

go ogrzewano, staje się brunatnym; lecz przez gotowanie z wodą, można mu piękny kolor powrócić.

Teorya jego wyrabiania jeszcze nie jest wyjaśnioną. Sądzą, że naprzód tworzy się związek siarku merkuryusza z siarkiem potassium, który się działaniem powietrza rozkłada, na podsiarkon alkaliczny i siarek merkuryusza w wysokim stopniu podzielony. Albo, że siarka tworzy z potażem podsiarkon potażu i wielosiarek, który pod wpływem ciepła odstępuje część siarki, dla bezpośredniego utworzenia cynobru.

574. Azotek merkuryusza, NHg_3 , otrzymał *Plantamour*, wystawiając kwasorodnik drogą mokrą wyrobioną, na kilka-godzinne działanie atmosfery suchego amoniaku. Po działaniu w temperaturze zwyczajnej, ogrzewa się do $+130^\circ$ kąpielą olejową, w prędkim strumieniu amoniaku, dopóki nieprzestanie odchodzić woda. Tym sposobem przygotowany, zawiera jeszcze część kwasorodniku; po wymyciu kwasem saletrzanym, tworzy proszek ciemno-brunatny. W ogrzaniu, uderzeniu lub zetknięciu z mocnym kwasem siarczanym, gwałtownie wybucha. Kwas saletrzany, solny i siarczany rozwolniony, zwolna go rozpuszczają, wydając sole merkuryusza i amoniaku.

575. Chlor łączy się z merkuryuszem bezpośrednio; wedle stosunku do metalu, wydaje chlorek lub chlornik.

Chlorek merkuryusza, ClHg_2 , (*Mercurius dulcis*. *Pañacea mercurialis*. *Calomelas*. *Aquila alba*), jako rzadki minerał (*Quecksilberhornerz*) znajduje się w Idryi, Almaden i innych kopalniach. Sztuczny, zwy-

kle *kalomelem* zwany, jest biały, c. g. = 7,156, bez zapachu i smaku; w zimnej wodzie i w alkoholu nierozpuszczalny; lecz rozpuszcza się w 12,000 cz wody wrzącej i w siarczanie amoniaku; saletran amoniaku zaledwie jego ślady zabiera. Chlor rozpuszcza go i na chlornik zamienia. Kwas solny stężony i wrzący, rozkłada go na merkuryusz i chlornik. Nakoniec, kwas saletrzany gorący rozpuszcza kalomel, wywiązuje dymy czerwone, zamienia go na chlornik i saletran drugiego merkuryuszu.

Potaż i soda gryząca, oddzielają z kalomelu kwasorodek czarny. Roztwór amoniaku także go rozkłada; lecz proszek czarny oddzielony nie zawiera kwasorodu; jest związkiem *chlorku z amidkiem merkuryuszu* $= \text{ClHg}_2 + \text{NH}_2, \text{Hg}$.

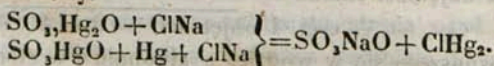
Chlorki alkaliczne i salmiak, szczególnie w obecności materii organicznych, zamieniają go na Hg i ClHg. (*Miahle i Selmi*); na co zważać należy, przy jego użyciu lekarskiem. Z siarką lub fosforem ogrzany, rozkłada się i merkuryusz wydaje.

Chlorek merkuryuszu trudniej ulatuje niż chlornik; przylém w części rozkłada się na Hg i ClHg. Poddając sublimacyi większe massy, można otrzymać piękne słupy czterokątne z zaostrzeniem oktaedrowém, przezroczyste, które silnie załamują i rozpraszają światło. Po utarciu daje proszek żółto-biały. W świetle słonecznem czernieje, zmienia się na mieszaninę metalu i chlorniku; potrzeba więc utrzymywać go w naczyniach nieprzezroczystych. W ciemności pocierany świeci.

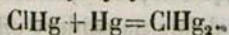
Drogą mokrą wyrobiony, jest proszkiem delikatnym, białym.

