

Ueber einige neue basische Quecksilber- sulfidsalze;

von *Demselben*.

Beim Eingießen von Tetrathionsäure in eine wässrige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat scheidet sich bekanntlich ein gelber, in Wasser unlöslicher Körper in amorphen Flocken aus. Derselbe wurde zuerst von Wackenroder *) und nach ihm von allen Chemikern beobachtet, die sich mit dem Studium der Tetrathionsäure befaßten, aber sonderbarerweise nicht analysirt; man wußte demnach auch nicht, zu welcher Classe von Verbindungen er zu rechnen sei.

Diese Lücke habe ich auszufüllen gesucht und bin dabei zu dem Resultat gekommen, dafs er ein noch nicht beschriebenes trithiobasisches Quecksilbersulfat (sulfate trithiobasique de mercure) ist.

Ich würde dieses Resultat kaum veröffentlicht haben, hätten dem in Rede stehenden Körper nicht seine unerwarteten chemischen Eigenschaften ein erhöhtes Interesse verliehen. Es kommt hinzu, dafs ich einige neue, dem ersten analoge Körper dargestellt habe, wodurch die Liste der basischen Quecksilbersulfate hinreichend vervollständigt wird, um einen Vorschlag zur Classification derselben zu gestatten.

Ich werde demnach zunächst die Bildungsweise und Analyse des Ausgangskörpers geben (1), sodann seine Eigenschaften und die Bildung analoger Körper beschreiben (2) und zum Schlufs eine Classification der basischen Quecksilbersulfate aufstellen.

1) *Bildung und Analyse des trithiobasischen Quecksilbersulfats*. — Giefst man eine Lösung von Mercuronitrat

*) Diese Annalen 60, 190.

in wässrige Tetrathionsäure, so bildet sich ein reichlicher flockiger Niederschlag, der sich leicht absetzt und ganz die gelbe Farbe des Schwefelcadmiums zeigt. Verfährt man umgekehrt, d. h. gießt man die Lösung der Tetrathionsäure in die des Mercuronitrats, so bildet sich zwar ebenfalls der gelbe Körper, aber er ist gelatinös, heller gefärbt, bleibt lange im Wasser suspendirt und verstopft das Filter. Er ist ferner nur schwer von dem überschüssigen Mercuronitrat zu befreien, während er, auf dem ersteren Wege dargestellt, sehr leicht vollständig ausgewaschen werden kann. Er ist dann unter den gewöhnlichen physikalischen Bedingungen sehr beständig; ja er läßt sich sogar ohne die geringste Zersetzung mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzen.

Aus diesen Gründen habe ich nur den bei einem Ueberschuß von Tetrathionsäure entstehenden Körper untersucht. Zunächst habe ich die relative Zahl der in Reaction tretenden Molecule von Tetrathionsäure und Mercuronitrat volumetrisch bestimmt. Das Ende der Reaction ist hierbei ziemlich schwierig zu erkennen, da der Niederschlag sich nur so lange absetzt, als das Mercuronitrat noch nicht im Ueberschuß ist. Ich habe deshalb nacheinander zwölf Bestimmungen ausgeführt, deren mittleres Resultat zeigt, *dals ein Molecul Tetrathionsäure genau mit einem Molecul Mercuronitrat in Reaction tritt.* Die vom Niederschlag abfiltrirte saure Flüssigkeit enthielt Schwefel-, Salpeter- und vielleicht salpetrige Säure, aber außerdem keine Spur einer anderen Säure.

Der gelbe Körper wurde auf dem Filter gewaschen und getrocknet und sodann analysirt; er gab folgende Procentzahlen für Schwefel und Quecksilber :

S	17,53	16,11	16,26	16,88	16,91	16,67
Hg	—	—	80,10	80,17	80,15	80,80.

	Berechnet für	Gefunden im Mittel
Hg	$\text{Hg}_4\text{S}_5\text{O}_4$ 80,64	80,30
S	16,13	16,72
O	3,23	—

Das nach der empirischen Formel $\text{Hg}_4\text{S}_5\text{O}_4$ zusammengesetzte Product ist jedoch kein chemisches Individuum, sondern ein mechanisches Gemenge, das freien Schwefel enthält.

