Ueber die Rhodanverbindungen des Quecksilbers;

von

J. Philipp *).

Durch Rhodankalium entsteht in einer Lösung von salpersaurem Quecksilberoxyd ein weisser Niederschlag, der in einem Uebermass beider Salze auflöslich und Quecksilberrhodanid ist.

			gefunden	
			a.	b.
Hg	= 200	= 63,29	63,24	62,47
2 C	24	7,60		
2 N	28	8,86		
2 S	64	20,25	19,68	20,03
<hr/>				
	316	100.		

Es ist dies das in neuerer Zeit als „Pharaoschlange“ allgemeiner bekannt gewordene Salz, dessen Verhalten in der Hitze schon längst durch Wöhler bekannt war. Am Licht erleidet es eine partielle Zersetzung und scheint dann etwas Quecksilberrhodanür zu enthalten. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, ebenso, wenn man Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure kocht.

Kaliumquecksilberrhodanid entsteht, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd so lange zu Rhodankalium fügt, bis sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbliche, krystallinische Masse verwandelt, das Ganze erwärmt und die entstandene Auflösung erkalten lässt. Man erhält es auch direct durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in Rhodankalium.

*) Aus dem Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften in Berlin als Separatabdruck von Hrn. Prof. Dr. Rammeisberg übergeben.

			gefunden	
			a.	b.
K	= 39	= 9,44	9,33	
Hg	= 200	48,43	48,96	48,81
3 C	= 36	8,72		
3 N	= 42	10,17		
3 S	= 96	23,24	22,49	22,66
<hr/>				
413			100.	

Dieses Doppelsalz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich; von grösseren Mengen kalten Wassers wird es zersetzt, indem ein Theil Quecksilberrhodanid sich abscheidet. In der Hitze hinterlässt es Rhodankalium und Schwefelkalium.

Quecksilbercyanid-Rhodankalium erhält man direct, wobei concentrirte Auflösungen zu einem Brei feiner Krystalle gestehen.

			gefunden	
			a.	b.
K	= 39	= 10,13	10,28	
Hg	= 200	51,95	52,40	
3 C	36	9,35		
3 N	42	10,91		
S	32	8,31	8,99	8,98
2 H ² O	36	9,35		
<hr/>				
385			100.	

Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren *).

Quecksilberjodid-Rhodankalium. Ersteres löst sich leicht in letzterem auf; die gesättigte Auflösung giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim Stehen, Schütteln oder Erhitzen roth wird; in der Flüssigkeit bleibt wenig Quecksilber aufgelöst. Die gesättigte Lösung giebt beim Verdunsten ein gelblich gefärbtes Doppelsalz, welches an der Luft zerfliesst.

*) Dieses und einige ähnliche Doppelsalze hat schon Böckmann beschrieben.

$2 \text{ K (CNS)}, \text{ Hg J}^2 + 2 \text{ H}^2\text{O}$				
				gefunden
2 K	= 78	= 11,40		11,10
Hg	200	29,24	{	66,37 67,07
2 J	254	37,13		
2 C	24	3,52		
2 N	28	4,09		
2 S	64	9,36		9,22
2 H ² O	36	5,26		
		684	100.	

Enthält die Auflösung des Quecksilberjodids einen Ueberschuss von Rhodankalium, so wird sie von Wasser nicht gefällt.

Verhalten von Quecksilberbromid und -Chlorid zu Rhodankalium. Aus der gemeinsamen Lösung beider Salze krystallisirt Bromkalium oder Chlorkalium, später das Doppelsalz von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium. Aus concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium scheidet sich sogar unter Trübung allmählig Quecksilberrhodanid ab. Umgekehrt entsteht aber auch Quecksilberchlorid, wenn Quecksilberrhodanid auf Chlorkalium wirkt.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Oxysalze des Quecksilbers sich mit Rhodankalium umsetzen, das Cyanid und Jodid aber sich direct mit letzterem verbinden, während das Chlorid und Bromid gleichsam den Uebergang bilden. Das Quecksilberfluorid verhält sich analog den Oxysalzen, nicht bloss wegen seines Verhaltens zu Wasser, sondern auch zu Rhodankalium.