576. Do otrzymania kalomelu kilka sposobów podano. Jako związek w wodzie nierozpuszczalny, opada przy strącaniu solą kuchenną lub kwasem solnym, roztworów soli pierwszych merkuryuszu, kwasem saletrzanym zaostrzonych, dla przeszkodzenia opadaniu soli zasadowych. Jednak, najczęściej otrzymują go przez sublimacyą mieszaniny: soli kuchennej z czystym siarczanem pierwszym merkuryuszu. Lecz że trudno tę sól czystą wyrobić, w miejsce jej używają siarczanu drugiego, z dodatkiem merkuryuszu.

W ich wzajemném działaniu tworzy się kalomel i siarczan sody:



Chlorek merkuryuszu także się tworzy, gdy do chlorniku equivalent metalu przybywa:



Ta zamiana łatwo następuje, gdy obadwa ciała wodą zwilgocone, w moździerz płaskim dokładnie utarte, ogrzewa się stopniowo kąpielą piaskową, w kolbie z dnem płaskim.

Do użycia lekarskiego, kalomel musi być w wysokim stopniu podzielony, ażeby skuteczniej na organizm działał. W tym stanie otrzymują go, prowadząc parę do naczyń kamiennych tak obszernych, że się zagęszcza przed zetknięciem z ścianami.

Kalomel sublimowany może zawierać nieco chlorniku, który jako silna trucizna, powinien być oddalony

przed użyciem na lekarstwo. W tym celu, dawniej powtórnie go sublimowano; lecz to pogorszało preparat, ponieważ powiększała się ilość chlorniku. Najskuteczniejszą jest digestya i mycie proszku kalomelu, moenym alkoholem lub eterem, które chlornik merkuryuszu łatwo rozpuszczają.

577. Chlornik merkuryuszu, ClHg , czyli *sublimat gryzący* (*Mercurius sublimatus corrosivus*), w massach bezkolorowych, w półprzezroczystych, z rozłamem promienistym, c. g. 6,5; topi się w $+265^{\circ}$; pod zwyczajnem ciśnieniem wrze w $+295^{\circ}$, wydaje parę c. g. = 9.42, złożoną:

z 1 objętości pary merkuryuszu . . . = 6,974

i 1 objętości chloru = 2,440

c. g. 1 objętości = 9,414.

Rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu i w eterze:

100 cz. wody, na 10° . 20° . 50° . 80 . 100

rozpuszczają: 6,57 7,38 11,34 14,3 53.96.

W roztworze działa na papiery odczynnikowe kwasowo; ma smak ostry, gryzący, metaliczny. Eter łatwo go rozpuszcza, nawet z wody zabiera. W dobrowolném parowaniu krystalizuje w inne formy niż przez sublimacyą. Kryształy drogą mokrą otrzymane, pochodzą od słupa rombowego prostego; w sublimowanym, od oktaedru prostokątnego. Roztwór wodny, w parowaniu wydaje parę ostrego zapachu, od cząstek sublimatu uniesionych; zostając w świetle prędko się zmienia, na kalomel który opada i kwas solny w roztworze rozpuszczony. Ta zmiana łatwiej następuje, gdy materye organiczne są obecne; dlatego preparata lekarskie:

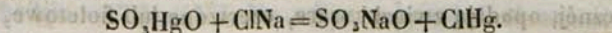
zawierające sublimat razem z gummą, cukrem, olejka-
mi, ekstraktami i t. d. nie powinny być długo przechowywane.

Kwas saletrzany, szczególnież zaś solny, łatwo rozpuszczają go bez zmiany. Kwas siarczany nierozkłada go; nawet w cieple bardzo mało działa.

W roztworze sublimatu, węglany alkaliczne strącają osad biały, chlorniku zasadowego, który wkrótce czerwienieje; podobnie działają alkalia kaustyczne, w ilości niewystarczającej do strącenia kwasorodniku użyte.