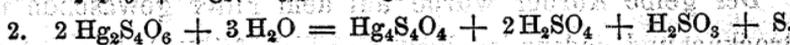
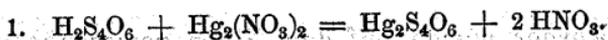
Erwärmt man nämlich die Substanz ein paar Stunden lang auf etwa 120° und wäscht sie mit reinem Schwefelkohlenstoff, so verliert sie erhebliche Mengen von Schwefel und giebt jetzt folgende Resultate:

	Berechnet für	Gefunden			Mittel
		1.	2.	3.	
Hg	HgSO 80,65	81,49	79,83	80,76	80,69
S	12,90	13,10	13,36	—	13,23
O	6,45	—	—	6,52	6,52

Zur Bestimmung des Sauerstoffs wurde eine Eigenschaft des Körpers benutzt, auf die ich weiter unten zurückkomme.

Wenn wir die Formel HgSO vervierfachen, um sie mit der des Rohproducts vergleichen zu können, so ergiebt sich als Resultat der beiden Reihen von Analysen, dafs die gelbe, aus Tetrathionsäure und Mercuronitrat entstehende Substanz ein Gemenge ist von je einem Atom Schwefel mit einem Molecul eines Körpers von der Formel $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$.

Fassen wir demnach, bevor wir an die Ausmittlung der rationellen Formel dieses Körpers gehen, die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so ergiebt sich:



Die in der zweiten Gleichung auftretende schweflige Säure verwandelt sich in Gegenwart von Salpetersäure in Schwefelsäure und wird deshalb unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden. — Das in erster Linie gebildete tetrathionsaure Quecksilberoxydul zersetzt sich also mit Wasser augen-

blicklich in den gelben Körper $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$, Schwefelsäure, schwefelige Säure und freien Schwefel.

Um mich zu vergewissern, daß die Gegenwart der Salpetersäure bei dieser Zersetzung keine Rolle spielt, habe ich nach einander salzsaures und schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Tetrathionsäure behandelt und jedesmal den gelben Körper erhalten. Nur geht, da die genannten beiden Salze in Wasser nicht löslich sind, die Reaction träger von statten; besonders das Quecksilberchlorür braucht mehrere Stunden zur völligen Umsetzung.

Diese Thatsachen zeigen zur Genüge, daß wir es lediglich mit einer intramolecularen Zersetzung des tetrathionsauren Quecksilberoxyduls zu thun haben.

2) *Eigenschaften des trithiobasischen Quecksilbersulfats und Bildung analoger Körper.* — a) *Physikalische Eigenschaften.* — Der Körper ist rein gelb und unlöslich in Wasser. Für sich erhitzt ist er bis 120° beständig; schmilzt er dagegen auch nur eine Spur Tetrathionsäure ein, so beginnt er schon bei 50° sich in schwarzes Schwefelquecksilber zu zersetzen. Ueber 120° zersetzt er sich unter Schwärzung und verflüchtigt sich unter Ausstofsung weißer Dämpfe. In ganz reinem Zustande ist er durchaus lichtbeständig, aber er braucht nur eine geringe Menge von Tetrathionsäure zu enthalten, um sich langsam in schwarzes Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydsulfat umzuwandeln. Wackenroder und später Kefler hielten den Körper für lichtempfindlich, aber nach dem eben Gesagten haben sie jedenfalls nur den noch mit Tetrathionsäure verunreinigten Körper unter Händen gehabt.

Frisch gefällt und in Wasser aufgeschlämmt hat der Körper das spec. Gewicht 6,4159 bei 20° . — Die in gleicher Weise an einer in Wasser suspendirten Probe bestimmte Dichtigkeit des schwarzen Quecksilbersulfids wurde, ebenfalls bei 20° , zu 7,5543 gefunden. Das Molecularvolum des trithiobasischen Sulfats er-

giebt sich aus obiger Bestimmung gleich 154,6. Nun ist das Molecularvolum des Quecksilbersulfids 30,71; zieht man das Vierfache davon 122,8 — da das Molecul $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$ viermal HgS enthält — von dem Molecularvolum des trithiobasischen Sulfats 154,6 ab, so bleibt 31,8.

Andererseits ist der Unterschied zwischen den Moleculargewichten des trithiobasischen Sulfats und des vierfachen Sulfids gleich 64:

$$(\text{HgS})_3\text{HgSO}_4 - 4\text{HgS} = 992 - 926 = 64.$$

Es ist also die Differenz zwischen den Moleculargewichten dieser Körper doppelt so groß, als die zwischen den Molecularvolumen. Diese Beziehung, die ich ihrer Einfachheit wegen anführe, könnte sehr wohl mehr als ein Zufall sein, den Grund dafür habe ich indessen nicht entdecken können.

