

#### 401. Karl Heumann: Ueber einige Verbindungen des Schwefelquecksilbers.

(Eingegangen am 20. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wie früher berichtet<sup>1)</sup> wurde von mir bei dem Versuch, Zinnober auf nassem Wege durch Kupferpulver zu entschweifeln, ein schwarzes Produkt erhalten, welches ein Gemenge von Schwefelkupfer, unverändertem Kupferpulver und metallischem Quecksilber war. Damals führte ich an, dass heisse, mässig verdünnte Salpetersäure zunächst Kupfer und Quecksilber löste, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurückblieben, und dass der Rückstand, wenn letztere durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure gelöst sind, seine Farbe fast plötzlich in Weiss umändert. Der so entstandene weisse Körper interessirte mich durch sein Verhalten gegen Ammoniak und Alkalien, da er in Berührung mit diesen Reagentien sofort tiefschwarz wurde, hierauf aber beim Kochen mit Salpetersäure allem Anschein nach mit seinen früheren Eigenschaften regenerirt werden konnte.

Genauere Untersuchung dieser Verbindung zeigte nun, dass dieselbe identisch ist mit dem weissen Niederschlag, welchen eine geringe Menge Schwefelwasserstoff in der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hervorbringt. Der so erhaltene Körper besitzt bekanntlich die Zusammensetzung:  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und lässt sich auch durch Digestion von frisch gefälltem Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung des genannten Quecksilbersalzes darstellen. Durch die Untersuchungen Palm's<sup>2)</sup> und Barfoed's<sup>3)</sup>, welche Chemiker sich eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, sind uns noch eine Reihe analog zusammengesetzter Niederschläge bekannt geworden, die als Verbindungen des Quecksilbersulfids mit verschiedenen Salzen desselben Metalls anzusehen sind.

Das Schwarzwerden dieser Niederschläge durch Alkalien beruht auf der Abscheidung von Schwefelquecksilber. Die oben erwähnte weisse Verbindung wird durch Uebergiessen mit Natronlauge im ersten Moment gelb, dann braun und endlich schwarz; beim Erwärmen sind diese Zwischenstufen jedoch kaum wahrzunehmen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit enthält salpetersaures Natrium, während der Bodensatz ein Gemenge von 2 Mol.  $\text{HgS}$  auf 1 Mol.  $\text{HgO}$  ist. Verdünnte Säuren lösen Letzteres auf; kocht man aber einige Zeit mit wenig concentrirter Salpetersäure, so wirkt das entstandene salpetersaure Quecksilberoxyd auf das abgeschiedene Schwefelqueck-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 752 u. Annal. Chem. Pharm. Bd. 173, 21.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Ch. 1863 u. Pharm. Zeitschrift f. Russland I, 120, welche mir leider nicht zur Verfügung stand.

<sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. 1864. I, 230.

silber und erzeugt wiederum jene weisse Verbindung, welche durch Alkalien geschwärzt wird.

Somit ist die Frage über die beobachtete Regenerirung dieses Körpers beantwortet. Das erste Entstehen desselben, durch Kochen jenes schwarzen Entschwefelungsproduktes des Zinnobers mit Salpetersäure, beruht dagegen auf der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches durch Lösen des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers gebildet wurde, auf das noch vorhandene Schwefelkupfer. Diese beiden Körper setzen sich, wie bekannt, um in die mehrerwähnte weisse Verbindung und in sich lösendes, salpetersaures Kupfer.

Ausser den weissen, durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf amorphes schwarzes Schwefelquecksilber zu erhaltenden Verbindungen, hat Palm noch die Existenz ähnlich zusammengesetzter, aber rother Additionsprodukte des Zinnobers zu Quecksilbersalzen behauptet und angegeben<sup>1)</sup>, dass durch mehrstündige Digestion sehr fein präparirten Zinnobers mit concentrirten Lösungen von  $\text{Hg Cl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg SO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  etc. mehr oder weniger fahlrothe Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung entstünden.

Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme zulassen, der krystallisirte Zustand des Zinnobers dauere selbst in dessen chemischen Verbindungen noch fort, so wäre die Existenz jener rothen Körper, welche Palm als durchaus nicht identisch mit den aus amorphem Schwefelquecksilber bereiteten beschreibt, der sicherste Beweis dafür, dass Zinnober und schwarzes Quecksilbersulfid nicht nur durch äussere physikalische Eigenschaften, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden sind; mit anderen Worten, dass sie, wie ihre Verbindungen, polymere Körper sind. Nur eine ganz besondere Art von Isomerie wäre noch denkbar, wenn nämlich das Schwefelquecksilber in der einen Form aus zweiwerthigem Hg und zweiwerthigem S, in der anderen aber aus Schwefel und Quecksilber von einer sonstigen, aber gleichen Werthigkeit gebildet würde.

Palm's Angabe bezüglich der Verbindung des Zinnobers mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde bereits einmal von Barfoed<sup>2)</sup> in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung in Zweifel gezogen; denn durch genügend lange Digestion erhielt er aus Zinnober schliesslich dieselbe weisse Verbindung wie aus schwarzem Hg S. Meine Versuche bestätigen vollkommen Barfoed's Resultat und beweisen ferner, dass auch essigsäures Quecksilberoxyd durch Kochen den Zinnober in die bekannte lösliche Verbindung überführt, welche sich aus gefällttem Hg S so leicht erhalten lässt. Während es mir, selbst durch sehr

<sup>1)</sup> Jahresber. f. Chemie 1863 u. Pharm. Zeitschr. f. Russland I, 120.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Ch. 1864, 280.

lange fortgesetztes Kochen, nicht gelang, den Zinnober durch Quecksilberchlorid in ein weisses Pulver zu verwandeln, gab derselbe mit Quecksilbersulfatlösung doch nach mehrstündiger Einwirkung der siedenden Flüssigkeit ein weisses Produkt, das aus lauter mikroskopisch kleinen Nadelchen bestand und dieselben Reactionen zeigte, wie der aus schwarzem Schwefelquecksilber erhaltene Körper.

Dass im Anfang der Einwirkung vielleicht doch, wenn auch vorübergehend, rothe Verbindungen entstünden, ist deshalb unwahrscheinlich, weil das Digestionsprodukt, so lange es noch rothgefärbt ist, bei der Zerlegung durch Natriumhydrat ein schwarzes Gemenge von Quecksilberoxyd mit amorphem Schwefelquecksilber liefert, welches beim Auflösen in verdünntem Königswasser stets schwerer löslichen Zinnober hinterlässt, der erst durch fortgesetztes Kochen vollständig oxydirt wird. Ist das Digestionsprodukt dagegen rein weiss, so bleibt nach der Zersetzung durch Natronlauge beim Auflösen in Königswasser kein Zinnober zurück; ein Beweis also, dass die Wirkung des Quecksilbersalzes noch nicht beendet und unangegriffener Zinnober noch vorhanden ist, so lange das Produkt eine röthliche Farbe zeigt.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, Oct. 1874.

#### 402. Karl Heumann: Einwirkung des Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber.

(Eingegangen am 20. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Mit Recht liess sich vermuthen, dass das eigenthümliche Vermögen des Quecksilbersulfids sich mit Quecksilbersalzen direct additionell zu vereinigen, auch gestatten würde, Verbindungen desselben mit anderen Metallsalzen herzustellen.

Als dem Quecksilberchlorid nahestehend wählte ich das Kupferchlorid, dessen Lösung aber selbst bei längerem Kochen keine Wirkung auf rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber ausübte; als ich jedoch concentrirte Salzsäure zufügte, um die etwaige Bildung von Kupferchlorür zu unterstützen, entstand sehr schnell ein brillant orangegelbes Pulver, während die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe annahm. Letztere wurde in der That durch Kupferchlorür verursacht, welches sich in dem überschüssigen Kupferchlorid mit jener Farbe löste.

Der gelbe Niederschlag enthält viel Schwefel beigemengt, kann aber durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff leicht von demselben befreit werden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