Dwuchromian potażu, nie daje w nim osadu; lecz z roztworu wrzącego osiada związek $= 2\text{CrO}_3, \text{KO} + \text{ClHg}$, w słupach rombowych (*Millon*). Gaz siarkowodorowy, z roztworu sublimatu strąca osad biały $= \text{ClHg} + 2\text{SHg}$, który w końcu czernieje i w SHg przechodzi.

578. Chlornik merkuryusza można otrzymać, rozpuszczając HgO w kwasie solnym, albo metal w wodzie królewskiej, nadmiar kwasu solnego zawierającej. Z obu roztworów, ścina się w kryształki igielkowate. Fabrycznie wyrabiają chlornik według przepisu *Kunkla*, sublimując mieszaninę siarczanu drugiego merkuryusza i soli kuchennój:

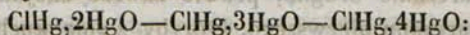


W siarczanie drugim, prawie zawsze znajduje się nieco siarczanu pierwszego, któryby z solą kuchenną kalomel wydawał; dla uniknienia tej niedogodności, dodaje się nieco braunsteinu, ażeby jego kwasorodem podnieść merkuryusz do *maximum* oxydacyi. Zwykle

używają: 5 cz. siarczanu merkuryuszu, 3 cz. soli kuchennój, 1 cz. braunsteinu. Mieszaninę umieszczoną w kolbie szklanej z dnem płaskim, zanurza się po szyję w kąpieli piaskowej. Lekkiem jój ogrzaniem odchodzi woda; potem odkrywa się kolbę do połowy i daje ogień silniejszy, dla ulotnienia sublimatu. Działanie trwa 8—10 godzin. W końcu potrzeba ogień wzmocnić, ażeby sublimat zaczął się topić, przeto większej nabywa spojności. Operacya wykonywa się pod kominem dobrze ciągnącym.

Para sublimatu i jego roztwory są gwałtowną trucizną. Za środek przeciw niej najskuteczniejszy podają białko, z którem wydaje związek nierozpuszczalny (*Orfila*); gluten także pomaga. W bardzo małych ilościach i z największą ostrożnością, przepisują go do użycia wewnętrznego. Ciała umarłych czas niejaki zanurzone w roztworze sublimatu w wodce, nie gniją. Używają go także, do zachowania preparatów anatomicznych, do ochrony drzewa od robactwa i t. d.

579. Dodając potażu, sody lub ich węglanów, do roztworu sublimatu: opadają związki rozmaitego składu, wedle stosunku, temperatury i stężenia roztworów użytych. Jeżeli alkalia są w nadmiarze, opada kwasorodek żółty; używając mniejszej ilości materyi alkalicznej, opadają związki szare, czerwone lub fioletowe, które są *oxichlornikami*:



Podobne związki także się tworzą, w gotowaniu sublimatu z wodą i kwasorodnikiem; albo gdy strumień chloru przechodzi przez wodę, w której HgO zawie-

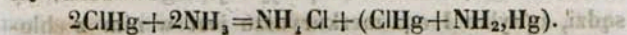
szono. Powoli kwasorodnik staje się świetnym; nabywa koloru czerwono-brunatnego. Związki te, rozkładają się w wyższej temperaturze; sublimat odchodzi, kwasorodnik merkuryuszu zostaje.

580. Sublimat w wodzie rozpuszczony, daje z amoniakiem osady białe, pod ogólném nazwiskiem: *mercurius praecipitatus albus* znane, mające skład zmienny; jednak niektóre między niemi odróżniono, w stosunkach oznaczonych.

