

V. *Ueber die Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege, und einige andere Schwefel-Verbindungen des Quecksilbers;*

von C. Brunner, Prof. der Chemie in Bern.

Kirchhoff gab zuerst eine genaue Beschreibung der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege *). Nach dieser erwärmt man ein durch Reiben in Mohr verwandeltes Gemenge von 300 Gran Quecksilber und 68 Gran Schwefel mit einer Auflösung von 160 Gran ätzendem Kali in eben so vielem Wasser, unter beständigem Erhitzen des letzteren, über einer Lichtflamme so lange, bis die Mischung die gehörige rothe Farbe erlangt hat.

Diese Bereitung scheint manchen Chemikern nicht gelungen zu seyn, wahrscheinlich wegen Nichtbeachtung einiger von Kirchhoff nicht deutlich angegebenen Umstände.

Da ich durch Zufall auf eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand geleitet wurde, und dabei auch einige, wie ich glaube, nicht bekannte Thatsachen beobachtet habe, so theile ich meine Erfahrungen hier mit, in der Hoffnung, hierdurch zur näheren Kenntnifs einiger Verbindungen etwas beizutragen.

Das Verhältnifs der anzuwendenden Materialien, welches mir eine nicht unbedeutende Anzahl von Versuchen als das günstigste zu erkennen gab, ist: 300 Quecksilber, 111 Schwefel, 75 ätzendes Kali und ungefähr 400 bis 450 Wasser.

Man reibt zuerst das Quecksilber mit dem Schwefel auf gewöhnliche Art und ohne Anwendung von Wärme zu Mohr, wobei man weder Zeit noch Mühe sparen darf. Bei kleinen Mengen reibe man immer wenigstens 3 Stun-

*) Scheerer's allgemeines Journal der Chemie, II. 9. S. 290.

den lang, bei gröfseren, z. B. mehreren Pfunden, möchte ein Tage lang fortgesetztes Reiben zu empfehlen seyn. Den erhaltenen Mohr übergießt man nun unter fortgesetztem Reiben nach und nach mit der vorgeschriebenen Menge von Aetzlauge, und erwärmt dieses Gemenge in einer irdenen oder porcellanenen Schale *), unter anfangs beständig fortgesetztem, späterhin nur von Zeit zu Zeit vorgenommenem Umrühren, mit einem etwas breiten Pistille auf $+45^{\circ}$ C. Diese Temperatur sucht man so gleichförmig als möglich beizubehalten. 50° darf nie überstiegen werden. Man Sorge dafür, dafs die Flüssigkeit während der Operation durch Verdunsten nicht merklich vermindert werde. Nimmt man die oben angeführten Verhältniszahlen in Grammen, so ist die Verdunstung unbedeutend, und es ist kaum nöthig das verdunstende Wasser zu ersetzen, welches jedoch bei Anwendung geringerer Mengen nothwendig ist.

Nach mehreren Stunden fortgesetzter Digestion fängt der bisher graulichschwarz gefärbte Mohr an seine Farbe zu verändern, welche nun in ein schmutziges Brauroth übergeht. In diesem Zeitpunkt ist die gröfste Vorsicht erforderlich, und die Temperatur darf $+45^{\circ}$ C. nicht übersteigen. Es geschieht nun zuweilen, dafs die Flüssigkeit eine gallertartige Consistenz zu erhalten anfängt. Dieses mufs durch Zusetzen von Wasser auf's Sorgfältigste vermieden werden, so dafs das Mohr immer pulverförmig bleibt. Seine Farbe wird nun immer lebhafter roth, oft mit überraschender Schnelligkeit. Hat sie den höchsten Grad erreicht, so kann die Schale vom Feuer genommen werden, doch ist es gut, sie noch einige Stunden lang einer gelinden Digestionswärme auszusetzen.

Die Zeit, welche zur Bildung des Zinnobers erforderlich ist, scheint sich zum Theil nach der angewandten Menge der Materien zu richten. Nimmt man jenes Ver-

*) Bei Behandlung grofser Mengen kann die Operation auch ohne Nachtheil in einem eisernen Kessel geschehen.

hältniß in Grammen, so fängt die Röthung nach ungefähr 8 Stunden an. Nach 10 bis 12 Stunden ist der Zinnober fertig. Bei größeren Quantitäten muß die Digestion länger fortgesetzt werden.

