

## XVII.

## Ueber das Verhalten des Schwefelquecksilbers zu den Verbindungen der alkalischen Metalle.

Von

Dr. R. Weber.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Wenn man aus der Lösung eines Quecksilbersalzes mittelst Schwefelammonium Schwefelquecksilber fällt, hierbei einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, und darauf eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat zusetzt, so löst sich der Niederschlag auf und man erhält eine farblose Lösung. Wird diese Lösung eingedampft, so findet eine starke Entwicklung von Ammoniak statt, es bildet sich bei einem gewissen Concentrationsgrade eine Krystallhaut und nach dem Erkalten der Flüssigkeit haben sich Krystalle ausgeschieden, die aus Chlorkalium oder Chlornatrium bestehen, wenn man zur Fällung des Schwefelquecksilbers eine Quecksilberchloridlösung angewandt hat. Werden diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und wird letztere dann noch weiter durch Eindampfen concentrirt, so zeigt sich aufs Neue eine Krystallhaut und nach dem Erkalten hat sich ein dichtes Haufwerk von langen haarförmigen seidenglänzenden Nadeln gebildet. Wird die Mutterlauge durch Abtröpfeln auf einen mit einem Glasstab verschlossenen Trichter getrennt, und werden die Krystallnadeln darauf, um sie zu trocknen, zwischen Fliesspapier gepresst, so wird dieses von der Mutterlauge intensiv schwarz gefärbt. Durch wiederholtes Pressen zwischen neuem Papier erhält man endlich das Salz im trocknen Zustande und von rein weisser Farbe.

Das auf diese Weise erhaltene Salz reagirt stark alkalisch; mit Wasser in Berührung gebracht zersetzt es sich sogleich, es scheidet sich schwarzes Schwefelqueck-

silber ab, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält ausser Schwefelkalium noch freies Alkali.

Das trockne Salz in einem Reagircylinder erhitzt giebt zuerst eine grosse Menge Wasser ab, beim stärkeren Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und an den kälteren Theilen des Glases setzen sich Quecksilberkugeln an; es sublimirt aber dabei kein Zinnober.

Das zwischen Papier getrocknete Salz enthält noch eine geringe Menge von Chlorkalium und Chlorammonium; um diese zu entfernen, muss man das Salz noch einmal in Kalihydrat lösen und die Lösung zur Krystallisation eindampfen. Nachdem man die Mutterlauge hat abtröpfeln lassen und das Salz wiederum durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet hat, bis dasselbe nicht mehr benetzt wird, muss das Salz sorgfältig vor dem Einfluss der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft geschützt werden, denn es zieht mit ausserordentlicher Begierde Wasser aus der Luft an, zerfliesst und zersetzt sich dabei unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber.

Das durch Umkrystallisation erhaltene Kalisalz besteht aus:

	p. C.	At.
HgS	= 46,28	1
KS	= 24,18	1
KO	= 7,53	$\frac{2}{3}$
H <sub>2</sub> O	= 22,01	6
	<u>100,00</u>	

Das vermittelst Natronhydrat dargestellte und gereinigte Salz besteht aus:

	p. C.	At.
HgS	= 47,70	1
NaS	= 16,08	1
NaO	= 7,37	$\frac{1}{2}$
H <sub>2</sub> O	= 28,85	8
	<u>100,00</u>	

Das Schwefelquecksilber bildet also mit dem Einfach-Schwefelkalium und dem Einfach Schwefelnatrium ein Schwefelsalz, das aber sowohl in der Lösung als auch in fester Gestalt nur bei Gegenwart von freiem Alkali bestehen kann. Versucht man dem Salze das freie Alkali

zu entziehen, so zersetzt es sich augenblicklich in schwarzes Schwefelquecksilber, das sich abscheidet, und in Schwefelkalium, das in der Lösung bleibt.

Die Menge des freien Alkalis steht in keinem bestimmten Verhältnisse zum Schwefelsalze. Das Salz kann nur durch Pressen zwischen Papier im trocknen Zustande erhalten werden, und hierbei ist die Menge des freien Alkalis, die dem Salze entzogen wird, veränderlich, es ist aber nicht möglich, auf diese Weise alles freie Alkali fortzunehmen. Setzt man das Pressen zwischen Papier sehr lange Zeit fort, so tritt endlich hierbei schon eine Zersetzung des Salzes ein, indem schwarzes Schwefelquecksilber sich abscheidet.

Das weisse, in Nadeln krystallisirte Schwefelsalz löst sich in einer sehr geringen Menge Kalihydrat auf, die Lösung kann dann mit Wasser verdünnt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Vermehrt man aber die Menge des hinzugesetzten Wassers, so wirkt dieses zu verdünnend auf das vorhandene freie Alkali, ohne welches das Schwefelsalz nicht existiren kann, und die Flüssigkeit färbt sich schwarz durch Abscheidung von Schwefelquecksilber. Ganz in derselben Weise ist auch die Wirkung des Alkohols.

