

---

IV. *Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases gegen Quecksilberauflösungen;*  
*von Heinrich Rose.*

---

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung eines Metalloxydes, welches durch dasselbe in ein unlösliches Schwefelmetall und in Wasser verwandelt wird, so bildet sich das Schwefelmetall entweder sogleich, und dann bewirken gewöhnlich schon die ersten durch die Flüssigkeit strömenden Blasen diese Zersetzung, oder es bildet sich, wie in den Auflösungen der electronegativen Metalle, erst nach längerer Zeit, wobei aber doch der zuerst entstehende Niederschlag des Schwefelmetalls gewöhnlich von dem nicht verschieden ist, der später sich bildet, wenn sich die Flüssigkeit immer mehr und mehr mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Nur die Auflösungen der Quecksilberoxydsalze und der ihnen entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom und Fluor machen in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, daß Schwefelwasserstoffgas in diesen Auflösungen einen weißen Niederschlag bildet, der sich erst spät, wenn das Gas im Uebermaafs angewandt worden ist, in einen schwarzen verwandelt, welcher in seiner Zusammensetzung nicht von dem Schwefelquecksilber verschieden ist, das dem Quecksilberoxyde entspricht.

Die Meinungen, die man über den zuerst entstehenden weißen Niederschlag geäußert hat, sind sehr verschieden. Die gewöhnlichste, so viel mir bekannt ist, ist die, daß man ihn für ein Gemenge von Quecksilberoxydsalz mit Schwefel hielt; der weiße Niederschlag, der in Quecksilberchloridauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, in welchem man die Gegenwart des Chlors nachweisen konnte, hielt man wenigstens immer

für ein Gemenge von Schwefel und Quecksilberchlorür \*). Ich habe mehrere von diesen Niederschlägen quantitativ untersucht; das Resultat der Untersuchungen war, daß sie aus einem unzersetzten Quecksilbersalz und Schwefelquecksilber in einem bestimmten Verhältnisse bestehen.

Die meisten Untersuchungen habe ich mit dem weißen Niederschlage angestellt, der durch Schwefelwasserstoffgas in *Quecksilberchloridauflösungen* entsteht. Leitet man das Gas durch eine Auflösung des Quecksilberchlorids, so wird, wenn letzteres in einem großen Ueberschusse vorhanden ist, ein Niederschlag erzeugt, der weiß ist; wenn aber die Blasen des Gases schnell strömen, und auf der Oberfläche des Gases zerplatzen, so erzeugen sie Niederschläge, die Mischungen von Weiß und Schwarz sind. Hört man mit dem Strömen des Gases auf, wenn noch viel vom Quecksilberchlorid unzersetzt ist, und schüttelt die Flüssigkeit, so wird der gefärbte Niederschlag vollkommen weiß.

Der Niederschlag, auf diese Weise entstanden, bleibt sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt, mit derselben eine Milch bildend; er läßt sich eben so schwer filtriren, wie Titansäure, wenn diese durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt wird. Schon diese Beschaffenheit des Niederschlags macht es unwahrscheinlich, daß er ein Gemenge von einem schweren, leicht sich absetzenden und einem leichten Pulver sey, und daher wohl nicht gut aus Quecksilberchlorür und Schwefel bestehen könne.

Der Niederschlag läßt sich besser filtriren, wenn man ihn auf die Weise bereitet, daß man feuchtes schwarzes

\*) Guibourt hielt ihn (*Annales de chimie et de physique. T. I. p. 426.*) für eine Verbindung von Quecksilber mit Chlorschwefel, und den weißen Niederschlag, der in salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung hervorgebracht wird, für eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoffschwefel. Er dachte sich diese Verbindungen, den von Gay-Lussac kurz vorher entdeckten Cyanverbindungen analog.

