

444. Th. Poleck und Carl Goercki: Ueber neue Sulfochloride des Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Millon und Roucher¹⁾ sind sechs Quecksilberoxychloride bekannt geworden, von denen drei, das Di-, Tri- und Tetraoxychlorid im pharmaceutischen Institut zu Breslau durch K. Thümmel in ihrem gegenseitigen Verhalten eingehend studirt worden sind²⁾.

Es lag nahe, die Existenz analoger Sulfochloride des Quecksilbers anzunehmen. Da von diesen bis jetzt nur das dem Dioxychlorid, $2 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, entsprechende Disulfochlorid, $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, durch eine Arbeit von H. Rose aus dem Jahre 1828³⁾ bekannt war, so war es eine lohnende Aufgabe, die anderen den Oxychloriden entsprechenden Sulfochloride des Quecksilbers aufzusuchen. Hr. Goercki wurde zur Lösung dieser Aufgabe veranlasst und wird demnächst die von ihm erhaltenen Resultate in seiner Dissertation mit allen analytischen Daten veröffentlichen. Inzwischen senden wir diese vorläufige Mittheilung voraus.

H. Rose ging in seiner Arbeit von der bekannten Thatsache aus, dass Quecksilberchlorid sowohl, wie Quecksilberoxydsalze durch unzureichende Mengen von Schwefelwasserstoff zunächst weiss gefällt und erst durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff vollständig in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt werden.

Rose drückte auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung der weissen Verbindung durch die Formel $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ aus. Er erhielt denselben Körper durch Kochen von frisch gefälltem und noch feuchtem Quecksilbersulfid mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid. Der gut ausgewaschene weisse Niederschlag besass dieselbe Zusammensetzung. Weitere Versuche zur Darstellung anderer Sulfochloride des Quecksilbers wurden von H. Rose nicht angestellt und auch von anderen Chemikern nicht veröffentlicht⁴⁾.

Diese Thatsachen und die Zusammensetzung der weissen Verbindung wurden durch unsere Untersuchung bestätigt und gleichzeitig gezeigt, dass, wenn gleiche Molekeln Quecksilberchlorid- und Sulfid

¹⁾ Journal für prakt. Chemie 49, 363.

²⁾ Archiv der Pharm. 223, 918.

³⁾ Poggendorff, Annalen der Physik 13, 59.

⁴⁾ R. Schneider erhielt dieselbe Verbindung $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ durch Zusammenschmelzen von Quecksilbersulfid mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr bei 350° als schmutzig weisses, deutlich krystallinisches Pulver. Poggendorff, Ann. 95, 167.

auf einander wirken, die Hälfte des ersteren unverbunden in der Lösung bleibt, dass also die Verbindung $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ für das Quecksilbersulfid die untere Grenze darstellt, während bei dem Verhältniss von 3HgS , 4HgS und 5HgS und darüber auf 1HgCl_2 das letztere vollständig aus der Lösung verschwindet. Da hier in allen Fällen in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlösliche Verbindungen vorliegen, deren Lösung erst in heissem Königswasser erfolgt, so war zunächst der Einwurf berechtigt, dass es sich hier nicht um einheitliche Verbindungen, sondern um Gemische von $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ mit schwarzem Quecksilbersulfid handele.

Die Versuche, durch vorsichtiges weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff die zuerst entstandene weisse Verbindung in andere Sulfochloride überzuführen, gaben kein entscheidendes Resultat, weil bei der nun eintretenden dunkleren Färbung der Niederschläge eine sichtbare Grenze zwischen der neu entstandenen Verbindung und einem bereits vorhandenen Ueberschuss von Quecksilbersulfid nicht mehr erkannt werden konnte.

Es wurden nun neue Wege zur Darstellung der Sulfochloride eingeschlagen und zunächst die Einwirkung des Chlors auf frisch gefälltes Quecksilbersulfid in Angriff genommen. Letzteres wurde mit Wasser in einen Kolben gebracht und unter beständigem Umschütteln Chlor eingeleitet. Der schwarze Niederschlag schien sich zuerst nicht zu verändern, nach einiger Zeit wurde er heller unter Auftreten einiger Schwefelflocken, bis endlich eine hellgelbe Farbe auftrat, welche beständig blieb. Gleichzeitig aber begann auch bei dem weiteren Einleiten des Chlors das bis dahin unveränderte Volumen des Niederschlags zu schwinden, bis endlich nach vier Stunden die Flüssigkeit bis auf wenige Schwefelflocken klar wurde.

