
XI. *Ueber das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelquecksilber; von C. Rammelsberg.*

Karsten bemerkt in seiner Metallurgie, daß sich das Schwefelquecksilber in einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid vollständig auflöse, ohne daß sich Schwefelwasserstoffgas entwickle oder eine Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde.

Diese Angabe, welche nothwendig Zweifel über den wahren Vorgang bei der gegenseitigen Einwirkung der genannten beiden Substanzen erregen muß, bestimmte mich, ihr Verhalten von Neuem zu untersuchen, wobei ich auf einige ganz abweichende Erscheinungen geleitet worden bin.

Digerirt man Schwefelquecksilber, welches aus Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und vollständig ausgewaschen ist, in noch feuchtem Zustande mit einer *großen Menge* einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid, so löst es sich auf, während die Auflösung sich bräunlich färbt, durch Bildung von Kupferchlorür. Indessen ist die Auflösung nicht vollständig, sondern es ist eine bei der dunklen Färbung der Flüssigkeit nicht sogleich sichtbare Menge *Schwefel* abgeschieden, welcher sich, wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt, in eine Masse zusammenballt.

Wendet man eine *größere Menge* Schwefelquecksilber an, und trägt dieselbe allmählig in die heiße Auflösung von Kupferchlorid, so verwandelt sich das erstere in ein orangegelbes Pulver von lebhafter Farbe, welches sich schnell zu Boden setzt, und auch beim Erhitzen des Ganzen bis zum Kochen weder seine Farbe ändert noch seine pulverige Form verliert. Es läßt sich gut auswaschen, was so lange fortgesetzt wurde, bis das Wasch-

wasser von Silberauflösung kaum noch merklich getrübt wurde. Es läßt sich alsdann an der Luft ohne Zersetzung trocknen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch viel Kupferchlorid enthält, zeigt eine mehr braune Farbe, und giebt, beim Verdünnen mit Wasser, einen weißen Niederschlag von Kupferchlorür; Schwefelsäure enthält sie nicht. Wohl aber zeigt sie einen Gehalt an Quecksilber, wahrscheinlich als Chlorid in Verbindung mit Kupferchlorid.

Beim Ausschluss der Luft erhitzt, wird die Substanz schwarz, schmilzt unter Aufblähen und wird dann wieder fest. Dabei bildet sich ein Sublimat, anfangs von Schwefel, dann von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, woraus man das erstere durch Wasser ausziehen kann.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Pulver fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Abscheidung von Schwefel auf.

Mit Kalilauge übergossen, wird es sogleich geschwärzt. Die alkalische Flüssigkeit enthält, wie ihr Verhalten zu Säuren und Silbersalzen nachweist, Chlorkalium und *unterschwefligsaures* Kali in nicht unbedeutender Menge. Der schwarze Rückstand tritt an Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig Kupfer und Quecksilber ab, löst sich aber in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

Die Analyse wurde in folgender Art ausgeführt:

- I. 1,775 Grm. wurden mit Königswasser digerirt, der ausgeschiedene Schwefel, welcher 0,132 betrug, gesammelt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt war $= 1,14 = 0,1572$ Schwefel, so daß die gesammte Menge desselben $0,2892 = 16,3$ Proc. betrug.

Nach Abscheidung des Baryts wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, worauf Kupfer und Quecksilber mittelst Cyankalium in Doppelcyanüre verwandelt und dann durch Schwefelwasserstoffgas getrennt

wurden, welches, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe, das Quecksilber allein niederschlägt. Es wurden 1,164 Schwefelquecksilber = 1,0043 Quecksilber und 0,368 Kupferoxyd = 0,2937 Kupfer erhalten.

II. Da auf diese Weise nur die Gesamtmenge des Schwefels, nicht aber die der unterschwefligen Säure für sich bestimmt werden konnte, so wurden 3,133 Grm., *welche zu einer anderen Zeit dargestellt waren*, mit Kalilauge angerieben, digerirt und gekocht. Der schwarze Rückstand, wohl ausgewaschen, war = 2,783 = 88,82 Proc. (In einem anderen Versuche betrug er 87,85 Proc.)

a) Die alkalische Flüssigkeit, mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab nach dem Erwärmen einen aus Chlor- und Schwefelsilber bestehenden Niederschlag, = 1,564, aus welchem Ammoniak beim Digeriren 1,159 Chlorsilber = 0,2859 Chlor auszog, während 0,405 Schwefelsilber, entsprechend 0,1571 unterschwefliger Säure, zurückblieben.

b) Der schwarze Rückstand wurde ähnlich wie in I. untersucht; er lieferte 0,41016 Schwefel, 1,787 Quecksilber und 0,5019 Kupfer.

