

**367. Wilhelm Bruns und Otto von der Pfordten:
Ueber das Quecksilberoxydul.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Silberoxydul hatte der eine von uns die Vermuthung ausgesprochen ¹⁾, dass der Zerfall des Quecksilberoxyduls durch die Einwirkung indifferenten Körper unter Bildung von Metall und Sauerstoff statthaben könne. Wir haben deshalb neue Versuche über das Quecksilberoxydul gemacht, welche im Allgemeinen ergeben haben, dass das Oxydul überhaupt nicht frei von Quecksilber und Oxyd erhalten werden kann, dass aber obige Annahme über seinen Zerfall sich nicht bestätigt hat. Dagegen wurde der Grund jener Einwirkung indifferenten Stoffe klar gelegt und diese, nur in dem Handbuch von Gmelin ²⁾ enthaltenen Beobachtungen, die in neuere Lehrbücher nicht übergangen, richtig gestellt. Als Kriterien zur Beurtheilung der Zusammensetzung der Präparate wurden betrachtet:

Quecksilberoxydul in völlig reinem Zustand, also frei von Metall und Oxyd, musste

1. mit Salzsäure kein lösliches Chlorid geben (HgO),
2. mit Gold keine Amalgamirung (Hg),
3. sich in Essigsäure ohne Rückstand auflösen (Hg_2O).

Die Probe mit Gold ist unzweifelhaft die empfindlichste; sie wurde mit sorgfältig gereinigten Goldmünzen angestellt.

Zunächst wurde, da eine Zersetzung durch Wasser von H. Rose ³⁾ angegeben war, das Quecksilberoxydul ohne alle Anwendung von Wasser dargestellt.

Die Behandlung einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit alkoholischem Kali erwies sich als unthunlich, weil das entstehende Kaliumnitrat mit Alkohol nicht ausgewaschen werden kann. Dabei wurde nur constatirt, dass man einen Ueberschuss von Alkali anwenden muss, da nur dann die Fällung schwarz ist; mit wenig Alkali entsteht ein heller gelblicher Körper, wahrscheinlich ein basisches Quecksilberoxydulsalz.

Es wurde nunmehr essigsäures Quecksilberoxydul mit überschüssigem alkoholischem Kali im Mörser angerieben und das gebildete Oxydul mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und getrocknet.

¹⁾ von der Pfordten, diese Berichte XX, 1471.

²⁾ Gmelin-Kraut III, 748.

³⁾ loc. cit.

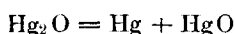
Schon im feuchten frisch gefällten Präparat konnte mit der Goldreaction metallisches Quecksilber nachgewiesen werden, auch wenn der ganze Fällungsprocess bei Lichtabschluss vorgenommen wurde. Die mit Salzsäure erzeugte Menge Chlorid war noch minimal; in Essigsäure war das Product scheinbar vollkommen löslich. Aber beim Trocknen und Aufbewahren nahm sowohl der Oxydgehalt beträchtlich zu, als auch wurde beim Behandeln mit Essigsäure ein deutlicher Rest von zurückbleibendem grauen metallischen Quecksilber erhalten.

Ganz ebenso verhielten sich nach den in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden unter Anwendung wässriger Lösungen dargestellte Präparate von Quecksilberoxydul; nur war der Oxyd- und Metallgehalt hier schon von Anfang an viel beträchtlicher.

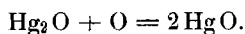
Diese Beobachtungen gewannen eine andere Beleuchtung durch die Feststellung, dass das trockene Quecksilberoxydul an der Luft an Gewicht zunimmt, also nur in geschlossenen Gefässen abgewogen werden kann. Die Präparate waren völlig frei von Alkali. Ein Wassergehalt war überhaupt nicht die Veranlassung der Gewichtszunahme, denn mehrere Versuche von Wasserbestimmungen führten zu negativen Resultaten. Es kann also nur Sauerstoff sein, was aus der Luft hinzutritt; mit anderen Worten: Quecksilberoxydul oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich an der Luft zu Oxyd. Diese Thatsache war bisher noch unbekannt.

Diese Oxydation scheint nun bei Gegenwart von Feuchtigkeit leichter von Statten zu gehen, als über Schwefelsäure. Denn während ein offen liegendes Präparat in 12 Stunden von 5.7635 auf 5.7727 stieg, also 0.16 pCt. zunahm, geht diese Oxydation in trockner Luft weit langsamer. Eine im Vacuum getrocknete Portion wog 10.8543; nun wurde sorgfältig getrocknete Luft in den Glasexsiccator durch das Ansatzrohr einströmen lassen und die Substanz 24 Stunden mit dieser in Berührung gelassen. Sie wog nun 10.8634, bei nochmaliger Wiederholung 10.8715; also nahm sie 0.08—0.09 pCt. zu.

Quecksilberoxydul zersetzt sich also nicht nur nach der Gleichung:



in entsprechende Mengen Oxyd und Metall, sondern es oxydirt sich auch unter Sauerstoffaufnahme nach der Gleichung:



Dafür, dass beide Prozesse leichter bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen, spricht auch, dass die mit wässrigen Lösungen dargestellten Producte von Anfang an mehr Oxyd enthielten, als die mit Alkohol erhalten. Man kann sich daher der Empfehlung von Duflos¹⁾ anschliessen, das Präparat mit Alkohol zu bereiten, muss aber con-

¹⁾ Gmelin, l. c.

statiren, dass es auch auf diese Weise niemals frei von Metall und Oxyd zu erhalten ist.