Des Weiteren habe ich noch die Wärmemenge bestimmt, welche aus dem trithiobasischen Sulfat frei wird, wenn man es durch Schwefelnatrium in Quecksilbersulfid überführt, um sie mit derjenigen Wärmemenge zu vergleichen, welche das normale Quecksilbersulfat unter gleichen Verhältnissen liefert. Zur Vereinfachung der Bestimmungen habe ich in beiden Fällen gleiche Mengen von Substanz, von Calorimeterwasser und von wässriger Schwefelnatriumlösung angewandt. Es wird dadurch überflüssig, die freigewordenen Wärmemengen in Calorien auszudrücken; man kann unmittelbar die Temperaturzunahmen des Calorimeters vergleichen, die ja übrigens den freigewordenen Calorien proportional sind.

1,898 Grm. trithiobasisches Quecksilbersulfat, mit Schwefelnatrium behandelt, bewirkten eine Temperaturerhöhung des Calorimeters um 8,20.

1,898 Grm. Quecksilbersulfat bewirkten bei gleicher Behandlung eine Temperaturerhöhung von 11,90.

Wollte man nun annehmen, das trithiobasische Quecksilbersulfat $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$ sei zusammengesetzt aus drei Moleculen Quecksilbersulfid und einem Molecul Quecksilbersulfat, also

$(\text{HgS})_3\text{HgSO}_4$, so würden in dem angewandten Gewicht von 1,898 Grm. nur 0,566 Grm. Quecksilbersulfat sein, die allein mit Schwefelnatrium in Reaction treten könnten; die Temperatur des Calorimeters hätte dann, wie man leicht findet, nur um 3,55 und nicht um 8,20 steigen müssen. Es liegt folglich in dem Körper $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$ jedenfalls *kein* Gemenge von 3 Mol. HgS mit 1 Mol. HgSO_4 vor; er könnte sonst unmöglich bei der Behandlung mit Schwefelnatrium mehr als die doppelte Wärmemenge abgeben, welche ein solches Gemenge liefern würde. Ich komme weiterhin auf die hieraus zu ziehenden Schlüsse zurück.

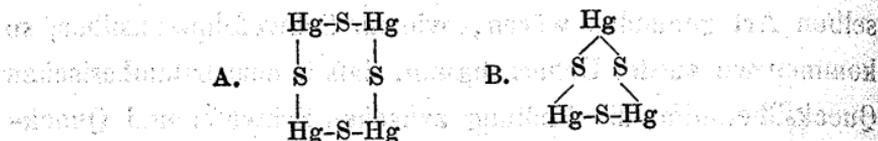
b) *Chemische Eigenschaften.* — Das trithiobasische Quecksilbersulfat ist leicht löslich in Königswasser oder einer Lösung von Brom in Salzsäure. Es widersteht der Einwirkung aller Säuren mit Ausnahme der concentrirten Tetrathionsäure, die es theilweise löst, und der Salpetersäure von mittlerer Concentration, die es beim mehrstündigen Erwärmen auf 95 bis 100° in einen *weißen Körper* umwandelt. Die Analyse des letzteren führte zu der Formel $\text{HgS}(\text{HgSO}_4)_3$:

	Berechnet für $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_{12}$	Gefunden
Hg	71,43	70,80
S	11,43	11,13
O	17,14	18,07 (Differenz)
	<hr/> 100	<hr/> 100.