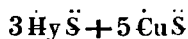
Nach diesen Versuchen würde die Substanz enthalten:

	I.	II.
Unterschweflige Säure	16,3 (S)	5,01
Schwefel		13,09
Chlor		9,13
Kupfer	16,55	16,02
Quecksilber	56,58	57,04
		<hr/> 100,29.

Offenbar ist die Substanz, wiewohl ihre Zusammensetzung bei jedesmaliger Darstellung constant ausfällt, keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge, bestehend aus freiem Schwefel, einem unterschwefligsauren

Salze und einer Schwefel- und Chlorverbindung von Kupfer und Quecksilber. Nur möchte es schwer seyn, zu entscheiden, welches die Basis des unterschwefligsauren Salzes sey.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs diese Säure mit Kupfer- und Quecksilberoxydul zu dem Doppelsalze



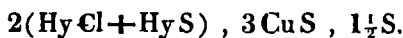
verbunden ist, welches ich früher schon beschrieben habe, und das sich rein aus dem Kali-Quecksilberoxydsalze und schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten läfst. Diese Annahme gründet sich zum Theil auf die Uebereinstimmung der Farbe und auf das Verhalten zu Säuren und Alkalien. Berechnet man die Menge dieses Doppelsalzes in der Substanz, so enthält dieselbe:

	$3\text{Hy}\ddot{\text{S}} + 5\text{Cu}\ddot{\text{S}}$		Der Rest.
Unterschweflige S.	5,01	Schwefel	13,09
Kupferoxydul	4,62 = 4,1	Cu Chlor	9,13
Quecksilberoxydul	8,18 = 7,87	Hy Kupfer	11,92
	<hr/> 17,81	Quecksilber	49,17
			<hr/> 83,31

Oder der letztere besteht aus:

		Atome.
Schwefel	15,72	6,5
Chlor	10,96	2
Kupfer	14,30	3
Quecksilber	59,02	4
	<hr/> 100.	

Man kann diesen Rest daher als bestehend aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, aus Schwefelkupfer und beigemengtem Schwefel ansehen:



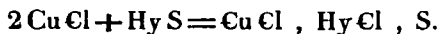
Er müßte in diesem Falle enthalten:

Schwefel	$6\frac{1}{2}$ At.	=15,48
Chlor	2 - (Aeq.)	=10,48
Kupfer	3 -	=14,07
Quecksilber	4 -	=59,97
		<hr/> 160.

Die erste Verbindung ist ein schwefelbasisches Quecksilberchlorid mit halb so viel Schwefelmetall als das von H. Rose untersuchte.

Wenn man aus der Farbe der Substanz den Schluss ziehen darf, daß das Schwefelkupfer nicht beigemengt sey, so könnte sie neben der gewöhnlichen Verbindung $\text{Hy Cl} + 2\text{Hy S}$ noch $\text{Hy Cl} + 3\text{Cu S}$ enthalten.

Die gegenseitige Wirkung von Schwefelquecksilber und Kupferchlorid ist also nicht so einfach, wie es im Anfang scheint. Neben den Producten einfacher Wechselzersetzung, Quecksilberchlorid und Schwefelkupfer, wird ein Theil des Kupferchlorids durch das Schwefelquecksilber zu Chlorür reducirt, indem Quecksilberchlorid und freier Schwefel entstehen:



Allein noch ein anderer Theil des Kupferchlorids erfährt eine Reduction zu Chlorür, und zwar durch das Schwefelkupfer selbst, wobei unter Gegenwart des Wassers unterschweflige Säure und Kupferoxydul entstehen, während durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf das Quecksilberchlorid auch unterschwefligsaures Quecksilberoxydul sich zu bilden scheint, wie folgendes Schema andeutet:

