

die 120 Grm. Säure nur bis zur Syrupscosistenz in einer Abdampfschale zu verdampfen und abermals mit 240 Grm. Alkohol von 84 Proc. zu schütteln und überhaupt wie bei der ersten Reinigung zu verfahren. Man erhält alsdann ungefähr 115 Grm. Säure von vorschriftsmässiger Stärke, die nur Spuren von Talkerde und Eisenoxyd, und meistens keine Spur von Kalk und Schwefelsäure enthält. Einen stärkern Alkohol als 84procentigen kann man auch hier nicht anwenden, weil die syrupartige Säure sich so gut wie gar nicht darin auflöst. Wiederholt man diese Depuration mit der nach der Sächs. Vorschrift bereiteten Säure, so dürfte auch sie ganz rein ausfallen. Und dann würde gerade diese Vorschrift die vortheilhafteste sein.

Also ist klar, welche Verbesserung die Vorschrift der Preufs. Pharmacopöe zu wünschen übrig läßt.

## Ueber das *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum* der Preufs. Pharmacopöe;

von

Georg Krug und Karl Vahle.

Ueber die Zusammensetzung keines officinellen Präparates sind vielleicht so viele verschiedene Ansichten aufgestellt worden, als über die des *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in den verschiedenen pharmaceutischen Lehrbüchern über diesen Artikel nachliest.

Ebenso glaubte man früher auch, daß der Niederschlag, welcher durch Behandlung einer Sublimatauflösung mit Aetzammoniakflüssigkeit gebildet wird, identisch sei mit demjenigen, welchen das Aufeinanderwirken der Auflösungen des Sublimats, Salmiaks und des kohlens. Natrons erzeugt.

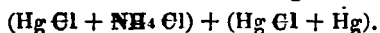
Dieses ist jedoch durch neuere Untersuchungen des Hrn. Dr. Geiseler als Irrthum dargethan worden.

Wir wenden uns nun nach dieser Vorbemerkung

zu dem im Preuss. Staate officinellen weissen Präcipitat und es möge uns vergönnt sein, dasjenige mitzuthellen, was wir bei der Untersuchung dieses Präparates gefunden haben, um dann unsere Ansichten hierüber dem pharmaceutischen Publicum vorzulegen.

Unter allen den verschiedenen Analysen des erwähnten Präparates schien uns die neueste von Hrn. Duflos, welche er im Septemberhefte des vorigen Jahrganges des Archivs bekannt machte, das meiste Zutrauen zu verdienen, indem das dabei befolgte Verfahren speciell angegeben war.

In Folge dieser Analyse schloß Duflos, daß dieses officinelle Präparat vielleicht die Formel:  $2 \text{Hg Cl}_2 + \text{Hg O} + \text{N}_2 \text{H}_3 \text{Cl}_2$  haben könnte. Diese Formel aber ist gleichbedeutend mit der hier folgenden:



Diese jener gleichbedeutende Formel bitten wir nun ins Auge zu nehmen, weil sie unsere späteren Auseinandersetzungen verständlicher machen wird.

Man kann bekanntlich bei unorganischen Substanzen aus den bei ihrer Sublimation (wenn solche möglich ist) vorkommenden Erscheinungen und neu entstehenden Producten häufig auf die chemische Constitution der Substanzen selbst einen Schluß ziehen.

Diesen Weg nun beschlossen wir einzuschlagen, um die Richtigkeit der von Hrn. Duflos aufgestellten Formel zu prüfen. Um eine grössere Sicherheit zu erzielen, stellte Jeder von uns beiden die hierzu erforderlichen Versuche für sich allein an.

Zu dem Ende wurde vorläufig eine kleine Quantität des officinellen Präparates in einer trocknen Glasröhre der Hitze einer Spirituslampe ausgesetzt. Sofort schmolz die Substanz zu einer gelblichen Flüssigkeit, liefs einige Zeit hindurch Ammoniakgas entweichen, und zugleich setzte sich ein Sublimat mehr im obern Theile der Glasröhre an. Bald darauf wurde die flüssige Masse dicker, bekam eine dunklere Farbe und der

Ammoniakgeruch wurde immer schwächer und schwächer, bis er bald ganz verschwand.