Zuletzt wird der Zinnober mit Wasser ausgewaschen, und das noch eingemengte unveränderte Quecksilber durch Schlämmen genau daraus entfernt. Nach diesem Verfahren erhält man aus den oben angegebenen Quantitäten ungefähr 328 bis 330 Zinnober. Derselbe besitzt eine lebhaft rothe Farbe, derjenigen des schönsten natürlichen kaum nachstehend, und die des durch Sublimation erhaltenen um vieles übertreffend. Damit er von vorzüglicher Beschaffenheit sey, ist es gut, reines oder wenigstens durch Destillation gereinigtes Quecksilber und ein von fremden Metallen freies Kali anzuwenden.

Um mich durch einen directen Versuch von der chemischen Zusammensetzung des auf nassem Wege bereiteten Zinnobers zu überzeugen, behandelte ich eine gewogene Menge desselben in gut getrocknetem Zustande mit Eisenfeilen in einem kleinen Destillirapparat mit Vorlage. Das übergehende Quecksilber wurde gewogen, das erzeugte Schwefeleisen in Salpetersalzsäure aufgelöst, das Eisen durch ätzenden Kali aus der Auflösung gefällt, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, und aus diesem letzteren Niederschlag die Menge des Schwefels berechnet. Das Resultat stimmte mit der bekannten Zusammensetzung des Zinnobers sehr nahe überein, indem nämlich aus 100 Th. Zinnober 86,98 Quecksilber und 13,74 Schwefel erhalten wurden. Daß er übrigens von dem auf trocknen Wege bereiteten Zinnober nicht verschieden sey, lehrt auch der Umstand, daß er sich, ohne weder Schwefel noch Quecksilber abzuschcheiden, und ohne merklichen Gewichtsverlust, sublimiren läßt, und alsdann auch in seinen physischen Eigenschaften von dem gewöhnlichen nicht im Geringsten verschieden ist.

Nimmt man statt des oben angegebenen Verhältni-

ses der Materialien zur Bereitung des Zinnober das von Kirchhoff vorgeschriebene, nämlich auf 300 Quecksilber, 68 Schwefel und 160 Kali, so erhält man verhältnißmäßig gegen die angewandte Lauge eine viel geringere Menge von Zinnober *). Die Ursache hievon ist der Umstand, daß bei diesem Verfahren aufser dem Zinnober noch eine zweite Verbindung eigener Art entsteht, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Dampf man dieselbe nach ihrer Trennung von dem gebildeten Zinnober in einer Retorte etwas ab, so giebt sie beim Erkalten Krystalle von unterschweflichtsaurem Kali, und bei einer gewissen Concentration erstarrt sie, besonders bei einer leichten Erschütterung, zu einer gallertartigen Masse, welche aus einer zahllosen Menge sehr feiner, seidenartig glänzender, weißer, nadelförmiger Krystalle besteht, aus denen die Mutterlauge nur sehr schwer abfließt.

Diese Krystalle verhielten sich bei näherer Untersuchung folgendermaßen. Der Luft ausgesetzt, färbten sie sich nach kurzer Zeit grau und endlich schwarz. Das Papier, auf welchem sie lagen, erhielt da, wo sich die Lauge hineinzog, schwarze Ränder. Dabei entwickelte sich der Geruch von Schwefelwasserstoff mit einer besondern, schwer zu beschreibenden Beimischung. Mit Wasser übergossen, zerfallen die Krystalle in kurzer Zeit

*) Meine Versuche gaben in dieser Rücksicht folgende Resultate:

Quecksilber.	Schwefel.	Kali.	Erhaltenen Zinnober.
300	114	75	330
300	115	75	331
300	120	120	321
300	115	152	282,5
300	120	180	244 — 246
300	100	180	244
300	60	180	142