Um die Zusammensetzung des gelben Körpers kennen zu lernen, wurde der Versuch in dem Augenblick unterbrochen, in welchem die hellgelbe Farbe des Niederschlags eingetreten und sein Volumen zu schwinden begann. Nach sorgfältigem Auswaschen, Trocknen und Behandeln desselben mit Schwefelkohlenstoff wurden im Mittel von zwei Analysen 81.5 pCt. Quecksilber, 9.91 pCt. Chlor und 8.76 pCt. Schwefel gefunden, woraus sich die Formel $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, die Formel der Rose'schen Verbindung berechnet.

Da bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelquecksilber zunächst Schwefel abgeschieden wird, welcher sich zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt, und Quecksilber in der Lösung erst auftritt, wenn das Volumen des hellgelben Niederschlags zu schwinden beginnt, so vollzieht sich dieser Process jedenfalls in der Weise, dass zunächst alles Sulfid in die Verbindung $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ übergeführt wird und dann erst beim weiteren Zuleiten von Chlor ihre vollständige Lösung zu Quecksilberchlorid stattfindet.

Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Quecksilberchlorid entstehen Oxychloride des Quecksilbers, es war daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Natriumsulfocarbonat sich in analoger Weise Sulfochloride bilden würden.

Bei dem Vermischen ziemlich concentrirter Lösungen beider Salze entstand sofort unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber nach der Gleichung

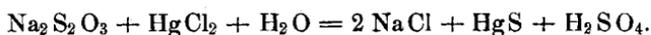


wobei Schwefelabscheidung nicht stattfindet, wenn das Natriumsulfocarbonat rein ist.

Unter vielfach abgeänderten Verhältnissen wurde stets nur schwarzes Quecksilbersulfid erhalten, während allerdings bei einem sehr grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid auch hier der gelbe Körper entstand. 30–40 g fein zerriebenes Quecksilberchlorid wurden mit einer kleinen Menge Natriumsulfocarbonat-Lösung übergossen. Es entstand sofort ein zäher weisser Brei, welcher, nach mehrtägiger Einwirkung, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen wurde und bei der Analyse

81.23 pCt. Quecksilber, 10.01 pCt. Chlor und 8.49 pCt. Schwefel gab, woraus sich die Formel $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, also jene der Rose'schen Verbindung berechnet.

Man bedient sich bekanntlich des Natriumthiosulfats zur Ausfällung schwerer Metalle in salzsaurer Lösung als Schwefelmetalle. Lässt man den Zusatz von Salzsäure fort, so entsteht in nicht allzu concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid durch Natriumthiosulfat zunächst gar kein Niederschlag, nach einigen Minuten tritt eine Trübung, noch später ein Niederschlag ein, welcher je nach den aufeinander wirkenden Mengen weiss bis hellgelb, auch braun war. Es waren dies offenbar dieselben Uebergangsproducte, wie sie beim successiven Ausfällen einer Quecksilberchloridlösung durch Schwefelwasserstoff entstehen. Will man das Quecksilberchlorid vollständig als Quecksilbersulfid ausfällen, so gelingt dies nur durch einen sehr grossen Ueberschuss des Thiosulfats und durch gleichzeitiges Erwärmen. Der Process vollzieht sich in nachstehender Weise:



Schwefelsäure konnte stets im Filtrat nachgewiesen werden, und sie ist es, welche ihrerseits wieder Natriumthiosulfat in bekannter Weise zersetzt und damit der Fällung vielen freien Schwefel zuführt. Bei der gegenseitigen Einwirkung von gleichen Molekeln Quecksilberchlorid und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung und in der Kälte wurden bald zwei Schichten von Niederschlägen, eine hellere und eine dunklere, beobachtet. Nach einigen Tagen setzte sich ein brauner Niederschlag ab, dessen Analyse im Mittel 84.45 pCt. Quecksilber, 2.04 pCt.

Chlor und 14.17 pCt. Schwefel führte. Es war offenbar ein Gemenge von Sulfochlorid, ausgeschiedenem Schwefel und wahrscheinlich auch freiem Sulfid. Liess man eine Lösung von einer Molekel des Thio-sulfats auf zwei Molekeln Quecksilberchlorid einwirken, so fiel allmählich ein hellgelber Körper aus, welcher keinen freien Schwefel enthielt und dessen Analyse wieder zu der Formel $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ führte.

