

357. C. Paal: Ueber colloïdales Quecksilberoxyd.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1902.)

In der vorstehenden Mittheilung über colloïdales Silberoxyd sind die Gründe angegeben, welche zu der Annahme nöthigen, dass die Lösungen von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Silber in Natronlauge das Metall als colloïdales Oxyd bezw. Hydroxyd enthalten. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die Quecksilberoxydsalze der Protalbin- und Lysalbin-Säure, wenn sie mit Natronlauge zusammengebracht werden. In den so erhaltenen gelben, in dicker Schicht undurchsichtigen Lösungen wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt. Hydrazinhydrat bewirkt unter Stickstoffentwicklung sofort Reduction zu metallischem Quecksilber. Wird die alkalische, quecksilberhaltige Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuert, so ist im Filtrat vom ausfallenden Niederschlag, der selbst noch Quecksilber enthält, Quecksilberacetat bezw. Quecksilberchlorid nachweisbar. Das Quecksilber kann daher weder in »organischer« Bindung, noch als gemischtes Quecksilbernatriumsalz in den Lösungen vorhanden sein. In beiden Fällen müsste bei der Dialyse mit der Protalbin- und Lysalbin-Säure auch Quecksilber diffundiren, was nicht oder höchstens spurenweise (s. u.) zu beobachten ist.

Ebenso wie sich durch Eintragen von Silbernitrat in die mit überschüssigem Alkali versetzten Lösungen der beiden Eiweisspaltungsproducte Präparate mit hohem Procentgehalt an Silberoxyd darstellen lassen, gelangt man bei Anwendung von Sublimat zu sehr quecksilberreichen Lösungen, die sich wie die analogen Silberpräparate auch in fester, wasserlöslicher Form gewinnen lassen. Ein von den colloïdalen Silberoxydlösungen etwas abweichendes Verhalten zeigen die Quecksilberpräparate bei der Dialyse gegen Wasser. Wird protalbinsaures oder lysalbinsaures Quecksilber in Natronlauge gelöst und gegen Wasser dialysirt, so lässt sich bei ersterer Lösung Quecksilber in sehr geringer Menge, bei letzterer etwas mehr im Aussenwasser nachweisen. Nach 2—3-maligem Wechsel des Letzteren hört jedoch die Diffusion des Quecksilbers auf, obwohl auch dann noch protalbinsaures bezw. lysalbinsaures Alkali im Diffusat erscheinen.

Wird dagegen zu der mit überschüssiger Natronlauge versetzten wässrigen Lösung von Protalbin- oder Lysalbin-Säure Sublimatlösung bis zur beginnenden Trübung gegeben, und werden die so erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten dialysirt, so findet sich im Aussenwasser Quecksilber gar nicht oder nur in Spuren. Eine Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten lässt sich durch die Annahme geben, dass

beim Auflösen der Quecksilbersalze der beiden Eiweisspaltungsproducte in Natronlauge diese das Quecksilber als colloïdales Oxyd, oder vielleicht wie beim Silber, als Hydroxyd aus den Salzen verdrängt, dass aber die Verdrängung nicht sofort vollständig erfolgt, sondern dass ein kleinerer Theil zuerst als Quecksilbernatriumdoppelsalz vorhanden ist, das als solches diffusibel sein muss. Allmählich verschwindet dasselbe im Dialysator, theils durch Spaltung in colloïdales Quecksilberoxyd und protalbinsaures bzw. lysalbinsaures Natrium, theils in Folge Diffusion als Doppelsalz. Nach der zweiten Darstellungsweise, bei welcher die Sublimatlösung zu der freien Natronlauge enthaltenden Lösung des Natriumsalzes einer der beiden organischen Säuren gelangt, entsteht durch Umsetzung zwischen Sublimat und Natriumhydroxyd sofort Quecksilber-Oxyd oder -Hydroxyd, das colloïdal gelöst bleibt. Die Bildung eines Quecksilbersalzes wird in diesem Falle nicht stattfinden und daher auch Quecksilber nicht in das Aussenwasser übergehen können.

Die Frage, ob in den nach beiden Methoden erhaltenen Lösungen das Quecksilber als colloïdales Oxyd oder Hydroxyd vorhanden ist, liess sich nicht entscheiden. Mit Rücksicht auf die hellgelbe Farbe der Lösungen und ihre Durchsichtigkeit in relativ dicker Schicht erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass in ihnen colloïdales Quecksilberhydroxyd enthalten ist.

Colloïdales Quecksilberoxyd mit protalbinsaurem Natrium.