Strącając roztwór sublimatu, jak najmniejszym nadmiarem amoniaku: po wymyciu osadu zimną wodą, zostaje materya biała, którą uważano za sól zasadową, z 1 eq. chlorku amoninm i 2 eq. kwasorodniku merkuryuszu złożoną. Lecz doświadczenia *Kane* okazały, że na ten skład zbyt wiele merkuryuszu zawiera; że w suchej destylacyi zaledwie 0,6% wody wydaje, gdy według obliczenia powinno być $3\frac{1}{2}\%$. Rozbiór przez niego wykonany, w *mercur. praecip. albus* okazał: 2 eq. merkuryuszu, 1 eq. chloru, 1 eq. amoniaku = $\text{ClHg}_2 + \text{NH}_3$. Jednak *Kane* nie przyjmuje tego wzoru; ale sądzi, że tylko 1 eq. merkuryuszu jest w nim z chlorem połączony; drugi zaś equivalent nie mogąc się łączyć z amoniakiem, najpodobniej do prawdy jest w związku z *Amidem*; skład przeto *merc. praecip. alb.* będzie = $\text{ClHg} + \text{NH}_2\text{Hg}$. *Kane* nie mógł okazać, iż rzeczywiście braknie jednego equivalentu wodoru; dlatego swój sposób widzenia składu tego preparatu, podał jako przypuszczenie prawdopodobne. Dopiero *Ullgren* myśl jego potwierdził; okazał, że w *mercur. praecip. albus* nie ma kwasorodu; gdy bowiem po wy-

suszeniu ciepłem $+100^{\circ}$ w powietrzu suchem, prowadził nad nim strumień suchego kwasu solnego: tworzył się tylko chlornik merkuryusza i salmiak, bez śladów wilgoci, która obok kwasu solnego byłaby jeszcze widoczniejszą. Że w nim nie ma NH_3 , ale NH_2 , dowodzi następującem rozumowaniem: gdyby *merc. praec. albus* ClHg_2NH_3 zawierał, z działania kwasu solnego otrzymanoby poprostu calomel i salmiak; lecz jeżeli kwas solny działa na związek $=\text{ClHg}_2+\text{NH}_2$, equivalent kwasu musi odstąpić jednego equivalentu wodoru, jednemu equivalentowi amidu, dla utworzenia amoniaku; chlor zaś uwolniony, łączy się z chlorkiem i ClHg_2 na 2ClHg zamienia.

Można jeszcze mieć dowód, z samego sposobu wyrobienia tego związku. Ponieważ w nim kwasorodu nie ma, w roztworze zaś znajduje się salmiak: przeto equivalent wodoru do utworzenia amonium potrzebny, musiał być wzięty z amoniaku, który się przez to na amid zamienił i z merkuryuszem połączył, jak to wyraża wzór:



581. Gdy amoniak na kalomel działa, oddziela się także proszek czarny, który według doświadczeń *Ullgrena*, kwasorodu nie zawiera: Skład jego *Kane* wyraża wzorem: $\text{ClHg}_2 + \text{NH}_2, \text{Hg}_2$.

Doświadczenia obu tych chemików, są w nauce wielkiej wagi; potwierdzają przypuszczenie amidu (NH_2), który podobnie jak cyan, może się z ciałami nieorganicznymi łączyć; w związkach tych zachowuje się jak ciało haloidowe złożone. Merkuryusz tworzy z niem

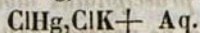
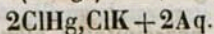
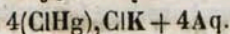
dwa związki, kwasorodkom odpowiednie. W naturze organicznej znamy go w *oxamidzie* i *benzamidzie*.

582. *Mercurius praecipitatus albus*, z wodą gotowany, zamienia się na proszek żółty ciężki i na salmiak, który w wodzie pozostaje. Gaz wodorowy do utworzenia salmiaku (Cl, NH_4), w tém działaniu koniecznie potrzebny, został wzięty z wody; jój kwasoród wszedł do osadu, który od utworzonego kwasorodniku przybiera kolor żółty. W salmiaku mieści się połowa chloru; połowa też amidu zamienia się na amoniak. Wzór: $2(\text{ClHg} + \text{NH}_2\text{Hg}) + 2\text{HO}$ okazuje, że się tworzy salmiak $= \text{ClNH}_4$, tudzież związek $= \text{ClHg}, \text{NH}_2\text{Hg} + 2\text{HgO}$.