Auf diese Weise war es weder durch Behandlung des Quecksilbersulfids mit Chlor noch seines Chlorids mit Natriumsulfocarbonat und mit Natriumthiosulfat gelungen, ein anderes Sulfochlorid zu isoliren, als das bereits von H. Rose untersuchte $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$.

Da in einigen vorläufigen Versuchen eine eigenthümliche Einwirkung des Jodkaliums auf die Verbindung $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ beobachtet worden war, so wurden die Versuche der Einwirkung des frisch gefällten Quecksilbersulfids auf Quecksilberchlorid wieder aufgenommen.

Wie bereits erwähnt, wird die ganze Menge Quecksilberchlorid in Sulfochlorid übergeführt, wenn mindestens zwei Molekeln Quecksilbersulfid auf eine Molekel Quecksilberchlorid vorhanden sind, bei geringeren Mengen Quecksilbersulfid bleibt Quecksilberchlorid in Lösung. Es wurden nun in verschiedenen Versuchen 2, 3, 4 und 5 Molekeln Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gut ausgewaschen und je mit einer Molekel Quecksilberchlorid in Kolben mit Rückflusskühler längere Zeit erhitzt.

Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge waren im ersten Fall hellgelb, im zweiten schwarzbraun, im dritten und vierten von der Farbe des Quecksilbersulfids. Im Filtrat liess sich in keinem Falle Chlor oder Quecksilber nachweisen, es befand sich daher alles Quecksilberchlorid im Niederschlage. Die Analyse desselben führte, wie vorauszusehen war, zu den Formeln $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$; $3\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$; $4\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$. Sämmtliche Verbindungen zeigten ein analoges Verhalten. Sie waren in kaltem und in heissem Wasser bei stundenlanger Einwirkung völlig unlöslich, ja selbst beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bis auf 200° blieben alle Sulfochloride unverändert, es konnte im letzteren Fall keine Spur Chlor oder Quecksilber im Filtrat nachgewiesen werden. Sie waren ferner sämmtlich unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure und lösten sich nur in heissem Königswasser. Beim Erhitzen im Rohr gaben sie Quecksilberchlorid und Sulfid.

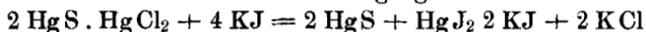
Durch Behandeln dieser Chlorosulfide mit concentrirter Chlornatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedhitze wurde nicht die geringste Einwirkung beobachtet. Wurde dagegen das hellgelbe Sulfochlorid mit einer concentrirten Chlornatriumlösung im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 190° erhitzt, so nahm es eine tiefschwarze Farbe an und im Filtrat war Quecksilberchlorid nachzuweisen. Dieser Vorgang wurde durch die Analyse des Rück-

standes, welcher reines Quecksilbersulfid war, ferner durch die Bestimmung des Quecksilbers im Filtrat klar gelegt. In derselben Weise verhielten sich alle übrigen Sulfochloride.

Diese charakteristische Reaction für die Sulfochloride genügte jedoch noch nicht zur Entscheidung der Frage, ob die oben erwähnten Sulfochloride einheitliche Verbindungen oder nur Gemenge der Verbindung $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ mit Schwefelquecksilber sind. Diese Entscheidung brachte dagegen das Verhalten der Sulfochloride gegen Jodkalium.

Wenn diese Sulfochloride mit Jodkaliumlösung übergossen oder bis zum Kochen erhitzt wurden, so nahmen alle eine andere Farbe an und zwar zeigten sie stets braune und rothe Farbtöne. Obwohl es hiernach wahrscheinlich war, dass zunächst Jodosulfide entstanden, so konnte doch auf diese Weise nie ein gleichförmig gefärbter Körper erhalten werden. Als jedoch das weisse $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ mit einer Lösung von Jodkalium im Glasrohr eingeschmolzen und auf 170° erhitzt wurde, entstand ein feurig rother Körper, welcher durch die Analyse als rothes Quecksilbersulfid festgestellt wurde, während in der Lösung sich Kaliumquecksilberjodid und Chlorkalium befand. Der ganze Vorgang wurde in seinen einzelnen Momenten durch die Analyse zweifellos festgestellt.

Der rothe Rückstand gab 85.60 pCt. Quecksilber und 14.15 pCt. Schwefel, was genau der Zusammensetzung des Zinnobers entspricht. In dem Filtrat wurden die diesem Vorgange



entsprechenden Quecksilber- und Chlormengen gefunden. Der Process verläuft daher quantitativ nach vorstehender Gleichung.