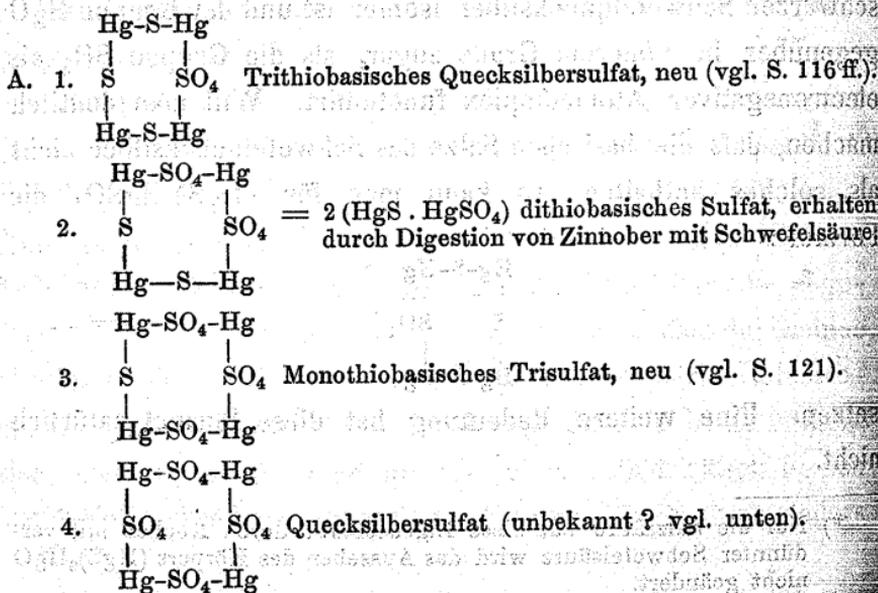
Dieser Körper, meines Wissens noch nicht dargestellt, würde also ein *monothiobasisches Trisulfat des Quecksilbers* sein und stellt das erste Analogon zu dem trithiobasischen Sulfat dar. Mit Ausnahme des Königswassers ist es in Säuren unlöslich; durch Natronlauge wird es erst gelb, dann schwarz, es gleicht also sehr dem dithiobasischen Quecksilbersulfat von H. Rose*).

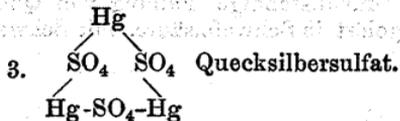
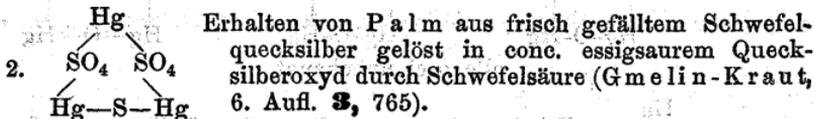
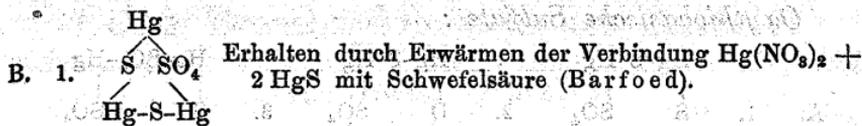
3) *Classification der basischen Quecksilbersulfate.* — Die Zahl der bekannten basischen Quecksilbersulfate, schon jetzt ziemlich beträchtlich, wird sich wahrscheinlich im Laufe der Zeit noch vermehren. Es dürfte deshalb vielleicht von einigem Nutzen sein, für ihre Betrachtung einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt aufzustellen, der nicht nur gestatten würde, die schon bekannten dem Gedächtnifs einzuprägen, sondern auch die Existenz noch unbekannter voraussehen liefse.

Ich beginne mit den thiobasischen Sulfaten; man kennt deren, die vorstehend beschriebenen eingerechnet, mit 2, 3 und 4 At. Quecksilber im Molecul: $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$, $\text{Hg}_3\text{S}_3\text{O}_3$ und $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Man kann sie sich abgeleitet denken von zwei verschiedenen Gruppen von Schwefelquecksilber (die vielleicht der rothen und schwarzen Modification entsprechen):

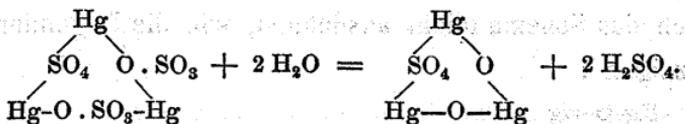


Denkt man sich nun, dafs in den vorstehend angenommenen, durch Polymerisation aus HgS entstandenen Körpern die Schwefelatome nach einander zu SO_4 oxydirt werden, so gelangt man zu folgenden Formeln:



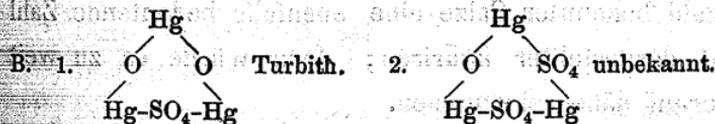
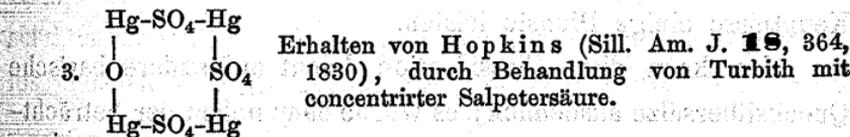
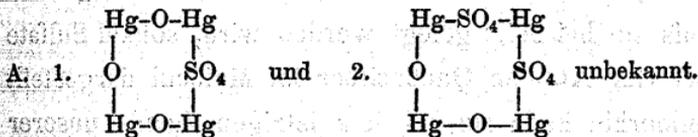


Diese Formel für Quecksilbersulfat, d. h. das Vorhandensein von 3 Hg im Molecul, wird bestätigt durch seine Umwandlung in ein basisches Sulfat $(\text{HgO})_2\text{HgSO}_4$ (Turbith) unter dem Einfluß des Wassers. Unter Zugrundelegung der Formel B. 3 wird diese Reaction leicht verständlich:

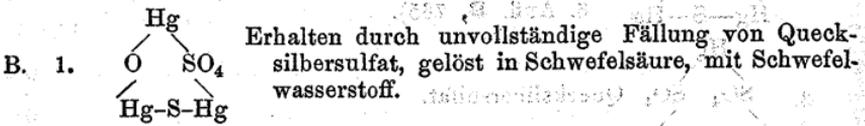
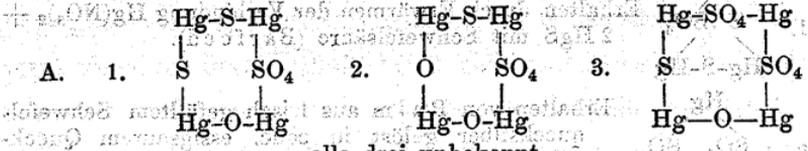


Man könnte Anstofs nehmen an der zweiten für Quecksilbersulfat aufgestellten Formel (A. 4); aber warum sollten nicht zwei Sulfate existiren, so gut wie es zwei Oxyde, zwei Sulfide, zwei Jodide u. s. w. giebt? (Ein Sulfat A. 4 müßte durch Wasser ein anderes basisches Salz geben, als B. 3).

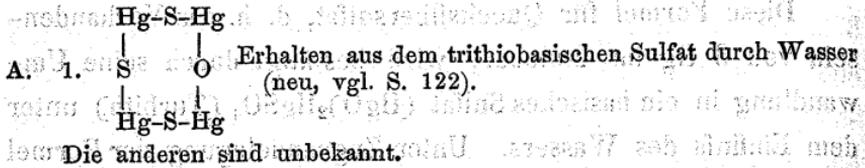
Oxybasische Sulfate :



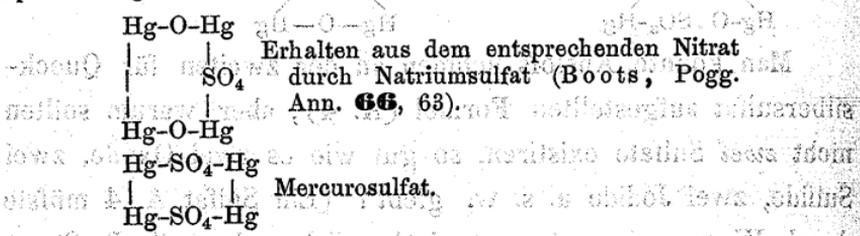
Oxythiobasische Sulfate :



Oxysulfide :



Auch auf Quecksilberoxydul- oder oxyduloxydverbindungen läßt sich das Schema leicht ausdehnen, wie die folgenden Beispiele zeigen :



Es ist wohl kaum nöthig, daran zu erinnern, daß die gegebene Classification durchaus auf empirischer Grundlage beruht und daß sie bei Seite gelegt werden wird, sobald Sulfate mit mehr als vier Atomen Quecksilber im Molecul dargestellt werden. Immerhin kann sie bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse einige Dienste leisten.

Man kann diese Classification leicht auf andere basische Quecksilbersalze ausdehnen; es würde dann neben der beträchtlichen Anzahl bekannter Salze eine ebenfalls bedeutende Zahl noch nicht dargestellter figuriren; doch würde es zu weit führen, hierauf näher einzugehen.