Diese Uebersicht zeigt, daß die Anwendung einer nicht zu großen Menge von Kali vorthellhaft ist. Geringer als die vorgeschriebene darf sie indessen auch nicht seyn, sonst entsteht kein Zinnober.

zu einem schwarzen Pulver *). Das Wasser trübt sich, nachdem es eine Zeit lang über dem Salze gestanden, bei seiner Verdünnung mit neuem Wasser wieder, und es scheint, daß selbst bei sehr großer Verdünnung der Flüssigkeit immer noch ein Antheil jener schwarzen Substanz darin aufgelöst bleibe. Setzt man dagegen dem Wasser eine sehr geringe Menge Salmiak zu, so erfolgt die Ausscheidung jenes schwarzen Körpers augenblicklich und vollständig; die Flüssigkeit reagirt nun auf Schwefel, Kalium und unterschweflichtsaures Kali, enthält aber kein Quecksilber mehr.

Es wurde eine hinreichende Menge der frisch bereiteten Krystalle durch Auspressen zwischen Löschpapier so gut als möglich von der Lauge getrennt, und in einem luftdicht verschlossenen Glase verwahrt. Sie waren vollkommen weifs. 5,606 dieses Salzes wurden mit Wasser, worin sehr wenig Salmiak aufgelöst worden, übergossen. Der erhaltene schwarze, pulverförmige Niederschlag wog trocken 3,049.

Die Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure vermischt, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff sogleich verschwand, dagegen sich eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel einstellte, der durch gelindes Erwärmen sich in gelben Flocken sammelte, welche getrocknet 0,272 wogen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Schwefel abgeschieden hatte, wurde mit ziemlich viel Salzsäure vermischt (um das Niederfallen von salpetersaurem Baryt zu verhüten) und mit Chlorbaryum gefällt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wog im geglühten Zustande 0,908, welches 0,125 Schwefel anzeigt.

*) Deshalb muß bei der Bereitung des Zinnobers, nach Kirchoff's Vorschrift, derselbe anfangs nicht mit bloßem Wasser, sondern mit Kalilauge ausgewaschen werden, sonst wird er durch Ausscheidung jenes schwarzen Niederschlages augenblicklich braun oder schwarz.

Eine andere Probe der zu untersuchenden Verbindung = 3,471, eben so mit Salmiakwasser behandelt, gab 1,875 jenes schwarzen Niederschlages. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt und in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der anhaltend geglühte Rückstand von schwefelsaurem Kali wog 1,414, und war vollkommen neutral. Dieses zeigt 0,634 Kalium an.

Der durch Behandlung mit Salmiakwasser erhaltene Niederschlag stellte ein vollkommen schwarzes Pulver dar. Bei aufmerksamen Betrachten mit der Lupe entdeckte man darin einzelne sehr kleine metallische Quecksilberkügelchen, welches eine partielle Zersetzung der Verbindung bei ihrer Darstellung selbst anzuzeigen scheint. Die zersetzte Menge kann jedoch nur sehr unbedeutend seyn. Kochendes Wasser nahm nichts daraus auf, eben so wenig ätzende Kalilauge und Schwefelkalium-Auflösung. In einem kleinen Kolben erhitzt, sublimirte sich diese Substanz vollständig zu gewöhnlichem Zinnober, ohne weder Schwefel noch eine bemerkenswerthe Menge von Quecksilber abzuscheiden. 100 Th. derselben gaben mit Eisen destillirt 86,397 Quecksilber, und aus dem entstandenen Schwefeleisen wurde eine Quantität schwefelsauren Baryts bereitet, welche 13,819 Schwefel entsprach. Es geht hieraus hervor, daß dieser Niederschlag mit dem Zinnober von gleicher Zusammensetzung sey, — ein wahrer schwarzer Zinnober!

Fassen wir nun die Ergebnisse dieser Analyse zusammen, so haben wir in 100 Theilen der untersuchten Krystalle:

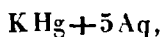
Schwefelquecksilber von der nämlichen Zusammensetzung wie der Zinnober (Mittel aus beiden Versuchen)		54,28
Schwefel		7,07
Kalium		18,26
		<hr/> 79,61.

