

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.

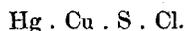
#### 402. Karl Heumann: Einwirkung des Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber.

(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.

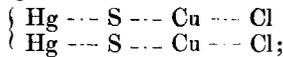
Als dem Quecksilberchlorid nahestehend wählte ich das Kupferchlorid, dessen Lösung aber selbst bei längerem Kochen keine Wirkung auf rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber ausübte; als ich jedoch concentrirte Salzsäure zufügte, um die etwaige Bildung von Kupferchlorür zu unterstützen, entstand sehr 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:

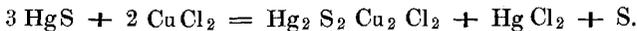


Berechnet.		Gefunden.	
Hg	60.44	Hg	60.15
Cu	19.16	Cu	19.01
S	9.67	S	9.85
Cl	10.72	Cl	11.00
	99.99		100.01.

Die Analogie der Bildungsweise und der Reactionen dieses Körpers mit den oben erwähnten Quecksilberverbindungen und speciell mit dem aus Quecksilberchlorid und -sulfid erhaltenen Produkt veranlasst mich jedoch, die durch die Analyse gefundene Formel zu verdoppeln. Der gelbe Körper kann hiernach entweder als eine molekulare Anlagerung nach der Formel  $2 \text{HgS} \cdot \text{Cu}_2 \text{Cl}_2$  betrachtet werden, oder es kommt ihm folgende Constitution zu:



durch die Zersetzungen habe ich dieselbe bestätigt gefunden. Das Entstehen dieser Verbindung lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



In der That wird bei der Reaction Schwefel abgeschieden, während Quecksilberchlorid in der Lösung nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten von Kupferchlorür ist wohl zum Theil durch eine anderweite Umsetzung nach der Gleichung  $\text{HgS} + 2 \text{CuCl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cu}_2 \text{Cl}_2 + \text{S}$  begründet, zum Theil aber jedenfalls auch durch die secundäre Wirkung, welche nachgewiesenermassen Kupferchlorid auf den bereits fertig gebildeten gelben Körper ausübt.

Concentrirte Salzsäure, von der die gelbe Verbindung in der Kälte nicht angegriffen wird, löst beim Kochen  $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$ , wobei deutlich geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff wahrgenommen wurde. Verdünnte Schwefelsäure verändert selbst in der Siedhitze den Körper in keiner Weise; nur kochende concentrirte Säure zersetzt denselben unter Entwicklung von  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$ . Hierbei bleibt ein glänzend weisser Rückstand, aus welchem durch Wasser alles Kupfer als Sulfat ausgezogen werden kann. Der weisse, noch nicht analysirte, unlösliche Rest, ist eine jener Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd; denn er zeigt alle Reactionen dieser Körper.

Natriumhydrat färbt obige gelbe Verbindung, insbesondere beim Erwärmen, tief schwarz, und während alles Chlor in Lösung geht und Sauerstoff an seine Stelle tritt, resultirt ein Gemenge von 2 Mol.  $\text{HgS}$  auf 1 Mol.  $\text{Cu}_2 \text{O}$ . Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst beim Erwärmen mit diesem Gemisch nur wenig Kupfer; auffallender Weise aber viel Quecksilber, während doch Schwefelquecksilber für sich nicht von verdünnter Salzsäure gelöst wird. Dies setzt voraus, dass

Quecksilberoxyd in dem schwarzen Niederschlag enthalten ist, und dass also der orangegelben Verbindung obige Constitution unmöglich zukommen würde, weil aus derselben sich nicht erklären lässt, wie in Folge der Ersetzung von 2 At. Chlor durch 1 At. Sauerstoff Quecksilberoxyd entstehen kann. Dass dieser Widerspruch indess nur ein scheinbarer ist, und die angenommene Constitutionsformel durch die erwähnte Thatsache nicht irritirt wird, ergibt sich aus folgendem Versuch.

Gefälltes und ausgewaschenes Schwefelquecksilber wird mit ebenso behandeltem Kupferoxydul und etwas Wasser gemengt und gelinde erwärmt. Alsbald findet Reaction statt, die Farbe des Gemischs ändert sich, wird dunkler, und Salzsäure zieht nun vorzugsweise Quecksilber aus, während Kupfersulfür zurückbleibt. Es ist also eine Zersetzung eingetreten nach der Gleichung



Dies ist auch der Vorgang, welcher bei der Zerlegung des gelben Körpers durch Natriumhydrat und hierauf folgendes Erwärmen mit Salzsäure stattfand.

Das Gemenge von 2 Mol. HgS und 1 Mol.  $\text{Cu}_2\text{O}$  tauscht alsbald seine Bestandtheile aus und liefert ein Gemisch von  $\text{HgO} + \text{HgS} + \text{Cu}_2\text{S}$ ; kein Wunder also, dass Chlorwasserstoff nun hieraus Quecksilberoxyd auflöste; obwohl der Niederschlag ursprünglich alles Quecksilber als Sulfid enthalten hatte.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die mehrfach erwähnte gelbe Verbindung fast ebenso leicht aus Zinnober wie aus gefällttem Schwefelquecksilber erhalten werden kann, dass aber durch Digestion von Kupfersulfür oder -sulfid mit Quecksilberchlorid, wie schon bekannt, nur der weisse Körper  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$  entsteht. Demnach lässt sich auf diesem Weg keine kupferhaltige Doppelverbindung erzeugen, wie aus Schwefelquecksilber und Kupferchlorid.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, October 1874.

#### 403. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 21. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von Gerver<sup>1)</sup> ausgeführte Untersuchung der Orthotoluidinsulfosäure liefert noch nicht genügende Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Structurformel und machte eine Wiederaufnahme der Versuche wünschenswerth. Erst in diesem Sommer gelangte ich wieder in Besitz von einigen 100 Gr. Orthotoluidin und veranlasste Hrn. Pagel,

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 169, 373.