Um genau sehen zu können, zog man nun die Röhre auf einen Augenblick aus der Flamme, wobei man deutlich sah, daß die am Boden noch liegende Masse fest war und ein krystallfaseriges rothbraunes Ansehen hatte.

Abermals wurde nun die Röhre in die Flamme zurückgebracht, und die Masse sublimirte jetzt, ohne weiter zu schmelzen. Das jetzt Verflüchtigte schien sich aber mehr in dem untern Theile der Glasröhre anzusetzen.

Um nun das, was sich bei der Sublimation des weissen Präcipitats in fester Gestalt absetzt, genauer untersuchen zu können, wurde eine grössere Quantität des Präparates in einer Sandkapelle der Sublimation unterworfen, bei deren Beginn ebenfalls sogleich der stechende Geruch der Ammoniakdämpfe wahrgenommen wurde. Nachdem Alles in die Höhe getrieben war, wurde das Sublimationsgefäß zerschlagen und das Sublimirte einer chemischen Prüfung unterworfen. Hierbei ergab sich, daß es aus Quecksilber, Ammonium und Chlor bestand, und zwar in dem Verhältnisse, daß Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und Salmiak gebildet worden war.

Wir fanden demnach, daß das Präparat durch Erhitzung in Ammoniak, Salmiak, Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid zerlegt worden war.

Dieses sind die Resultate unserer Sublimationsversuche, welche wir jetzt mit den Veränderungen vergleichen wollen, welche das der Sublimation ausgesetzte Präparat möglicherweise erleiden könnte, wenn ihm die von Hrn. Duflos vorgeschlagene Formel:

$(\text{Hg Cl} + \text{NH}_4 \text{Cl}) + (\text{Hg Cl} + \text{Hg})$  entspräche.

Dem Einfluß der Hitze ausgesetzt, würde ein solches Präparat möglicherweise auf zwei verschiedene Arten zerlegt werden können, welche wir jetzt anführen werden:

*Erste Art der Zerlegung:*

Das Präparat würde bei der Erhitzung wegen seines Gehaltes an Quecksilberchlorid schmelzen, das Quecksilberoxyd würde dem Ammonium sein Chlor entreißen und zu Quecksilberchlorid werden, während Ammoniak und Wasserdampf (aus einem Doppelatom Wasserstoff des Ammoniums und dem Sauerstoff des Quecksilberoxydes gebildet) entweichen würden. Die dann in der Röhre noch der Hitze ausgesetzte Masse würde ganz aus Quecksilberchlorid bestehen, welches unverändert sublimiren würde, während die am Boden befindliche Masse bis zu dem Augenblicke, wo Alles in die Höhe getrieben ist, flüssig bleiben würde.

*Zweite Art der Zerlegung:*

Das Präparat würde bei der Erhitzung wegen seines Gehaltes an Quecksilberchlorid schmelzen und es würde Quecksilberchlorid und Chlorammonium sublimiren. Dann würde die Masse fest werden und unter Entweichung von Sauerstoff würde Quecksilberchlorür in die Höhe getrieben werden.

Nach Duflos Formel würden daher die Zersetzungsproducte des Präparates sein:

Entweder

- 1) Wasser, Ammoniakgas und Quecksilberchlorid, oder
- 2) Sauerstoff, Chlorammonium, Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid.

Weder die erste noch die zweite Art der Zerlegung stimmt aber mit unsern Resultaten überein, und daher dürfte denn auch wohl die von Hrn. Duflos aufgestellte Formel dem weissen Präcipitat nicht entsprechen.

Nach einigem Nachdenken kamen wir nun darauf, daß das erwähnte Präparat wohl die Formel:

$(\text{Hg Cl} + \text{NH}_4 \text{ Cl}) + (\text{Hg Cl} + \text{NH}_2)$  haben könnte.

Ein Präparat von dieser Zusammensetzung wird offenbar bei der Sublimation dieselben Resultate gewähren, wie wir sie erhielten.