In 54,28 Zinnober sind, nach Berzelius, 7,44 Schwefel enthalten. Dieses stimmt mit der im Schwefelkalium enthaltenen Menge ziemlich genau zusammen. Vergleicht man die durch die Analyse erhaltene Menge von Schwefel (7,07) mit derjenigen des Kaliums, so findet man, daß beide Bestandtheile zu gleichen Atomen vorhanden sind. Die Berechnung giebt nämlich nach dieser Voraussetzung auf 7,07 Schwefel 17,21 Kalium, welches um 1,05 Proc. weniger ist, als die Analyse angiebt. Dieser Unterschied möchte vielleicht aus dem Umstande erklärbar seyn, daß es unmöglich ist, die Lauge, aus welcher das Salz krystallisirt, und die einen Ueberschuß von Kali enthält, durch Auspressen gänzlich zu entfernen. Noch näher würde die Berechnung zutreffen, wenn man den im Schwefelquecksilber enthaltenen Schwefel (7,44) zur Vergleichung nähme, welches für die Menge des zu gleichen Atomen erforderlichen Kaliums 18,11 geben würde.

Dieser Untersuchung zufolge ist also die krystallisirte Substanz als eine Verbindung von 1 Atom Zinnober mit 1 Atom Schwefelkalium, in welchem letzteren die nämliche Menge Schwefel als im Zinnober enthalten ist, anzusehen.

Nimmt man endlich den Verlust bei der Analyse (=20,39 Proc.) als Wasser an, so zeigt die Berechnung, daß diese Menge 5 Atomen entspricht. Dieser Voraussetzung zufolge müßte nämlich auf die erhaltene Summe von 79,61 der übrigen Bestandtheile der Verbindung 20,70 Wasser zu stehen kommen, welches mit jenem Verluste der Analyse hinreichend genau zusammentrifft.

Die Formel des untersuchten Schwefelsalzes wäre diesem nach:



oder wenn man es als ein Doppel-Sulphuretum ansehen will:



Ich habe umsonst versucht, durch Behandlung von Zinnober mit unterschweflichtsaurem Kali und mit Schwefelkalium diese Verbindung zu erzeugen.

Um zu erfahren, ob nicht mittelst Schwefelkalium der Quecksilbermoir in Zinnober verwandelt werden könne, habe ich mehrere Versuche angestellt. Folgender gab ein ziemlich befriedigendes Resultat. 19,87 Grm. Quecksilber wurden mit 7,648 Schwefel zu Moir gerieben, und dieser mit einer Auflösung von 13 Schwefelleber *) in 40 Wasser bei 45° C. digerirt. Nach 3 Stunden fing der Moir an eine röthliche Farbe anzunehmen. Nachdem die Digestion unter öfterem Ersetzen des Wassers bei 35° ungefähr 20 Stunden lang fortgesetzt worden war, schien die Farbe sich nicht weiter zu verändern. Der erhaltene Zinnober wog im geschlämmten und getrocknetem Zustande 20. Er war von ziemlich guter Farbe, doch dem mit Aetzkali bereiteten an Schönheit nachstehend.

Durch Digeriren von Quecksilber-Moir mit Salmiakgeist entsteht kein Zinnober.

Dagegen kann durch Behandlung vieler anderer Quecksilberverbindungen mit Schwefelalkalien Zinnober erzeugt werden. Dieses zeigen folgende Versuche:

- 1) Feingeriebenes rothes Quecksilberoxyd wurde mit einer Auflösung von Hydrothion-Ammoniak (durch Einwirken von Schwefelwasserstoffgas auf Salmiakgeist bereit) übergossen, wobei sich das Oxyd sogleich in ein schwarzes Pulver verwandelte. Schon den folgenden Tag fing dasselbe an eine rothe Farbe anzunehmen, welche von oben nach unten zu immer lebhafter wurde. Während einiger Tage nahm die Röthung allmählig zu. Nach ungefähr 14 Tagen war die Farbe sehr lebhaft. Das Pulver verhielt sich nach dem Auswaschen als Zinnober,

*) Aus 2 Th. gereinigter Pottasche und 1 Th. Schwefelblumen durch Schmelzen in einem bedeckten Tiegel bereitet.

und liefs sich ohne Gewichtsverlust sublimiren. Aus 11,965 Grm. rothen Oxydes wurde auf diese Art 12,703 Zinnober erhalten.