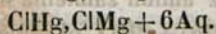
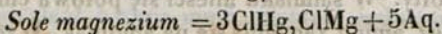
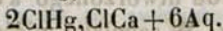
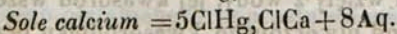
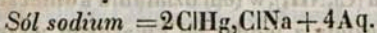
Podobny produkt tworzy się, działaniem ługu alkalicznego na *mercurius praecipit. alb.* Ogrzewając go stopniowo do temperatury $+360^\circ$ nieprzechodzącę: odchodzi amoniak i chlorek merkuryusza amoniakalny; w retortce zostaje związek czerwony $= 2\text{ClHg} + \text{NHg}_3$, zawierający *azotek merkuryusza*, w stanie odosobnionym już znany (k. 553).

583. Chlornik merkuryusza łatwo się łączy z chlorkami innych metalów; wydaje związki krystaliczne. *Bonsdorf* uważa je za *chloro-merkuryany*, w których sublimat przejmuje rolę kwasu. Związki te tworzą się bezpośrednio, gdy do roztworu chlorku na zimno nasyczonego, dodaje się sublimatu w proszku, dopóki się rozpuszcza. Roztwór taki, słabem ciepłem albo pod dzwonem nad kwasem siarczanym odparowany, po niejakim czasie krystalizuje.

Sole potassium mają wzory:



Rzecz uwagi godna, że zawierają jednakową liczbę quev. wody i chlorniku.



Sól alambrotowa = $\text{ClHg}, \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HO}$. krystalizuje w długie słupy rombowe, ostrego smaku metalicznego; rozpuszcza się w $\frac{2}{3}$ wody; w wyższej temperaturze jest lotna.

Chlornik merkuryuszu, z chlorkiem potassium i chlornikiem miedzi rozpuszczony, w dobrowolnem parowaniu wydaje słupy rombowe, na końcu ścięte lub sklinowane, koloru smaragdowego, w powietrzu suchem nie zmienne.

584. Związki merkuryuszu z bromem, odpowiada ją związkóm z chlorem; są do nich podobne.

Jodek merkuryuszu, JHg_2 , tworzy się bezpośrednio, przez tarcie 8 cz. merkuryuszu z 5 cz. jodu, zwilgoconego małą ilością alkoholu; lecz go najłatwiej drogą mokrą otrzymują. Strącony z soli pierwszych merkuryuszu, roztworem jodku potassium: opada w proszku ciemnym brudno-zielonym; od światła słonecznego ciemnieje; w cieple nabywa przechodnio koloru czerwonego. Prędko ogrzany, topi się i ulatnia bez zmiany;

w ogniu zaś powolnym, rozkłada się na metal i jodnik. Jest nieco rozpuszczalny w saletranie merkuryuszu i jodku potassium.

Jodnik merkuryuszu, JHg , opada w proszku szkarłatnym, c. g. 6,32, gdy do roztworu chlorku merkuryuszu dodaje się jodku potassium. Nie rozpuszcza się w wodzie, lecz łatwo jest rozpuszczalny w kwasach, alkaliach, w wielu solach merkuryuszu i w jodkach alkaliów. Rozpuszczony w miernie stężonym roztworze jodku potassium, po wolném ostygnięciu krystalizuje w tablice, powstałe ze ścięcia kątów oktaedru kwadratowego. Łatwo się topi i żółknie; potem bez zmiany ulatuje w parę c. g. 15,68, najcięższą z wszystkich dotąd znanych; zagęszcza się na sublimat żółty, z tablic rombowych złożony. W tym stanie, nie zmienia się od powietrza i światła; lecz przez tarcie lub narysowanie końcem ostrym, w punkcie dotknięcia nabywa koloru szkarłatnego, który się widocznie rozszerza w całej massie jodniku. Jestto fenomen podobny jak w *chlorku lithium* lub w *miodanie amoniaku*; zależy od ruchu wewnętrznego cząstek, w chwili ich przejścia z jednej do drugiej postaci. Jodnik merkuryuszu z jodkami alkaliów tworzy *jodmerkuryany*.