Der Hitze ausgesetzt würde es zuerst schmelzen, es würde Ammoniak aus ihm entwickelt, Quecksilberchlorid und Salmiak aber sublimirt werden. Die noch am Boden befindliche Masse würde dann fest und als Quecksilberchlorür sublimiren.

Das hierbei entstehende Ammoniakgas würde aus dem Amid gebildet werden, was in dem Präparate nach unserer Formel, an Quecksilber gebunden, vorhanden ist.

Die Zersetzungsproducte eines Präparates mit der von uns aufgestellten Formel würden daher sein:

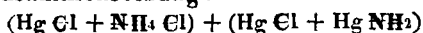
Stickstoff, Ammoniakgas, Salmiak, Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid.

Bis auf den Stickstoff haben wir nun aber genau dieselben Resultate erhalten; da aber der Stickstoff, so zu sagen, nur negative Eigenschaften hat, so konnten wir ihn freilich bei unserer Operation nicht bemerken.

Hätte Hr. Duflos bei seiner Analyse die doppelte Menge Ammoniak gefunden, dann würde er ohne Zweifel die von uns aufgestellte Formel vorgeschlagen haben, deren Richtigkeit um so wahrscheinlicher wird, da sich der Verlust von einem Atom Ammoniak bei der Analyse des Hrn. Duflos wohl allenfalls nachweisen läßt.

Er löste nämlich das Präparat in concentrirtem Essig auf, wozu Siedehitze erforderlich ist.

Betrachten wir nun, auf welche Art ein Präparat von der Zusammensetzung:



durch siedenden concentrirten Essig aufgelöst wird, so wird sich dieser Verlust herausstellen.

Das in dem Präparate enthaltene Quecksilberamid wird unter Mitwirkung zweier Atome Wasser durch die Essigsäure in essigsaures Ammoniumoxyd und in essigs. Quecksilberoxyd verwandelt. Beide Salze und ebenso das Quecksilberchlorid und Chlorammonium, welche noch in dem Präparat enthalten sind, lösen sich in dem Wasser des concentrirten Essigs.

In einer solchen Auflösung müßte man also Chlor-

ammonium, Quecksilberchlorid, essigs. Quecksilberoxyd und essigs. Ammoniumoxyd vorfinden. Letzteres wird jedoch sicherlich in der Lösung fehlen, indem es in der Siedehitze gebildet wurde, aber, obgleich an Wasser gebunden, dennoch bei einem solchen Hitzgrade flüchtig ist. Aus diesem Grunde wahrscheinlich hat Hr. Duflos statt zweier Atome Ammoniak nur eins gefunden.

Zu einer ganz richtigen Analyse dieses Präparates müßte man seine essigsaurer Lösung zur Bestimmung des Quecksilbers und Chlors, seine salzs. Lösung aber zur Bestimmung des Ammoniaks anwenden. Wegen Mangels an solcher Wage und solchen Gewichten, wie man sie zur quantitativen Analyse nothwendig braucht, konnten wir eine solche selbst nicht anstellen. Wir müssen uns daher auf die Bitte beschränken, daß irgend ein Besitzer solcher Geräthschaften eine Analyse des officinellen weißen Präcipitats in dem von uns angegebenen Sinne unternehmen möge, wodurch, wie wir hoffen, das von uns Gesagte bestätigt werden wird.

Schließlich bemerken wir, daß 100 Theile des *Hydrargyrum ammon.-muriat.* der Preufs. Pharmakopöe, nach unserer Formel berechnet, bestehen würden aus:

Quecksilber...68,3692  
Ammoniak.... 7,7226  
Chlor .....23,0082,

oder auch aus:

Quecksilberchlorid ..61,518  
Chlorammonium ....12,055  
Quecksilberamid ....26,427.

Sein Mischungsgewicht wird sich dann durch die Zahl 5554,36 ausdrücken lassen.

## Beobachtungen über Zersetzung des Ammoniaks durch Stickstoffoxyde;

von  
*J. Pelouze.*

Wenn man bei gewöhnlicher Temp. Schwefelsäure mit salpeters. Ammoniak in Berührung bringt, so löst