Hat man das Salz in einer geringen Menge Kalihydrat gelöst und die Lösung mit wenigem Wasser verdünnt, so zeigt sie folgende Erscheinungen: Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium geben sogleich einen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Setzt man etwas gepulverten Schwefel zur Lösung und erwärmt gelinde, so findet eine Ausscheidung von Schwefelquecksilber statt. Es wird hierbei das freie Alkali in Schwefelkalium verwandelt, und so wie dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, tritt die Zersetzung des Schwefelsalzes unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber ein. Die Lösung des Schwefelsalzes kann ferner mit den Lösungen aller neutralen alkalischen Salze versetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; bringt man aber diese in einem sehr grossen Ueberschusse hinzu, so wirken sie als Verdünnungsmittel auf das freie Alkali, und die Zersetzung

findet dann statt Versetzt man aber die concentrirte Lösung des Schwefelsalzes mit einer Lösung von Borax, von zweifach-kohlensaurem Alkali oder mit der Lösung des gewöhnlich phosphorsauren Natrons ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}$ ) +  $24\text{H}$ , so wird sogleich schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden.

Das Schwefelsalz kann auch noch auf andere Weise, als die oben angegebene, dargestellt werden. Fällt man aus einer Quecksilberchloridlösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelquecksilber, trennt dieses von der sauren Flüssigkeit, wäscht es hierauf mit Wasser, übergiesst es mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat und leitet dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, indem man durch öfteres Umrühren das Schwefelquecksilber in Suspension erhält, so löst sich dieses in kurzer Zeit vollständig auf. So wie die Lösung erfolgt ist, darf man das Schwefelwasserstoffgas nicht länger hindurchstreichen lassen, denn sobald das freie Alkali anfängt, von dem Schwefelwasserstoffgase gesättigt zu werden, scheidet sich die ganze Menge des aufgelöst gewesenen Schwefelquecksilbers wieder ab. Es ist dies einer der deutlichsten Beweise, dass das Schwefelsalz ohne Gegenwart von freiem Alkali nicht existiren kann. Dampft man die Lösung ein, so erhält man das in weissen Nadeln krystallisirte Salz. Es bildet sich ferner noch, wenn man Zinnober oder schwarzes Schwefelquecksilber in einem Porcellantiegel mit ungefähr einem dem im Schwefelquecksilber enthaltenen gleichen Aequivalent Schwefel mengt und darauf mit einem Ueberschuss von festem Kalihydrat bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Behandlung der Masse mit Wasser eine vollkommen klare Auflösung, die gleichfalls zur Krystallisation eingedampft werden kann.

Es sind also nur die einfachen Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums, die bei Gegenwart von freiem Alkali in Stande sind, mit dem Schwefelquecksilber ein Schwefelsalz zu bilden.

Brunner\*) hat bereits vor 26 Jahren die Bildung desselben Salzes bei der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege wahrgenommen, wenn derselbe nach Kirchhoff's Vorschrift aus 300 Theilen Quecksilber, 68 Schwefel und 160 Kali dargestellt wird. Brunner giebt an, dass bei diesem Verhältniss die Menge des Alkalis zu gross sei und Veranlassung zur Bildung dieses Schwefelsalzes gebe. Die erhaltene Ausbeute des Zinnobers falle dabei nur sehr gering aus, weil eine bedeutende Menge von Schwefelquecksilber durch das gebildete Einfach-Schwefelkalium in Lösung erhalten werde. Nach Brunner besteht das Salz nur aus  $\text{KS} + \text{HgS} + 5\text{H}$ . Er hat versucht, diese Verbindung auf andere Weise noch darzustellen, indem er Zinnober mit unterschwefligsaurem Kali und Schwefelkalium behandelte; es ist ihm aber nicht gelungen sie auf diesem Wege zu erhalten.

---

## XVIII.

### N o t i z e n.

#### 1) *Material zu Capellen (scorifiers).*

Um ein der Einwirkung der Bleiglätte bei Münzproben besser widerstehendes Material zu den Capellen ausfindig zu machen, hat B. Hambly (*Chem. Gaz.* No. 321, pag. 97) eine Reihe Versuche mit feuerfestem Thon, Sand, Hämatit und Chinathon gemacht. Das Resultat derselben ist:

Wenn zu dem feuerbeständigen Thon von Glascote 20 p. C. feiner Sand genommen wird, so erhält man die besten Capellen, sie sind hart, glatt, dicht und widerstehen der Zerstörung durch Bleiglätte am besten.

Gemenge von Hämatit mit feuerbeständigem Thon giebt dichte, glatte und in der Hitze nicht reissende be-

---

\*) Pogg. Ann. Bd. XV, S. 593.