

Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschweifligsaurem Natron.

Von Dr. J. M. Eder und G. Ulm.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1882.)

I. Quecksilberjodid löst sich in einer wässerigen Lösung von unterschweifligsaurem Natron oder Kali bekanntlich in reichlicher Menge zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Um zu bestimmen, in welchen relativen Verhältnissen die beiden Bestandtheile in der Lösung enthalten sind, wurde eine Lösung von ungefähr 20 Grm. krystallisirtem unterschweifligsauren Natron auf 100 Ccm. Wasser bei 15° C. mit Quecksilberjodid gesättigt.

Die Lösung enthielt in Gewichtsprocenten:

	a)	b)
Quecksilberjodid	16·14	16·17
Unterschweifligsaures Natron ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	10·9	10·8

Diese Zahlen entsprechen dem Verhältniss von 1 Molecul HgJ_2 zu 2 Moleculen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; d. h. 1 Theil Quecksilberjodid erfordert 1·09 Theile krystallisirtes unterschweifligsaures Natron zu seiner Auflösung.

II. Beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberjodid und unterschweifligsaurem Natron im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt sich dieselbe: Sie entwickelt schweflige Säure und scheidet einen gelben, am Licht sich rasch grün-schwarz färbenden Niederschlag von Quecksilberjodür aus, welchem sich später Schwefel und Schwefelquecksilber beimischt.

Beim Verdampfen zur Trockniss bildet sich Schwefelquecksilber und Jodnatrium, welche Reaction schon früher zu analytischen Trennungsmethoden benützt wurde.

III. Ammoniak, kohlen-saures Ammoniak, Kali, Ferro- und Ferridecyan-kalium trübt nicht die Lösung. Alkohol fällt aus der

concentrirten wässrigen Lösung ein schweres, stark lichtbrechendes Öl, welches nur wenig Jod mehr enthält und durch neuerliches Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol von diesem befreit werden kann. Im Vacuum scheidet es (eventuell neben Quecksilberjodür) braunrothes bis braunschwarzes Schwefelquecksilber aus.

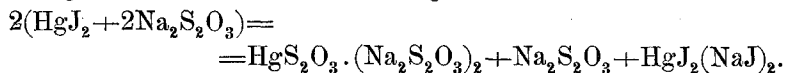
Die Zerlegungsproducte einer wässrigen Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron durch Alkohol wurden in folgendem quantitativen Verhältniss erhalten:

In Alkohol löslich	{	Quecksilberjodid	11·96 Proc.
		Jodnatrium	8·47 "
		Unterschwefligsaures Natron ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	0·75 "
In Alkohol unlöslich	{	Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd	
		(HgS_2O_3)	5·57 "
		Unterschwefligsaures Natron ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	4·95 "

Die Analyse wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Quecksilber wurde mittelst Schwefelammonium gefällt, das Filtrat zur Entfernung des letzteren mit Cadmiumnitrat versetzt und dann das Jod mittelst Silbernitrat und Salpetersäure gefällt. Die unterschweflige Säure wurde mit Chlorwasser oxydirt und dann mit Chlorbaryum als Sulfat gefällt und gewogen.

Der in Alkohol lösliche Theil enthält demnach Quecksilberjodid und Jodnatrium in einem, dem Doppelsalze $\text{HgJ}_2 \cdot (\text{NaJ})_2$ nahe kommenden Verhältniss (für 11·96 Theile HgJ_2 sind 7·90 Theile NaJ die berechnete Menge). Die Zusammensetzung des unlöslichen Theiles deutet auf die mit unterschwefligsaurem Natron verunreinigte Verbindung $\text{HgS}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$ hin, welche letztere noch nicht rein dargestellt werden konnte.¹

Die Spaltung der Lösung von $\text{HgJ}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durch Alkohol erfolgt demnach nach der Gleichung



¹ Das Verhalten des in Alkohol unlöslichen Theiles beim längeren Stehen (nämlich Ausscheidung von Schwefelquecksilber) stimmt mit den Eigenschaften der Lösung von Quecksilberoxyd in unterschwefligsaurem Natron überein. Aus letzterer fällt nach Rammelsberg (Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., Bd. III, S. 858) Alkohol eine dickflüssige Masse, welche mit der Zeit Schwefelquecksilber absetzt.

Aus einer Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Kali fällt Alkohol seidenglänzende jodfreie Nadeln des von Rammelsberg beschriebenen¹ unterschwefligsauren Quecksilberoxyd-Kali.

IV. Die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines im Dunklen gelbrothen, im Lichte schwärzlichen Niederschlages, sowohl bei Luftabschluss, als bei Luftzutritt, langsam (nach einigen Wochen) bei gewöhnlicher Temperatur, rasch (nach einigen Stunden oder in kürzerer Zeit) beim Erwärmen. Der Niederschlag besteht aus wechselnden Mengen Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber und Schwefel, von welchem das erstere sehr lichtempfindlich ist.

