere und größere Wirksamkeit beobachtete. Spätere Versuche mit dieser Salbe und Bestätigung der Beobachtung bei ihrer Anwendung habe ich nirgends finden können. Wahrscheinlich ist es, daß Donavan's Erfahrungen nicht bewährt gefunden sind, da in England jetzt wie zuvor die gewöhnliche Bereitung gebräuchlich ist.

Die chemische Natur dieser Salbe ist demnach noch unbestimmt, und erfordert eine genauere Untersuchung.

Durch Wittstock's Güte erhielt ich aus der hiesigen Königl. Hofapotheke diese Salbe, die vor vier Wochen mit großer Sorgfalt bereitet war. In Weingeist und kaustischem Kali wurde bei gelinder Wärme ein Theil dieser Salbe aufgelöst. Das metallische Quecksilber senkte sich zu Boden und bildete bald eine Kugel. Die Auflösung wurde darauf filtrirt und das Metall vom Filtrum mit Vorsicht entfernt. Auf dem Filtrum blieb noch eine unbedeutende Quantität eines weißen Pulvers, das durch Auswaschen nicht entfernt werden konnte. In einer passenden Glasröhre erhitzt, gab es aber kein metallisches Quecksilber und konnte auch nicht sublimirt werden.

Demnach ist nur metallisches Quecksilber, kein Quecksilberoxydul, in der Salbe enthalten. Man könnte aber vielleicht einwenden, daß Quecksilberoxydul während der Untersuchung durch die angewandten Mittel in metalli-

*) *Annals of philosophy by Thomson, Vol. XIV. 1819.*

sches Quecksilber verwandelt sey. Folgende Versuche heben aber diese Zweifel vollkommen.

1,104 Grm. Quecksilberoxydul wurden lange Zeit hindurch mit Schweinefett gerieben. Die gebildete Salbe wurde darauf in Weingeist und kaustischem Kali gelöst, und zwar bei derselben Temperatur, welche bei dem ersten Versuche angewandt war. Der unaufgelöste Theil gab kein metallisches Quecksilber zu erkennen, und wog 1,196 Grm. Mit Chlorwasserstoff der Sublimation unterworfen, gab diese Masse durchaus kein metallisches Quecksilber, sondern 1,23 Grm. Calomel oder 1,089 Quecksilberoxydul. Ein kleiner Theil liefs sich nicht sublimiren, und rührte wahrscheinlich von fremden Beimischungen des kaustischen Kali's oder der Salbe her.

In einer frisch bereiteten Salbe ist also kein Quecksilberoxydul, sondern nur metallisches Quecksilber, welches durch die feine Zertheilung für's Auge unsichtbar wird.

III. *Ueber die Erzeugung der Ameisensäure aus verschiedenen Stoffen; von C. G. Gmelin.*

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Eine Notiz über die künstliche Bildung der Ameisensäure in No. 2. Ihrer Annalen von 1829 giebt mir Veranlassung, Ihnen einige Erfahrungen mitzutheilen, die ich schon vor längerer Zeit gemacht habe. Als mir die merkwürdige Entdeckung des Hrn. Hofr. Döbereiner bekannt wurde, schien es mir wahrscheinlich, daß diese Säure aus den meisten andern organischen Verbindungen durch Behandlung mit Schwefelsäure und oxydirenden Körpern entstehen müsse, weil sie sich als eine flüchtige Substanz der weiteren zersetzenden Einwirkung entzieht. Aus Zucker, Milchzucker, Stärkemehl, Holzfaser, Althea-