- 2) Rothcs Quecksilberoxyd auf die nämliche Art mit einer Auflösung von Schwefelleber behandelt, wurde nach 14 Tagen in ein hellrothes, etwas in's Gelbliche spielendes, nicht krystallinisches Pulver verwandelt, welches sich, unter Ausscheidung einer sehr geringen Menge von Quecksilber, zu gewöhnlichem Zinnober sublimiren liefs. Von 10 Grm. rothen Oxydes wurden 10,565 dieses Zinnobers erhalten. Die Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hatte, gab beim Vermischen mit Wasser einen schwarzen Niederschlag, enthielt also ohne Zweifel einen Antheil der oben beschriebenen Schwefelverbindung.
- 3) Feingeriebener Calomel, eben so mit Hydrothion-Ammoniak digerirt, verwandelte sich nach mehreren Tagen in ein rothbraunes Pulver, welches sich ohne Rückstand zu Zinnober sublimiren liefs. Die Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hatte, enthielt kein Quecksilber. Aus 10 Calomel wurden 9,67 Zinnober erhalten.
- 4) Calomel mit Schwefelleber digerirt, gab ein ähnliches Resultat. Der aus 10 Grm. erhaltene Zinnober wog 9,95, und war dem vorigen ganz ähnlich. Die Flüssigkeit enthielt kein Quecksilber.
- 5) Quecksilber-Turpeth zu feinem Pulver gerieben und mit Hydrothion-Ammoniak übergossen, verwandelte sich in 8 Tagen in ein aus kleinen, etwas metallisch-glänzenden Krystallen, deren Farbe ganz derjenigen des sublimirten Zinnobers ähnlich, und grau und roth gemischt war, bestehendes Pulver. Beim Reiben wurde dasselbe lebhaft roth, ganz so wie sublimirter Zinnober. Eine Probe desselben sublimirte sich ohne Gewichtsverlust zu gewöhnlichem Zinnober. Die Gestalt dieser Krystalle konnte

ihrer Kleinheit wegen, selbst mit Hülfe des Mikroskops, nicht mit einiger Sicherheit bestimmt werden. Es schienen rechtwinklichte Prismen zu seyn. Aus 12,745 Turpeth wurden auf diese Art ungefähr 12 krystallisirter Zinnober erhalten. Da die Krystallisation auf eine vorhergegangene Auflösung des Turpeths schliessen liefs, so prüfte ich die Lauge auf einen Gehalt an Quecksilber. Als man sie in einer Retorte auf die Hälfte abdampfte, trübte sie sich, und setzte eine geringe Menge eines bräunlich-schwarzen Pulvers ab, welches sich als eine Quecksilberverbindung zu erkennen gab, dessen wahre Natur aber der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden konnte.

- 6) Turpeth eben so mit Schwefelleber digerirt, gab ein schmutzig gelblichrothes Pulver, welches sich unter Ausscheidung von sehr wenig Quecksilber zu gewöhnlichem Zinnober sublimiren liefs. Von 12,745 Turpeth wurden 13,1 desselben erhalten. Die Flüssigkeit enthielt kein Quecksilber.
- 7) Mercurius solubilis Hahnemanni, mit Hydrothion-Ammoniak übergossen, verwandelte sich nach einigen Tagen in ein krystallinisches, rothes, etwas in's Violette spielendes Pulver. Die Krystalle waren noch kleiner als bei No. 5., und zeigten wie jene einen graulichen Metallglanz. Sie sublimirten sich vollständig zu gewöhnlichem Zinnober. 6,895 Merc. solub. gaben 6,887 Zinnober.
- 8) Mercurius solubilis mit Schwefelleber digerirt, gab ein braunrothes nicht krystallinisches Pulver, welches sich zu Zinnober sublimiren liefs, unter Ausscheiden einer sehr geringen Menge von Quecksilber. Die Flüssigkeit gab, mit Wasser vermischt, eine schwache Trübung, enthielt also jenes Doppelsulphuretum. Aus 12,745 Merc. solub. entstanden 12,9 Zinnober.