Schwefelquecksilber mit einem Ueberschuß einer Quecksilberchloridauflösung kocht. Nach kurzer Zeit verwandelt sich dann das schwere leicht sich absetzende Schwefelquecksilber in diesen weißen Niederschlag. Indessen auch bei dieser Bereitung muß das Ganze erst längere Zeit stehen, ehe es sich gut filtriren läßt. Es ist hiezu nöthig, daß das Schwefelquecksilber noch ganz naß sey. Es verändert sich durch Quecksilberchloridauflösung nicht, wenn es vorher getrocknet worden war. Auch gegen fein zertheilten Zinnober ist Quecksilberchloridauflösung ohne Wirkung. Das feuchte Schwefelquecksilber indessen hat zum Quecksilberchlorid eine so große Verwandtschaft, daß wenn man ein Uebermaas von ersterem mit einer, selbst sehr verdünnten Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser digerirt, diesem in sehr kurzer Zeit die ganze Menge des Quecksilberchlorids entzogen wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Alkalien kein Niederschlag von Quecksilberoxyd erzeugt; nur durch salpetersaure Silberoxydauflösung wird nach einiger Zeit eine höchst unbedeutende Opalisirung hervorgebracht.

Der Niederschlag läßt sich vollkommen trocknen. Er hat eine ganz weiße Farbe und im Aeußern große Aehnlichkeit mit dem sogenannten *Mercurius praecipitatus albus*. Bei höherer Temperatur wird er zersetzt. Erhitzt man ihn langsam in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so sublimirt sich am weitesten von der erhitzten Stelle ein weißes Sublimat, das sich vollständig in Wasser löst und Quecksilberchlorid ist; näher der erhitzten Stelle und später sublimirt Schwefelquecksilber. Geschieht die Erhitzung sehr rasch, so löst sich oft nicht die ganze Menge des weißen Sublimats in Wasser auf; es bleibt dann eine kleine Menge eines weißen Pulvers zurück, das durch Alkalien geschwärzt wird, und aus unzersetzter Verbindung besteht.

In einfachen Säuren ist die Verbindung ganz unlöslich. Daß sie von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht

aufgelöst wird, ergiebt sich schon aus der Art ihrer Bereitung; aber auch concentrirte Chlorwasserstoffsäure ist ohne Wirkung auf sie. Sogar concentrirte Schwefelsäure, selbst wenn sie damit gekocht wird, zersetzt sie nicht, und ist ohne Einwirkung. Dasselbe ist auch mit der Salpetersäure der Fall, selbst wenn sie lange damit digerirt wird; bekanntlich ist diese Säure auch ohne Einwirkung auf Schwefelquecksilber. Wird aber die Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, so erfolgt eine so starke Einwirkung, daß gewöhnlich die ganze Menge des Schwefels sogleich in Schwefelsäure verwandelt wird, und sich nur selten etwas Schwefel abscheidet.

Wird die Verbindung in einem passenden Apparate mit Chlorgas behandelt, während sie etwas erhitzt wird, so destillirt zuerst Chlorschwefel ab, und darauf sublimirt sich Quecksilberchlorid.

Mit Auflösungen von Alkalien übergossen wird die Verbindung allmählig schwarz; schneller geschieht die Einwirkung, wenn sie damit gekocht wird. Kohlensaure Alkalien bewirken dieselbe Veränderung, nur langsamer; in der Kälte lassen sie sie oft ziemlich lange unverändert; werden sie aber damit gekocht, so erfolgt die Zersetzung rasch. In der Flüssigkeit ist dann Chlorkalium oder Chlornatrium enthalten. Unstreitig wegen der Entstehung eines schwarzen Niederschlags durch Alkalien hat man in der Verbindung Quecksilberchlorür vermuthet; jener besteht indessen aus einer Mengung von Quecksilberoxyd und Schwefelquecksilber. Da letzteres in größerer Menge darin enthalten ist, so wird die Farbe der ersteren überdeckt. Digerirt man den schwarzen Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt Schwefelquecksilber ungelöst zurück, während sich Quecksilberoxyd in der Säure auflöst, das aus der Auflösung durch gewöhnliche Reagentien niedergeschlagen werden kann.

Die quantitative Analyse dieser sonderbaren Verbin-

lung, die vorzüglich nur über die wahre Natur derselben entscheiden konnte, habe ich auf mehrerlei Weise angestellt, um ganz entscheidende Resultate zu erhalten.