Das Licht scheint im Zeitraum der Darstellung eine besondere Zersetzung des Quecksilberoxyduls nicht hervorzurufen.

Bei tagelangem Erhitzen auf 100° zerfällt das trockene Präparat völlig in Oxyd und Metall, jedoch entsteht durch Oxydation relativ viel mehr von ersterem.

Es wurden endlich folgende quantitative Versuchsreihen angestellt:

Ein Präparat ergab bei der ersten Analyse einen Gesamtquecksilbergehalt von 95.76 pCt. Quecksilber (berechnet sind 96.17 pCt.), bei der zweiten 95.1 pCt., hatte also schon, trotzdem es in verschlossenem Gefäss aufbewahrt wurde, Feuchtigkeit angezogen.

Es wurde nun zuerst versucht, Quecksilber, Oxydul und Oxyd durch Behandeln mit Essigsäure quantitativ zu trennen und zu bestimmen. Dies erwies sich aber nach mehrfachen Versuchen als unthunlich, da die Lösung in Essigsäure ziemlich schwierig von Statten geht, bei längerem Erwärmen damit aber augenscheinlich das fein vertheilte Quecksilber sich partiell mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es wurde bedeutend weniger Gesamtquecksilber gefunden und trat schliesslich eine fast klare Lösung ein, während graues Quecksilber hätte zurückbleiben sollen. Man war also im Unklaren, wie stark und lange man hätte erhitzen sollen, um einerseits alles Oxydul zu lösen, andererseits kein Quecksilber zu verlieren. Ueberdies konnte auch bei dem langen Kochen Oxydulsalzlösung durch den Luftsauerstoff partiell in Oxydsalzlösung übergehen.

Es wurde darum das Präparat mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sowohl Metall als auch Oxydulsalz als Oxydul in Lösung gehen, Oxyd aber als Oxydsalz. Aus der Lösung fällte Kochsalzlösung 85.0 pCt. Quecksilber, aus der zurückbleibenden Oxydsalzlösung Schwefelwasserstoff 10.01 pCt.

Der Gesamtgehalt betrug sonach 95.01 pCt. Quecksilber, während 95.1 pCt. anfänglich gefunden waren. Nun wurde die Substanz 12 Stunden lang unter Wasser erhitzt (unter Erneuerung des Wassers) und wiederum analysirt.

Nunmehr waren 76.70 pCt. Quecksilber als Oxydul, 14.02 pCt. als Oxyd in Lösung. Der Gesamtgehalt hatte um 4.29 pCt. abgenommen, wohl durch Verdampfung von Quecksilber. Der Oxydgehalt aber war um 4.01 pCt. gestiegen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde zuerst der Gesamtquecksilbergehalt zu 94.32 pCt. ermittelt, das aus 87.02 pCt. Oxydulsalzlösung (also von Hg und Hg₂O stammend) und 7.30 pCt. als Oxyd Vorhandenem bestand.

Nach dem diesmal 24 Stunden andauernden Erwärmen unter Wasser war der Oxydgehalt von 7.3 auf 28.67 pCt. gestiegen; durch Liegen an der Luft in derselben Zeit jedoch von 7.3 auf 16.24 pCt. (Vergl. die Zahlenangabe oben über die Zunahme an der Luft.)

Hierdurch sind unsere obigen Angaben zahlenmässig bestätigt; eine besondere Einwirkung indifferenten Körper konnte, wie gesagt, nicht constatirt werden; es scheint nur, dass Wasser die Oxydation beschleunigt. Die mehrfach erwähnten Angaben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxydation an der Luft von den früheren Beobachtern übersehen wurde.

368. H. Biltz: Ueber die Moleculargrösse des Schwefels¹⁾.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die pyrochemischen Untersuchungen der letzten Zeit haben zu dem Resultat geführt, dass die complicirteren Moleküle verschiedener Metallchloride, auf deren Dasein man aus entsprechenden Dichtewerthen geschlossen hatte, in der That nicht existiren, und dass der Irrthum, der zu ihrer Annahme geführt hat, dadurch zu erklären ist, dass der Dampf dieser Substanzen erst ganz beträchtlich über ihrem Siedepunkt — ähnlich, aber in noch höherem Maasse als der Essigsäuredampf — sich in normales Gas von constanter Dichte verwandelt, während man bei dazwischen liegenden Temperaturen grössere Werthe findet, die mit einer Steigerung der Temperatur geringer werden und höher mit einer Abnahme derselben, nie aber innerhalb irgend erheblicher Intervalle constant sind²⁾. So zeigten Nilson und Petterson, dass die von Deville und Troost aufgestellte Formel Al_2Cl_6 für das Aluminiumchlorid nicht zu halten sei; Biltz und V. Meyer, dass das Zinnchlorid nicht Sn_2Cl_4 sei, Letzterer und W. Grünwald, dass das Eisenchlorid nicht der Formel Fe_2Cl_6 entspreche. Diese Resultate machten es wünschenswerth, die Dichtebestimmungen des Schwefels, für den man bisher sechsatomige und zweiatomige Moleküle

¹⁾ Eine ausführliche Abhandlung über diese Untersuchung mit genauer Darlegung der dabei angewandten Methoden und Apparate, beabsichtige ich demnächst in der »Zeitschrift für physikalische Chemie« zu veröffentlichen.

²⁾ Die Frage, ob diese Erscheinung allgemein eine rein physikalische oder aber auf sehr complicirte Polymerieen zurückzuführen ist, lasse ich hier unerörtert.