Im Lichte erfolgt eine etwas reichlichere Ausscheidung des Niederschlages, so dass man die erwähnte Lösung als lichtempfindlich, allerdings nur in geringem Grade bezeichnen muss. Das Verhältniss der Menge des Präcipitates im Lichte zu jener im Dunklen schwankt von 1:1·08 bis 1:1·12 (vergl. sub. VI).

Der Niederschlag einer mit Quecksilberjodid gesättigten concentrirten wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron zeigte beim fortgesetzten digeriren (bei Luftabschluss) in der Wärme folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar	0·97	0·64	3·39	41·91
Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff nicht extrahirbar	6·31	7·96	6·62	4·98
Quecksilber	63·43	64·67	66·02	37·78
Jod	31·05	26·89	22·56	14·90
Summe .	101·76	100·17	98·59	99·57

Die Befunde wurden auf die näheren Bestandtheile Quecksilberjodür und Schwefelquecksilber gerechnet und erhalten:

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., Bd. III, S. 851.

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilberjodür	79·94	69·23	58·08	38·36
Schwefelquecksilber	16·87	25·90	35·38	16·61
Elementarer Schwefel, in CS ₂ unlös- lich	3·98	4·39	1·74	2·69
Elementarer Schwefel, in CS ₂ löslich	0·97	0·64	3·39	41·91

I. war zwei Stunden bei 40 bis 50° C. digerirt; die Farbe des Niederschlages war gelb. Das Filtrat davon (II.) war drei Stunden lang 45 bis 50° C. erwärmt; Farbe des Niederschlages orangeroth. Das Filtrat III. wurde 5 bis 6 Stunden lang bei derselben Temperatur erhalten; Farbe des Niederschlages tief orangeroth. Schliesslich wurde das Filtrat (IV.) von dem letztgenannten Niederschlage durch 12 bis 15 Stunden bei etwa 50° erwärmt; Farbe des Niederschlages zinnoberroth.

Es entsteht demnach ein Niederschlag von Quecksilberjodür, welchem sich Schwefelquecksilber als Zinnober (wie die Farbe beweist) in um so grösserer Menge beimengt, je länger man die Lösung erwärmt. Zugleich fällt neben dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel eine, bei fortgesetzter Erwärmung rasch wachsende, Menge von in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel nieder.¹

Enthält die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron einen Überschuss des letzteren, so scheidet sich beim Erwärmen unter SO₂-Entwicklung ein zinnoberrother Niederschlag, welcher keinen freien Schwefel enthält, aus, weil das unterschwefligsaure Natron den letzteren löst.

Die Analyse des Niederschlages ergab:

Quecksilber	81·70 Proc.
Schwefel	12·26 „
Jod	4·34 „

Daraus lässt sich der Gehalt zu 86·83 Proc. Schwefelquecksilber und 11·17 Proc. Quecksilberjodür berechnen.

¹ Nach Field soll die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron beim vorsichtigen Erwärmen jodfreien Zinnober absetzen (Jahresber. f. Chemie, 1863, S. 180). Wir erhielten niemals einen solchen.

V. Versetzt man eine Lösung von Quecksilber-Kaliumjodid ($\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$) mit unterschwefligsaurem Natron, so erhält man beim längeren Erwärmen auf 80°C. einen schwarzen voluminösen Niederschlag. Er zeigt die Zusammensetzung:

Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar	17·36 Proc.
„ „ „ nicht extrahirbar	10·11 „
Quecksilber	67·20 „
Jod	5·46 „

Daraus lässt sich berechnen:

Quecksilberjodür	14·06 Proc.
Schwefelquecksilber	67·99 „

Die schwarze Färbung des Niederschlages rührt von der Zersetzung des Quecksilberjodürs mit Jodkalium her, welche auch bei Abwesenheit von unterschwefligsaurem Natron erfolgt. Der Process erklärt sich demnach dadurch, dass das Quecksilber-Kaliumjodid primär so wie Quecksilberjodid zersetzt wird und das Jodkalium auf das Product der Reaction (Quecksilberjodür) secundär einwirkt.

VI. Wie schon erwähnt wurde, scheidet die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron im Dunklen einen gelben, im Lichte einen schwärzlichen Niederschlag aus. Um den Unterschied der Zusammensetzung beider Producte zu untersuchen, wurde eine Probe (*A*) der Lösung in luftdicht verschlossenen Flaschen im Lichte, eine andere (*B*) im Dunklen aufbewahrt.

	<i>A</i> (Im Lichte).	<i>B</i> (Im Dunklen).
Quecksilber	58·22 Proc.	64·97 Proc.
Jod	23·73 „	26·23 „
Gesamt-Schwefel	17·78 „	9·70 „
Summe	99·73 Proc.	100·90 Proc.