5,251 Grm. der getrockneten Verbindung wurden mit Wasser gemengt, und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet. Das entstandene Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filtrum getrocknet wog 5,048 Grm. Dieses Schwefelquecksilber enthielt indessen etwas unzersetzte Verbindung, weil die Verbindung nicht sehr fein gerieben worden war. Vollständig oxydirt, gab dieses Schwefelquecksilber, nachdem die Auflösung mit Chlorbaryum versetzt worden war, 4,959 Grm. schwefelsaure Baryterde. — Aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entfernt, worauf die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde. Das erhaltene Chlorsilber wog 1,970 Grm. Nach dieser Analyse betrug die Menge des Quecksilbers in der Verbindung 82,96 Procent, die des Chlors 9,26 Procent.

4,445 Grm. der Verbindung wurden mit Chlorgas zersetzt. Der abdestillirte Chlorschwefel wurde vorsichtig in Wasser geleitet, wobei ich darauf sah, daß in der Flasche immer ein großer Ueberschuß von Chlorgas vorhanden war, so daß nicht eine Spur von schweflichter Säure entweichen konnte, sondern dieselbe vollständig in Schwefelsäure verwandelt wurde. Ich fuhr fort, so lange Chlorgas strömen zu lassen, bis aller in der Vorlage ausgeschiedener Schwefel sich vollständig oxydirt hatte. Es wurde dann alles in Wasser aufgelöst. Die Auflösung mit Chlorbaryum gefällt gab 2,819 Grm. schwefelsaure Baryterde. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit durch Zinnchlorür 3,576 Grm. Quecksilber erhalten. Diese Analyse gab 80,45 Proc. Quecksilber und 8,75 Proc. Schwefel.

Um zu sehen, ob die Verbindung immer von gleicher Zusammensetzung sey, wurden 2,629 Grm. einer zu einer andern Zeit bereiteten Menge mit Königswasser oxydirt. Ich erhielt durch Chlorbaryum 1,673 schwefelsaure Baryterde oder 8,78 Procent Schwefel.

Das Resultat der ersten Analyse weicht etwas von dem der andern ab. Die Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers ist aber scheinbar zu hoch, die des Chlors zu niedrig ausgefallen, weil ein kleiner Theil der Verbindung durch Schwefelwasserstoffgas unzersetzt geblieben ist. — Man sieht indessen offenbar, daß die Verbindung aus einem Atome Quecksilberchlorid und zwei Atomen Schwefelquecksilber zusammengesetzt ist; denn das berechnete Resultat einer solchen Verbindung wäre folgendes:

Quecksilberchlorid	36,80
Schwefelquecksilber	63,20
	<hr/>
	100,00

oder

Quecksilber	81,80
Chlor	9,53
Schwefel	8,67
	<hr/>
	100,00.

Dieses Resultat widerlegt nun gänzlich die Annahme, daß die Verbindung aus Quecksilberchlorür und Schwefel bestehe. Würde Schwefelwasserstoffgas Quecksilberchloridauflösung so zersetzt haben, daß diese Produkte entstanden wären, so könnte wohl die Analyse die Zusammensetzung von gleichen Atomen Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorid gegeben haben, aber nicht die von zwei des erstern und einem des letztern. — Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf eine Quecksilberchloridauflösung besteht also darin, daß zuerst Schwefelquecksilber gebildet wird, das sich mit unzersetztem Quecksilberchlorid zu einer eignen, in Wasser unlöslichen

Ver-

Verbindung verbindet. Durch eine gröfsere Menge des Schwefelwasserstoffgases wird das Quecksilberchlorid völlig zersetzt, und nur Schwefelquecksilber gebildet.

Analoge Erscheinungen finden statt, wenn Schwefelwasserstoffgas auf eine *Quecksilberbromidauflösung* einwirkt. Es findet dieselbe milchichte Trübung statt, so dafs ich die Verbindung von Quecksilberbromid und Schwefelquecksilber auf die Art darstellte, dafs ich feuchtes Schwefelquecksilber mit Quecksilberbromidauflösung digerirte. Der getrocknete Niederschlag unterschied sich von dem aus Quecksilberchloridauflösung dargestellten nur durch einen schwachen Stich in's Gelbe. Er verhielt sich gegen Säuren, auch gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wie dieser, Alkalien schwärzten ihn dagegen langsamer. Erhitzt zerlegte er sich in Quecksilberbromid und in Schwefelquecksilber, das sich später verflüchtigte. Diese Verbindung ist der vorigen analog zusammengesetzt. Ich habe in ihr nur die Menge des Schwefels durch Versuche bestimmt. Bei einem Versuche erhielt ich, als ich 2,673 Grm. davon mit Königswasser oxydirte und die Auflösung mit Chlorbaryum fällte 1,534 Grm. schwefelsaure Baryterde; bei einem andern aus 3,185 Grm. 1,813 Grm. schwefelsaure Baryterde, also 7,92 und 7,86 Procent Schwefel. Nimmt man nach Liebig's Versuchen das Atomengewicht des Broms zu 469,622 an, so müfste in der Verbindung, wenn sie aus einem Atom Quecksilberbromid und zwei Atomen Schwefelquecksilber besteht, 7,83 Procent Schwefel enthalten seyn.