585. **Cyannik merkuryuszu, CyHg .** Powinowactwo cyanu do merkuryuszu jest tak silne, że kwasorodnik merkuryuszu z cyanku potassium zabiera cyan, a uwalnia potaż; jeżeli zaś wnosimy go do flaszki napelnionej cyano-wodorem: działanie następnie tak nagle, że para wody współcześnie utworzona, powiększając swą objętość niekiedy naczynie rozsadza. Dotąd nie-

znamy związku odpowiedniego kwasorodkowi; we wszystkich przypadkach tworzy się cyannik.

Otrzymywanie go byłoby najkrótszém, przez rozpuszczenie HgO w kwasie pruskim; zwykle jednak nieużywa się téj drogi. Następującą podaje *Winckler*, za lepszą od innych. 15 drachm cyanku żółtego w proszku, 13 drachm stężonego kwasu siarczanego, rozlanego 12 uncjami wody: destyluje do suchości w retortce tubularnej, opatrzonej odbieralnikiem szczelnie przylutowanym, 4 uncye wody zawierającym. Po ukończonej destylacyi, odlewa 2 drachmy kwasu, resztę zaś kłóci z 2 uncjami kwasorodniku, dopóki zapach kwasu pruskiego nie zginie. Roztwór zléwa, dodaje 2 drach. kwasu zachowanego, ażeby zobojętnić cyanek, który mógł zabrać nadmiar zasady. Z roztworu odparowanego otrzymuje 12 drachm cyanniku. Można go także otrzymać, gotując 1 cz. cyanku żółtego, z 2 cz. sproszkowanego siarczanu merkuryusza. Po 10 minutach wrzenia, z rozcieku na gorąco odfiltrowanego, wczasie stygnięcia krystalizuje 1 część cyanniku. Rozciek pozostały, po odparowaniu alkoholem wygotowany, jeszcze $\frac{1}{4}$ cz. cyanniku wydaje. Jeżeli mieszanina po gotowaniu ma kolor błękitny, potrzeba dodać nieco siarczanu merkuryusza.

586. Cyannik merkuryusza, z roztworów odparowanych krystalizuje, w słupy czworokątne i piramidy podwójne, bezwodne, białe, smaku ściągającego; rozpuszcza się obficie w wodzie gorącej, mało w alkoholu. Rozkłada go: kwas solny jodowodorowy, siarkowo-

dorowy; rozpuszcza się bez zmiany w kwasie saletrzanym; kwas siarczany zamienia go na materyą białą, do kłajstru podobną. W roztworze wrzącym potażu rozpuszcza się bez rozkładu. W wyższej temperaturze opuszcza cjan i wydaje merkuryusz metaliczny; jeżeli zaś był wilgotny, wywiązuje kwas pruski, amoniak, kwas węglany i merkuryusz.

Gotowany z kwasorodnikiem merkuryuszu, przechodzi w cyannik zasadowy = $\text{CyHg}, 3\text{HgO}$ rozpuszczalniejszy i trudniej krystalizujący w małe igielki. W tym stanie nasycenia, znajduje się część cyanniku otrzymywanego przez gotowanie berlinerblau z kwasorodnikiem merkuryuszu; dlatego, rozciek po rozkładzie potrzeba kwasem pruskim zobojętnić.

587. Cyannik merkuryuszu łączy się z wieloma cyankami, chlorkami, bromkami i jodkami metalicznymi. Połączenia te otrzymują, wlewając cyannik do roztworu nasyconego chlorku; poczem paruje się bardzo słabym ciepłem, albo w próżni jeżeli mają być piękne kryształy.

Cyannik merkuryuszu i potassium, CyHg, CyK , krystalizuje w oktaedry.

Z jodkiem *potassium*, ścina się w małe słupy 4° kątnie = $2\text{CyHg} + \text{JK}$, blasku perłowego, w wodzie zimnej trudno-rozpuszczalne. Alkalia nie rozkładają tego związku.

Z bromkiem *potassium* krystalizuje w łuszczyki perłowe = $2\text{CyHg} + \text{BrK} + 4\text{HO}$, w wodzie zimnej trudno, w alkoholu nieco rozpuszczalne.

Z bromkiem *sodium*, krystalizuje w długie kryształy