Als basisches Quecksilberrhodanid beschrieb Claus den gelben Niederschlag, welchen Ammoniak in Kaliumquecksilberrhodanid hervorbringt. Der Körper detonirt beim Erhitzen. Seinem Verhalten und den Zahlen der Analysen zufolge ist er ein Analogon bekannter Chlor- und Jodverbindungen, nämlich

Mercurammoniumoxyrhodanid.

			a.	gefunden		c.	d.
				b.			
2 Hg	= 400	= 81,64	82,74	80,99			
2 H	= 2	0,41					
C	12	2,45					
2 N	28	5,71	6,86	6,44			
S	32	6,53	6,94	6,86	7,17	6,80	
O	16	3,26					
		490	100.				

Am Licht wird die Verbindung in kurzer Zeit grau. Durch Jodkalium verwandelt sie sich in die von Rammeisberg beschriebene braune Jodverbindung. Auch durch Erwärmen von Quecksilberrhodanid in Ammoniak entsteht ein gelber in der Hitze sich ähnlich verhaltender Körper.

Quecksilberrhodanür. Hermes hat in einer kürzlich publicirten Arbeit behauptet, dass diese Verbindung, ähnlich dem Cyanür, nicht existire. Dies ist jedoch ein Irrthum, um so mehr, als das Salz schon von Claus untersucht worden ist. Allein die Neigung des Quecksilberrhodanids, mit Rhodankalium sich zu verbinden, ist die Ursache, dass sich jenes neben metallischem Quecksilber ausscheidet, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul anwendet. Man muss letzteres in verdünnter saurer Lösung, jedoch in grossem Ueberschuss nehmen. Das Rhodanür ist weiss, in Wasser unlöslich, wird von Alkalien geschwärzt, von kochender Chlorwasserstoffsäure gleich wie von Rhodankalium unter Abscheidung von Quecksilber aufgelöst, und verhält sich in der Hitze ähnlich dem Rhodanid, ohne jedoch in gleichem Masse aufzuschwellen.

			gefunden	
			a.	b.
2 Hg	= 400	= 77,52	76,24	77,13
2 C	= 24	4,66		
2 N	= 28	5,42		
2 S	= 64	12,40	12,15	12,39
		516	100.	

Bei der Darstellung dieses Salzes scheint sich anfangs stets Quecksilberrhodanid und metallisches Quecksilber zu bilden. Ist die Flüssigkeit hinreichend sauer, so wird der graue oder schwarze Niederschlag durch längeres Stehen weiss, was darauf beruht, dass Quecksilberrhodanid und salpetersaures Quecksilberoxydul sich in unlösliches Rhodanür und salpetersaures Quecksilberoxyd umsetzen:

Analyse der Glimmer von Utö und Easton und Bemerkungen über die Zusammensetzung der Kaliglimmer überhaupt;

von

C. Rammelsberg in Berlin *).

Keine der grossen und wichtigen Mineralgruppen bietet in krystallographischer, optischer und chemischer Hinsicht so viel Eigenthümliches und zum Theil Unerklärbares, wie die Glimmer. Ihre Structur und ihre meist wenig messbaren Krystalle liessen sie lange für sechsgliedrig halten; eine gut krystallisirte Abänderung (vom Vesuv) wurde als zwei- und eingliedrig erkannt, später für zweigliedrig-partialflächig erklärt, bis sich zeigte, dass ihre Form geometrisch in aller Strenge eben so wohl sechsgliedrig, als zweigliedrig oder zwei- und eingliedrig gelten könne.

Uebrigens ist neuerlich die angebliche zweigliedrige Partialflächigkeit durch vollständigere Beobachtungen widerlegt (Hessenberg).

In optischer Beziehung unterschied man lange ein- und zweiaxige Glimmer. Allein man nimmt jetzt gewöhnlich an, dass die anscheinend einaxigen solche sind, deren beide Axen einen sehr kleinen Winkel machen, da man

*) Als Abdruck aus der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Jahrg. 1866, vom Herrn Verfasser übergeben.