*Quecksilberjodid* mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, giebt eine ähnliche Verbindung. Ich übergofs Quecksilberjodid mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert war, setzte aber nur so viel desselben hinzu, dafs es nicht im Uebermaafs vorhanden war, und digerirte Alles längere Zeit. Es entstand ein leichter, suspendirter gelber Niederschlag, der sich von dem über-

schüssigen unlöslichen rothen Quecksilberjodid ziemlich leicht trennen liefs. Erhitzt zerlegte es sich in rothes Quecksilberjodid und in Schwefelquecksilber, das sich später sublimirte.

*Quecksilberfluorid* verhält sich gegen Schwefelwasserstoff auf eine ähnliche Weise. Ich behandelte eine Auflösung von Quecksilberoxyd in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in Platingefäßen mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert war. Es entstand ein weißer schwerer Niederschlag, der sich gut mit kaltem Wasser auf einem Platintrichter auswaschen liefs. Leicht getrocknet war er vollkommen weiß; er enthielt dann aber noch Wasser, das er erst nach langem Trocknen bei einer ziemlich erhöhten Temperatur verlor, wodurch er einen schwachen Stich in's Gelbliche erhielt, der beim Befeuchten mit etwas Wasser wieder vollständig verschwand. Er unterschied sich dadurch wesentlich von den beschriebenen Niederschlägen, daß er schon durch kochendes Wasser zerlegt wurde, welches jene nicht angreift. Er wird dadurch in schwarzes Schwefelquecksilber, das ungelöst bleibt, und in Quecksilberfluorid verwandelt, welches sich indessen nicht ganz ohne zersetzt zu werden auflösen kann. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Gläseröhre erhitzt, verwandelte er sich in regulinisches Quecksilber und Fluorkieselgas, während näher der erhitzten Stelle sich Schwefelquecksilber sublimirte. Gegen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure verhält er sich wie die schon beschriebenen Verbindungen, concentrirte Schwefelsäure hingegen zerlegt ihn, wenn sie damit erhitzt wird, und entwickelt Fluorwasserstoffsäure, während sich das Schwefelquecksilber mit dem entstandenen schwefelsauren Quecksilberoxyde verbindet, wodurch keine Veränderung in der Farbe entsteht. Mit Auflösungen von Alkalien kalt behandelt wird er roth, damit gekocht schwarz. — Ohne Zweifel besteht dieser Niederschlag aus 2 Atomen Schwefelquecksilber,



und einem Atome Quecksilberfluorid. Ich erhielt indessen, als ich die Menge des Schwefels in ihm bestimmte, etwas weniger davon, als ich der Berechnung nach erhalten sollte. Diefs rührt aber nur davon her, dafs es auferordentlich schwer ist, eine Quantität davon richtig abzuwiegen, weil er bei weitem schwerer zu trocknen ist, als die andern Niederschläge, von denen im Vorhergehenden die Rede war. Ich erhielt von 3,670 Grm. der Verbindung, nachdem sie durch Königswasser oxydirt, und das Fluorwasserstoffgas entfernt, 0,056 Grm. ausgeschiedenen Schwefel, und nachdem die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt worden war, 1,842 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs macht 8,45 Proc. Schwefel; nach der Berechnung mufs die Verbindung 9,07 Proc. davon enthalten.

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas oder feuchtem Schwefelquecksilber behandelt; der Niederschlag enthält dann eine geringe Menge von Kieselerde.