Protalbinsaures Natrium wurde in heisser, wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt und der Niederschlag auf dem Filter oberflächlich mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag enthält reichlich gebundenes Chlor, das sich auch durch langes Auswaschen mit Wasser nicht völlig entfernen lässt. Die Fällung von protalbinsaurem Quecksilber wurde in Natronlauge gelöst. Es resultirte eine gelbe, in dünner Schicht durchsichtige Flüssigkeit, die manchmal etwas Quecksilberoxyd suspendirt enthielt. Die Lösung wurde durch Dialyse gegen destillirtes Wasser von überschüssigem Alkali und Chlornatrium befreit. Da das colloïdale Quecksilberoxyd in fester Form, noch mehr aber in Lösung lichtempfindlich ist, empfiehlt es sich, die Diffusion im Dunkeln vor sich gehen zu lassen. Unter dem Einfluss des Tageslichts wird das Oxyd zu Quecksilber reducirt, das sich theils in colloïdaler Form, theils in der unlöslichen Modification als grauer Niederschlag absetzt. Eine geringfügige Reduction liess sich während der Dialyse auch bei Lichtabschluss niemals vermeiden, doch lässt sich die Lösung durch vorsichtiges Abgiessen leicht von der kleinen Menge grauen Quecksilbers trennen. Die von Alkali und anorganischen Salzen befreiten, gelben Lösungen nehmen bei längerem Stehen eine gelbgrüne Färbung an und zeigen im auffallenden Licht

graue Opalescenz. Wird die colloidale Flüssigkeit vor Tageslicht geschützt, in vacuo bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht, so erhält man das Präparat in Form glasglänzender, spröder, rothbrauner, durchscheinender Lamellen, die sich langsam, aber vollständig, in kaltem, rasch in warmem Wasser lösen. Beim Erhitzen auf 100° in vacuo. oder bei langem Verweilen am Licht färben sich auch die festen Producte oberflächlich grau in Folge Reduction des Oxyds zu elementarem Quecksilber.

Die Präparate sind vollständig chlorfrei.

I. 0.4217 g Sbst.: 0.0652 g HgS. — 0.6201 g Sbst.: 0.0922 g Na₂SO₄.
Gef. Hg 13.33, Na 4.80.

II. 0.455 g Sbst.: 0.1253 g HgS. — 0.3978 g Sbst.: 0.0278 g Na₂SO₄.
Gef. Hg 23.74, Na 2.21.

Das Präparat Nr. I war aus einem Quecksilbersalz gewonnen worden, bei dessen Fällung ein Ueberschuss von Sublimat möglichst vermieden und das sorgfältig mit Wasser ausgewaschen worden war.

Das zur Darstellung des Präparates Nr. II dienende Salz war mit Anwendung eines Ueberschusses von Sublimatlösung dargestellt und nur oberflächlich ausgewaschen worden.

Um zu einem quecksilberreicheren Product zu gelangen, wurde die heisse, wässrige Lösung des Präparates Nr. II mit einer eben-solchen Quecksilberchloridlösung vorsichtig so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, der durch Waschen mit heissem Wasser möglichst gereinigt wurde. Die Fällung ist in feuchtem Zustande eine weisse, gallertige Masse, die nach dem Entwässern mit Alkohol und Trocknen in vacuo hornartige Beschaffenheit annimmt. Wie die nachstehende Analyse dieser Substanz zeigt, lässt sich der Chlorgehalt durch Auswaschen nicht vollständig entfernen. Ein geringer Theil desselben bleibt offenbar am Quecksilber gebunden.

III. 0.3847 g Sbst.: 0.131 g HgS. — 0.6678 g Sbst.: 0.038 g AgCl.
Gef. Hg 29.34, Cl 1.40

Was die chemische Natur dieser Substanz betrifft, so ist sie als ein Gemisch von festem Hydrosol des Quecksilberoxyds mit nach-träglich durch Fällung entstandenem protalbinsaurem Quecksilber anzusehen. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge tritt vollkommene Lösung ein, und nun ist in der Flüssigkeit wieder ein Gemisch von colloidalem Quecksilber-Oxyd (oder -Hydroxyd?) mit protalbinsaurem Natrium vorhanden, aber mit höherem Quecksilbergehalt, da auch das an die Protalbinsäure gebunden gewesene Quecksilber durch die Natronlauge als colloidales Oxyd frei gemacht wurde.

Wie eingangs erwähnt, lassen sich Präparate von colloidalem Quecksilberoxyd auch mit Umgehung der Darstellung von protalbinsaurem Quecksilber dadurch gewinnen, dass man zu der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung des protalbinsauren Natriums Sublimatlösung setzt.

Auf diese Weise wurde das Präparat No. IV bereitet. Die Menge des Sublimats war so gewählt, dass ein 30 pCt. Quecksilber enthaltendes Product entstehen konnte.

Nachdem die Lösung durch Dialyse von Chlornatrium und überschüssiger Lauge befreit worden war, wurde sie im luftverdünnten Raum eingedunstet. Das feste, trockene Präparat zeigte die schon angegebenen Eigenschaften.

IV. 0.3429 g Sbst.: 0.126 g HgS. — 0.38 g Sbst.: 0.0375 g Na_2SO_4 .
Gef. Hg 31.67, Na 3.19.

Colloïdales Quecksilberoxyd mit lysalbinsaurem Natrium.