- 9) 8 Theile Quecksilber wurden mit 3 Th. ätzenden Kalks, der durch Ablöschen mit Wasser in Pulver verwandelt worden, zusammengerieben, hierauf in einem verschlossenen Medizinglase mehrere Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von Schwefelleber digerirt. Es bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Scheibe, aus unzähligen, fest mit einander verbundenen, mikroskopischen Krystallen bestehend, welche ganz das Ansehen derjenigen von No. 5. hatten. Sie sublimirten sich vollständig zu Zinnober.
- 10) Quecksilber-Mohr mit Hydrothion-Ammoniak digerirt, gab nach einigen Tagen ziemlich hellrothen Zinnober, welchem jedoch ein Antheil Schwefel beigemischt war, der ihm eine gelbliche, nicht angenehme Färbung ertheilte.

Ohne Zweifel werden noch viele Quecksilberverbindungen, auf ähnliche Weise behandelt, Zinnober erzeugen. Man könnte beinahe versucht seyn zu glauben, daß hiezu weiter nichts erforderlich sey, als Quecksilber und Schwefel mit einer Flüssigkeit in Berührung zu bringen, welche letzteren in gewissem Grade aufzulösen im Stande sey. Dieses ist jedoch nicht der Fall, denn Quecksilber-Mohr mit Terpenthinöl und Steinöl digerirt, giebt keinen Zinnober.

Es war zu erwarten, daß durch Behandlung von Quecksilber-Mohr mit ätzendem Natron auf ähnliche Weise als bei Anwendung von Kali Zinnober erzeugt werden könne. Dieses wurde auch durch einen Versuch bestätigt. Ich hatte dabei vorzüglich die Absicht zu erfahren, ob eine ähnliche Verbindung von Schwefelnatrium und Zinnober dargestellt werden könnte, wie bei der Anwendung von Kali, und nahm deshalb einen Ueberschuß

von ätzendem Natron. Es schien auch wirklich eine solche Verbindung zu entstehen, denn die Mutterlauge des erhaltenen Zinnobers gab mit Wasser vermischte den nämlichen schwarzen Niederschlag, der oben beschrieben wurde. Ich war aber nicht im Stande die Verbindung durch Krystallisation hinreichend rein von dem unterschweflichtsauren Natron zu trennen, um ihre Eigenschaften genau kennen zu lernen.

VI. *Beschreibung eines Evaporationsapparats, um, ohne Anwendung der Wärme oder der Luftpumpe, Flüssigkeiten zu verdunsten, und besonders Salze aus ihren wässrigen Lösungen zur Krystallisation zu bringen;*

von P. A. v. Bonsdorff.

Professor der Chemie an der Alexander-Universität in Finnland.

Zum allmähigen Verdunsten des Wassers aus Auflösungen, und besonders zum Abdampfen und Trocknen solcher Stoffe, welche sich, ohne zersetzt oder sonstig verändert zu werden, nicht erwärmen lassen, bedient man sich, wie bekannt, der Leere oder der verdünnten Luft, in welcher man das Wassergas, in dem Maasse als es entstanden ist, von einem sehr wassergierigen Stoffe, vorzugsweise von concentrirter Schwefelsäure, absorbiren läßt. Da aber dasjenige Werkzeug, dessen man sich zur Hervorbringung eines luftleeren oder luftverdünnten Raumes bedient, nämlich die Luftpumpe, und namentlich eine solche, mit welcher man die Glocke auf längere Zeit luftleer halten kann, nicht Jedem zugänglich ist, und sie außerdem die Unbequemlichkeit mit sich bringt, daß man nur eine sehr beschränkte Anzahl von Verdunstungen auf einmal vornehmen kann, so scheint mir die Angabe eines an-