Die *Quecksilberoxydsalze* verhalten sich gegen Schwefelwasserstoffgas wie die Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom und Fluor. Die Niederschläge, die durch dieses Gas im Anfange in den Auflösungen dieser Salze hervorgebracht werden, sind weifs; sie setzen sich besser ab, und lassen sich auch besser filtriren, als der, welcher in Quecksilberchloridauflösung entsteht. Sie bestehen aus Schwefelquecksilber und den angewandten Salzen. Ich habe nur den Niederschlag quantitativ untersucht, der in *salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung* durch Schwefelwasserstoffgas hervorgebracht wird.

Dieser ist vollkommen weifs, durch zu langes überflüssiges Aussüfsen erhielt er indessen einen Stich in's Gelbe. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, giebt er nur wenig sublimirtes Schwefelquecksilber, es zeigt sich eine bedeutende Menge von

Quecksilberkugeln, es entweichen salpetrichsaure Dämpfe, und es bildet sich Schwefelsäure. Uebergießt man das Ganze mit Wasser, so wird in demselben durch Chlorbaryum ein bedeutender Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt. Gegen Säuren verhält er sich wie der Niederschlag aus Quecksilberchloridauflösung; auch die concentrirte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf ihn, und entwickelt aus ihm keine salpetersauren Dämpfe, auch wenn sie damit gekocht wird. Mit Auflösungen von Alkalien kalt übergossen wird er gelb, nach und nach aber schwarz. Wird er damit gekocht, so wird er plötzlich schwarz.

Zur Analyse wurde er nur so lange ausgesüßt, daß er dadurch nicht zersetzt und gelblich wurde. 5,180 Grm. davon wurden mit Wasser gemengt, und durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis die Zersetzung vollständig erfolgt war. Ich erhielt 4,538 Grm. Schwefelquecksilber. In der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zerstört, und darauf eine Auflösung von Baryterde im Uebermaas hinzugesetzt. Die vom Schwefelkupfer und der schwefelsauren Baryterde getrennte Flüssigkeit wurde langsam bis zur Trockne abgedampft, wodurch alle überschüssige Baryterde sich vollständig in kohlen-saure Baryterde verwandelte. Die trockne Masse wurde mit Wasser behandelt, und die von der kohlen-sauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt. Ich erhielt 1,428 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diese Analyse gab also 76,35 Proc. Quecksilber und 12,80 Procent (wasserfreie) Salpetersäure.

4,036 Grm. wurden mit Königswasser vollständig oxydirt, und die Auflösung mit Chlorbaryum gefällt. Ich erhielt 2,276 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 7,78 Procent Schwefel entsprechen.

Hieraus ergibt sich, daß diese Verbindung aus zwei Atomen Schwefelquecksilber und einem Atom wasserfreiem

neutralem salpetersaurem Quecksilberoxyde besteht, welche Verbindung der Berechnung nach im Hundert besteht aus:

Schwefelquecksilber	58,95
Salpetersaurem Quecksilberoxyd	41,05
	<hr/>
	100,00

oder aus

Quecksilber	76,30
Sauerstoff	2,01
Salpetersäure	13,61
Schwefel	8,08
	<hr/>
	100,00.

Diese Verbindung ist deshalb noch merkwürdig, daß sie wasserfreies und neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, das, nach Mitscherlich's d. j. Versuchen, nicht in fester Form dargestellt werden kann.

Außer dieser Verbindung des Schwefelquecksilbers mit einem Quecksilberoxydsalze \*) habe ich noch dargestellt, aber nicht quantitativ untersucht die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem schwefelsauren Quecksilberoxyde, die ganz weiß ist, aber beim Auswaschen schwach gelblich wird, und die mit dem essigsauren Quecksilberoxyde. — Eine Ausnahme macht die Auflösung des Quecksilbercyanids, in welcher durch die geringste Menge von Schwefelwasserstoffgas gleich schwarzes Schwefelquecksilber gebildet wird.

Es glückte mir auch nicht eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber darzustellen. Ich digerirte frisch gefälltes Quecksilberoxydhydrat mit feuchtem Schwefelquecksilber und Wasser lange Zeit, ohne sie hervorbringen zu können. Eben so wenig habe ich das Schwefelquecksilber mit Oxyden oder Chlorverbindungen anderer Metalle verbinden können.

\*) Analoge Verbindungen sind schon früher von Wöhler und von Liebig dargestellt worden (dies. Ann. Bd. 77. S. 231. u. Bd. 87. S. 125.).