Es ist sehr merkwürdig, dass bei dieser Reaction rothes Quecksilbersulfid entsteht, während bei der analogen Reaction mit Chlornatrium amorphes schwarzes Quecksilbersulfid abgeschieden wird. Durch wiederholte Controll-Versuche wurde festgestellt, dass frisch gefälltes Quecksilbersulfid weder mit Wasser allein, noch mit concentrirter Jodkaliumlösung im geschmolzenen Rohr bis auf 130° erhitzt irgend welche Veränderung in der Farbe erfährt, während die in demselben Ofen gleichzeitig auf dieselbe Temperatur erhitzten Sulfochloride sämmtlich feurig roth wurden. Lässt man nach dem Erkalten den Inhalt des Rohres längere Zeit stehen, so scheint die Lösung von Kaliumquecksilberjodid auf das rothe Quecksilbersulfid zurückzuwirken, die Farbe des letzteren wird matter und die Lösung des ersteren verliert etwas an ihrer grünlichgelben Färbung. Es wurde daher für die Analyse stets das noch warme Rohr angebrochen und sein Inhalt sofort durch Filtration getrennt.

Dasselbe Verhalten zeigen nun alle von Goercki dargestellten Sulfochloride des Quecksilbers, es ist daher für diese charakteristisch

und deshalb von besonderem Interesse und Werth, weil es die Frage exact entscheidet, dass die Sulfochloride $3 \text{ HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, $4 \text{ HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ und $5 \text{ HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ in der That einheitliche Verbindungen und keine mechanischen Gemische von Quecksilbersulfid und der Verbindung $2 \text{ HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ sind. Denn bei der Behandlung mit Jodkalium bei 130° scheiden sie sämmtlich rothes Quecksilbersulfid ab, während im Ueberschuss darin enthaltenes oder absichtlich zugesetztes schwarzes Quecksilbersulfid in diesem Falle seine schwarze Farbe unverändert beibehält und dadurch in dem aus der chemischen Verbindung mit Quecksilberchlorid abgeschiedenen rothen Quecksilbersulfid schon mit blossm Auge sehr gut unterschieden werden kann.

So charakterisirte sich auch die früher erwähnte, durch Natriumthiosulfat und Quecksilberchlorid erhaltene braune Verbindung, welche 84.45 pCt. Quecksilber, 2.04 pCt. Chlor und 14.17 pCt. Schwefel enthielt, dadurch als ein Gemisch, dass sie in dem bei der Behandlung mit Jodkalium abgeschiedenen rothen Quecksilbersulfid das unverbundene schwarze Sulfid deutlich erkennen liess.

Da schwarzes Quecksilbersulfid sich sowohl gegen Wasser, wie gegen Jodkaliumlösung bei 130° völlig indifferent verhält, so kann bei den Sulfochloriden nur die chemische Action eine Erklärung für die Umwandlung des amorphen Sulfids in das krystallinische rothe geben, welche in demselben Moment sich vollzieht, wo das Jodkalium und Quecksilberchlorid sich in Kaliumquecksilberjodid und in Chlorkalium umsetzen und damit das Quecksilbersulfid aus der Verbindung abscheiden, welches nun im Act der Abscheidung in die rothe Modification übergeht.

Alle Sulfochloride werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen, auch die weisse Verbindung, eine tiefschwarze Farbe an und das ganze Chlor der Verbindung findet sich in der Lösung. Salzsäure entzieht dem schwarzen Körper Quecksilberoxyd. Es entsteht nun die Frage, ob das Kaliumhydroxyd die Verbindung vollständig zersetzt, so dass der schwarze Körper als ein Gemisch von Quecksilbersulfid und -oxyd anzusehen ist, oder ob nur Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt wird und wir hier entsprechende Oxysulfide, $n \text{ HgS} \cdot \text{HgO}$, zu sehen haben, wofür die tiefschwarze Farbe dieser Zersetzungsproducte und auch die Analogie mit den Oxysulfiden des Kupfers zu sprechen scheint.

Der Umstand, dass es H. Rose nicht gelang, durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und -sulfid ein Oxysulfid zu erhalten, ist nicht zu vergleichen mit der Entstehung des letzteren in statu nascendi aus den Sulfochloriden. Immerhin aber ist dieser Beweis noch nicht vollständig geführt und wir behalten uns daher die weitere Untersuchung der Oxysulfide des Quecksilbers vor.