Lysalbinsaures Natrium wird wie das protalbinsaure Salz in der Kälte durch Quecksilberchloridlösung nicht gefällt. Zur Darstellung des Quecksilbersalzes wurden die Lösungen heiss gemischt und der weisse, gallertartige Niederschlag auf dem Filter oberflächlich ausgewaschen. Beim Auflösen der Fällung in verdünnter Natronlauge war die Lösung durch etwas suspendirtes, gelbes Quecksilberoxyd getrübt. Sie wurde durch Dialyse gegen Wasser bei Luftabschluss gereinigt, wobei, wie schon eingangs bemerkt worden ist, sich in den ersten Diffusaten eine geringe Menge Quecksilber nachweisen liess. Die durch Abgiessen und Filtration von etwas reducirtem Quecksilber getrennte, gelbe, opalisirende Flüssigkeit wurde in vacuo bei einer 30—40° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet und so das Präparat in hellgelbbraunen, durchscheinenden Lamellen gewonnen, die von Wasser reichlich und vollständig gelöst wurden. Erwärmen beschleunigt den Lösungsprocess.

I. 0.5407 g Sbst.: 0.1929 g HgS. — 0.3833 g Sbst.: 0.0726 g Na_2SO_4 .
Gef. Hg 30.05, Na 6.14.

Zwei andere Präparate wurden durch Eintragen von heisser Sublimatlösung in die 40—50° warmen, mit Natronlauge versetzten Lösungen von lysalbinsaurem Natrium dargestellt. Die Reinigung dieser Flüssigkeiten geschah in der schon angegebenen Weise. Bei der Diffusion der Lösungen war in den Diffusaten, neben Natronlauge und Chlornatrium, auch lysalbinsaures Natrium, aber kein Quecksilber nachweisbar. Die gereinigte Lösung des Präparates No. II wurde, vor Licht geschützt, bei 40—50° auf dem Wasserbade eingengt und durch Eintragen in das mehrfache Volumen Alkohol gefällt. Der Niederschlag ging beim Trocknen in hellbräunliche, wasserlösliche Körnchen über. Das Präparat No. III wurde durch Eindunsten im luftverdünnten Raum in feste Form gebracht und als gelbbraune, durchschimmernde Lamellen erhalten. Es war ebenfalls leicht in Wasser löslich. Die Substanzen färben sich am Licht oberflächlich grau; vor Licht geschützt, sind sie beliebig lange haltbar und verlieren auch ihre Löslichkeit in Wasser nicht.

- II. 0.4703 g Sbst.: 0.2096 g HgS. — 0.4959 g Sbst.: 0.025 g Na₂SO₄.
Gef. Hg 38.42, Na 1.59.
- III. 0.3484 g Sbst.: 0.1744 g HgS. — 0.361 g Sbst.: 0.0127 g Na₂SO₄.
Gef. Hg 43.06, Na 1.14.

Die Lösungen der vorstehend beschriebenen Präparate geben auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure oder concentrirter Salzsäure einen weissen, gallertigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der beiden Säuren wieder löst. Verdünnte Salzsäure bewirkt ebenfalls Fällung, die sich aber im Säureüberschuss nicht mehr vollständig löst.

Die wässrigen Lösungen des durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium geschützten colloidalen Quecksilberoxyds werden bei Lichtabschluss in der Siedehitze nicht verändert. Bei Gegenwart freien Alkalis tritt dagegen in der Wärme partielle Reduction zu Quecksilber ein. Hydrazinhydrat bewirkt schon in der Kälte unter Aufschäumen Reduction, wobei das Oxyd quantitativ in metallisches Quecksilber übergeführt wird. Wässrige Lösungen von Chlornatrium, Jodkalium, secundärem Natriumphosphat erzeugen in ebensolchen Lösungen der Quecksilberoxydpräparate keine Fällungen. Werden Letztere mit festem Kochsalz oder Ammoniumsulfat gesättigt, so werden sie ausgesalzen. Schwefelammonium färbt die Lösungen dunkel. Ausscheidung von Schwefelquecksilber tritt erst auf Zusatz eines Ueberschusses des Reagens in der Wärme ein. Sublimat erzeugt in den Lösungen keine Fällung. Erwärmt man die Mischung, so verwandelt sie sich in eine weisse Gallerte; dagegen bewirkt Silbernitrat schon in der Kälte eine weisse, käsige Fällung, die ein Gemisch von colloidalen Quecksilberoxyd mit dem Silbersalz der Protalbinsäure bzw. Lysalbinsäure darstellt. Löst man den Niederschlag in Natronlauge, so erhält man ein Gemisch von colloidalen Quecksilber-Oxyd (oder -Hydroxyd) mit ebensolchem Silberhydroxyd und dem Natriumsalz des betreffenden Eiweisspaltungsproductes.

Stellt man in die Lösungen der Quecksilberoxydpräparate einen Streifen metallisches Kupfer, so wird auch bei längerer Dauer des Versuchs kein Quecksilber auf dem Kupfer niedergeschlagen.

Colloidales Quecksilberoxyd mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium in wässriger Lösung zeigt in ausgesprochener Weise die Eigenschaften einer optisch trüben Lösung.