Daraus lässt sich berechnen:

	<i>A</i> (Im Lichte).	<i>B</i> (Im Dunklen).
Quecksilberjodür	61·10 Proc.	67·54 Proc.
Schwefelquecksilber	24·19 „	27·44 „
Ungebundener Schwefel	14·44 „	5·92 „

Hiezu ist zu bemerken, dass das geschwärzte „Quecksilberjodür“ jedenfalls eine jodärmere Verbindung ist. Da aber trotzdem bei A mehr ungebundener Schwefel durch Berechnung resultirt, so ergibt sich, dass ohne Zweifel im Lichte neben dem sich alsbald schwärzenden Gemenge von Quecksilberjodür aus Schwefelquecksilber mehr Schwefel ausgeschieden wird, als bei Lichtausschluss. Die richtige Erklärung dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass das unterschwefligsaure Natron für sich selbst im Lichte eine reichlichere Menge Schwefel ausscheidet, als im Dunklen.

VII. Reaction der Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron auf Silber.

Eine verdünnte Lösung davon wirkt auf frisch gefälltes metallisches Silber (mittelst Eisenvitriol aus Silbernitrat) rasch ein. Es färbt sich dunkel und geht in ein Gemisch von Quecksilberjodür und Jodsilber über.¹

Die Analyse des gewaschenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages wurde in folgender Weise vorgenommen. Das Gesamt-Silber wurde durch Glühen, Reduciren des Rückstandes mit Zink und Wägen des so erhaltenen metallischen Silbers bestimmt; der an Jod nicht gebundene Theil des Silbers wurde durch Behandeln des Gemisches mit concentrirter unterschwefligsaurer Natronlösung, Glühen etc. bestimmt. Das Quecksilber wurde aus der Lösung in Salpetersäure mittelst Cyankalium und darauffolgende Zersetzung mit Salpetersäure und filtriren vom Cyansilber abgeschieden. Das Jod wurde aus dem Gemisch durch Digeriren mit Schwefelammonium, wie oben angegeben, abgeschieden.

Die Analyse ergab:

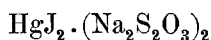
Metallisches Silber	55·03 Proc.
Silber in Form von Jodid	7·81 „

¹ Ein photographisches Silbernegativ wird durch diese Behandlung dunkler und dichter, welche Erscheinung zuerst Edwards (Photographie News, 1879, S. 514) zur Verstärkung dünner Negative benützte. H. W. Vogel schloss aus dem Verhalten solcher verstärkter Negative gegen concentrirtes unterschwefligsaures Natron, dass sie kein Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberjodür enthalten (Photogr. Mittheil., Bd. XVI, S. 241).

Jod an Silber gebunden	9·18 Proc.
Rest vom Gesamt-Jod (an Quecksilber gebunden)	11·60 „
Quecksilber	17·15 „
<hr/>	
Summe .	100·61 Proc.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Silber (in Folge zu kurzer Digestion)¹ nur oberflächlich verändert war und dass Silberjodid und Quecksilberjodür in einem Verhältniss vorhanden waren, welches weniger des ersteren aufweist, als einem Gemenge gleicher Molecule entspricht. Ein Theil des gebildeten Jodsilbers hatte sich nämlich in unterschwefligsaurem Natron gelöst. — Concentrirte unterschwefligsaure Natronlösung löst aus dem Niederschlag das ganze Jodsilber auf, indem zugleich ein Theil des Quecksilberjodürs sich auflöst und eine dunkler gefärbte Quecksilberverbindung zurückbleibt.

VIII. Das beschriebene Verhalten der Lösung des Quecksilberjodides in unterschwefligsaurem Natron führt zur Annahme, dass sich ein Doppelsalz von der Formel



bildet, wofür die Löslichkeitsbestimmung (sub I.) spricht. Es ist dies somit ein ähnliches Doppelsalz, wie das von Kessler dargestellte Doppelsalz von Quecksilbercyanid mit unterschwefligsaurem Natron.

Allerdings könnte auch angenommen werden, dass sich durch Doppelersetzung $\text{HgS}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$ neben Jodquecksilber-Jodnatrium bildet, welche Salze sich durch Alkohol (sub III.) ausscheiden lassen.

Wäre aber unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron in der Lösung enthalten, so könnte sie nicht tagelang haltbar sein, denn das erstere scheidet kurze Zeit nach seiner Entstehung Schwefelquecksilber aus; der sich allmählig bildende Niederschlag könnte dann auch nicht Quecksilberjodür enthalten, da eine in Zersetzung begriffene und dann mit Jodkalium versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd-Natron dennoch nicht

¹ Nach fünftägiger Digestion enthielt der Niederschlag nur mehr 1·23 Proc. metallisches Silber.

Jod in den Niederschlag aufnimmt. Ferner wirkt das letztgenannte Doppelsalz (welches nur in alkalischer Lösung beständig ist) auf Silber nicht ein, bildet kein Quecksilberoxydul und somit könnte ein etwa vorhandenes Gemisch von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd-Natron mit Jodquecksilber-Jodnatrium nicht die sub IV. beschriebene Reaction zeigen.

Die aus den vorstehenden Untersuchungen abgeleitete Existenz des Doppelsalzes von Quecksilberjodid mit unterschwefligsaurem Natron erscheint somit nicht zweifelhaft.
