

474. G. Vortmann und C. Padberg: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf einige Metallsalzlösungen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Bildung von Schwefelmetallen in geringer Menge beim Kochen von Metallsalzlösungen mit Schwefelblumen ist eine längst bekannte Erscheinung; in neuerer Zeit haben Senderens und Filhol¹⁾ diesbezügliche Versuche angestellt, welche ergaben, dass aus manchen Silbersalzen das Silber nahezu quantitativ als Sulfid gefällt wird, Kupferoxydsalze hingegen keine Veränderung erleiden. Nach älteren Angaben von Wicke²⁾ und Parkmann³⁾ bilden sich leicht Schwefelmetalle, wenn man in die Metallsalzlösungen mit dem Schwefel auch einen Draht des entsprechenden Metalls eintaucht oder reducirende Substanzen (schweflige Säure, Eisenvitriol) hinzufügt. Hierdurch erschien es wahrscheinlich, dass Oxydulsalze leichter in Sulfide umgewandelt würden, als Oxydsalze. In der That, kocht man eine Zinnchlorürlösung mit Schwefel, so wird, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, die Hälfte des vorhandenen Zinns als Sulfid gefällt, während die andere Hälfte als Chlorid in Lösung bleibt. Es wirkt hier der Schwefel also nicht bloss fällend, sondern auch oxydierend ein. Enthält die Zinnchlorürlösung viel freie Säure, welche die Fällung des Zinns als Sulfid verhindert, so wird alles Zinn in Zinnchlorid übergeführt und der zur Oxydation verwendete Schwefel entweicht als Schwefelwasserstoffgas.

5 g kryst. Zinnchlorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entsprechend 2.14 g Zinn, wurden in Wasser gelöst und 3 Stunden am Rückflusskühler mit Schwefel gekocht. Es entstand hierbei ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; eine Schwefelwasserstoffentwicklung war nicht bemerkbar. Nach dem Kochen wurde die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat auf 1 L verdünnt und in 100 ccm desselben das Zinn als Zinnoxid bestimmt. Es wurden 0.1534 g $\text{SnO}_2 = 0.126$ g Zinn erhalten; im Filtrat waren mithin 1.26 g Zinn enthalten. In einem zweiten Versuch, zu welchem eine gleiche Menge Zinnchlorür genommen wurde, ergaben 100 ccm des auf 1 L verdünnten Filtrates 0.1326 g $\text{SnO}_2 = 0.128$ g Zinn. Die Gesammtmenge des in Lösung verbliebenen Zinns betrug also 1.28 g. In beiden Versuchen wurde mithin nahezu die Hälfte des angewandten

1) Compt. rend. 93, 152; 104, 175.

2) Ann. Chem. Pharm. 82, 146.

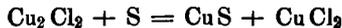
3) Jahresberichte 1861, 129.

Zinns als Sulfid gefällt und lässt sich folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



In gleicher Weise wirkt der Schwefel auf Kupferchlorürlösung ein; wegen der Unlöslichkeit des Schwefelkupfers in Salzsäure wird schon in der Kälte, beim blossen Schütteln einer Kupferchlorürlösung mit Schwefelblumen, viel Schwefelkupfer gebildet. Auch hier wird nur die Hälfte des in Lösung befindlichen Kupfers gefällt, die andere Hälfte wird zu Chlorid oxydirt.

Eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, welche 0.7245 g Kupfer enthielt, wurde mehrere Stunden mit Schwefelblumen gekocht, wobei ein schwarzer Niederschlag entstand. Hierauf wurde abfiltrirt und im Filtrate die Menge des gelösten Kupfers ermittelt, dieselbe betrug 0.3680 g. In einem zweiten Versuche blieben von 0.7245 g Kupfer 0.3654 g in Lösung. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass die Hälfte des Kupfers durch den Schwefel ausgefällt wurde und die Reaction nach der Gleichung:



verläuft. Gleichzeitig muss der Schwefel auch in geringem Grade nur oxydirend eingewirkt haben, da, sowohl beim Zinn, als auch beim Kupfer, die Menge der in Oxydsalz umgewandelten Metalle ein wenig grösser ist, als jene der gefällten Metalle.

Kocht man eine wässrige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Schwefel, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid, während die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit Quecksilberoxydsalz enthält.

10.8206 g kryst. Quecksilberoxydulnitrat, entsprechend 7.770 g Quecksilber, wurden mit Wasser und Schwefel 4 Stunden lang gekocht; hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat auf 1 L verdünnt und in 100 ccm das in Lösung befindliche Quecksilber auf elektrolytischem Wege bestimmt. Es wurden 0.3870 g erhalten, mithin befanden sich im Filtrate 3.870 g Quecksilber.

In einem zweiten Versuche wurden 6.9725 g kryst. Quecksilberoxydulnitrat, entsprechend 4.981 g Quecksilber, angewandt und im Filtrate 2.405 g Quecksilber gefunden.

In beiden Fällen beträgt die Menge des in Lösung verbliebenen Quecksilbers nahezu die Hälfte von der zum Versuche angewandten Menge; die Einwirkung des Schwefels erfolgte mithin nach der Gleichung:



Auch Quecksilberchlorür wird beim Kochen mit Wasser und Schwefel in geringer Menge in Schwefelmetall übergeführt, während

ein Theil als Chlorid in Lösung geht. Die Umwandlung ist aber wegen der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs nur eine sehr unvollständige.

Wässrige Lösungen anderer Metallsalze, wie Mangan-, Eisen-, Nickel-, Zink-, Cadmiumsulfat, saure Lösungen von Chlorwismuth, Antimonchlorür, Arsensäure und arseniger Säure verändern sich beim Kochen mit Schwefel nicht. Unlösliche Silberverbindungen, wie Chlor-, Brom- und Jodsilber, schwärzen sich beim Kochen mit Wasser und Schwefel, wie dies auch Senderens und Filhol beobachteten, gar nicht oder nur ganz wenig.

Aachen, im October 1889.

475. G. Vortmann und E. Morgulis: Ueber Mercuri-Kobaltammoniumsalsze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Lösungen der Quecksilberdoppelsalze der Kobaltammoniumchloride geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge roth gefärbte pulverige Niederschläge, welche die Bestandtheile des angewandten Doppelsalzes, jedoch in anderem Mengenverhältnisse enthalten. Die Analyse ergab, dass dieselben als Kobaltammoniumverbindungen betrachtet werden können, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil durch die einwerthigen Gruppen — Hg. Cl oder — Hg. OH ersetzt wurde. In letzterem Falle kann man sie auch als wasserhaltige dem »weissen Präcipitat« entsprechende Verbindungen auffassen, in welchen das Quecksilber die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff im Ammoniak einnimmt. Diese Quecksilberverbindungen zersetzen sich leicht sowohl im feuchten, als auch im trockenen Zustande und zwar nimmt die Zersetzbarkeit in dem Maasse zu, als die Menge des Ammoniaks im Molekül abnimmt, so dass die Luteosalze beständiger sind, als die Salze der Decaminreihe, diese beständiger als jene der Octaminreihe.

1. Luteokobaltsalze.

Fällt man eine wässrige Lösung des Doppelsalzes $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}\text{Cl}_6$. 6HgCl_2 oder der gemischten Lösungen von 1 Gewichtstheil Luteokobaltchlorid und 3 Gewichtstheilen Quecksilberchlorid mit Natronlauge, so erhält man einen hellroth gefärbten, anfangs flockigen, dann