

# Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper.

Von  
W. SPRING.<sup>1</sup>

Im Jahre 1883 habe ich gezeigt, daß die Dichte eines einfachen festen chemischen Körpers bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur konstant ist und nicht beeinflusst wird durch den Druck, unter dem der Körper sich vorher befand; mit anderen Worten: Es ist unmöglich das spezifische Volum eines einfachen Körpers dauernd zu vermindern. Wenn man z. B. das Blei einem Druck bis zu 20000 Atmosphären unterwirft, so ist das Volum des Bleis während der Dauer des Druckes vermindert, aber bei aufgehobenem Druck nimmt das Metall genau sein vorheriges Volum wieder ein. Man kann in dem spezifischen Gewicht des Körpers nach dem Zusammendrücken keine Veränderung nachweisen. Die festen Körper verhalten sich in dieser Richtung wie die Gase, indem ihnen eine vollkommene Elastizität eigen ist.<sup>2</sup>

Indessen war es mir möglich durch den Versuch nachzuweisen, daß die Elastizität fester Körper nur dann vollkommen ist, wenn das Vorhandensein dichter allotropischer Modifikationen ausgeschlossen ist. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so nimmt die Materie dauernd einen dichteren Zustand an, entsprechend der Volumverminderung, welcher sie unterworfen wurde. Als Beispiele möchte ich anführen: Der prismatische Schwefel mit der Dichte 1.9 geht durch Druck in den oktaëdrischen mit der Dichte 2.05 über, ebenso das amorphe Arsen von der Dichte 4.71 in das krystallinische bei einer Erhöhung des spezifischen Gewichtes auf 5.73.

Diese Thatsachen verallgemeinernd habe ich als Prinzip aufgestellt:<sup>3</sup> Die Materie nimmt unter Bedingungen, welche von der Temperatur abhängig sind, den Zustand an, welcher dem von der Substanz eingenommenen Volum entspricht.

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verf. deutsch von EDMUND THELE, München.

<sup>2</sup> Über die vollkommene Elastizität fester einfacher chemischer Körper. *Bull. Acad. Belg.* [3] 6, 507, 1883.

<sup>3</sup> *Bull. Acad. Belg.* [2] 49, 376, 1880.

Um die Richtigkeit dieses Satzes durch ein deutliches Experiment zu bekräftigen, habe ich schon vor zehn Jahren versucht, durch Druck schwarzes Schwefelquecksilber in die rote Modifikation, in Zinnober, zu verwandeln. Das Auftreten der roten Farbe würde der deutlichste Beweis für die Zustandsänderung gewesen sein. Die Dichtigkeit des Zinnobers übertrifft ja die des schwarzen Schwefelquecksilbers bedeutend. Ersterer hat ein spezifisches Gewicht von 8.2, letzteres von 7.5, ein Unterschied von ungefähr 9%, bezogen auf das spezifische Gewicht des schwarzen Sulfides.

Alle meine Versuche sind indessen gescheitert, obgleich ich den Druck bis auf die äußerste praktisch erreichbare Höhe trieb: Das schwarze Schwefelquecksilber blieb in seiner ganzen Masse schwarz.

Einige Zeit nach diesen negativen Resultaten, die damals unveröffentlicht blieben, zeigte G. H. VAN'T HOFF<sup>4</sup> in seinen „Studien über chemische Dynamik“, daß die Umwandlung eines allotropen Zustandes in den anderen bei gegebenem Druck von der Temperatur abhängt. Er bezeichnete die Temperatur, unter welcher nur der eine Zustand bestehen kann, während über derselben nur der andere beständig ist, als „point de transition“, oder Übergangspunkt. Die Temperatur dieses Übergangspunktes wird im allgemeinen durch Erhöhung des Druckes erniedrigt. So liegt z. B. für die beiden vorher angeführten Arten des Schwefels dieser Punkt bei 96.3° unter gewöhnlichem Druck. Er steigt aber bis zur gewöhnlichen Temperatur herab, wenn der Druck eine Höhe von ungefähr 1500 Atmosphären erreicht.

Es läßt sich hiernach also der Satz aufstellen, daß es für die festen Körper ebenso wie für die Gase einen kritischen Punkt giebt, über oder unter welchem eine Vermehrung des Druckes keine Veränderung im Zustande der Materie hervorruft.

Im experimentellen Verfolg dieses Satzes habe ich das schwarze Schwefelquecksilber dem Druck bei nach und nach ansteigenden Temperaturen unterworfen, bis zu derjenigen, bei welcher unter gewöhnlichem Druck das Schwefelquecksilber sublimiert. Auch bei diesen Versuchen war es nicht möglich, die Bildung auch nur der geringsten Spuren des roten Sulfides nachzuweisen.

Man wäre durch dieses zweifache negative Resultat versucht, anzunehmen, daß die Umwandlung der allotropen Zustände durch

<sup>4</sup> *Etudes de dynamique chimique.* Amsterdam 1882, 155 u. f.

Druck nur gewissen Körpern zukäme, und daß der vorhin erwähnte Satz nicht auf allgemeine Gültigkeit Anspruch machen könne. Indessen war mir dies nicht wahrscheinlich. Im letzten Jahre nun beobachtete H. MOISSAN<sup>1</sup> eine Thatsache, die dem Satze, wie ich ihn im Jahre 1883 aufgestellt hatte, eine feste Stütze gab. Er wies nach, daß Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen einem enormen Druck unterworfen, kleine Kryställchen von Diamant bildet. Er hatte damit die Umwandlung des einen Zustandes des Kohlenstoffes in einen dichteren bewerkstelligt, wie ich schon vor längerer Zeit den rhombischen Schwefel in den monosymmetrischen und das amorphe Arsen in das krystallisierte übergeführt habe.

Gegenüber diesen Thatsachen war es nötig, sich nochmals zu versichern, ob das negative Resultat betreffs des Schwefelquecksilbers nur ein zufälliges war, oder ob die 1883 aufgestellte Regel in der That Ausnahmen zuließ, und nicht als allgemein gültig angesehen werden durfte, trotz der zahlreichen dafür sprechenden Thatsachen.

Im folgenden erlaube ich mir die Resultate meiner in dieser Richtung sich bewegenden Versuche zu besprechen. Sie haben, wie ich vorausschicken will, ergeben, daß der Grund für die Nichtüberführbarkeit des schwarzen Schwefelquecksilbers in Zinnober in dem zu großen Unterschied des spezifischen Volums der beiden Modifikationen zu suchen ist. Durch Druck kann derselbe nicht aufgehoben werden. Denn, um das schwarze, als Niederschlag erhaltene Schwefelquecksilber auf das Volum des Zinnobers zu bringen, würde bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von ungefähr 35000 Atmosphären erforderlich sein, ein Druck, der praktisch nicht erreichbar ist. Aber es ist mir gelungen, eine Modifikation des schwarzen Sulfides darzustellen, welche sich von der bisher bekannten durch ein kleineres spezifisches Volum unterscheidet. Der Unterschied beträgt ungefähr fünf Einheiten, und es nähert sich dadurch das spezifische Volumen dieser Substanz demjenigen des Zinnobers, welches nur um ungefähr zwei Einheiten geringer ist. Ein Druck von nur einigen 100 Atmosphären genügt, um die Volume auf gleiches Maß zu bringen, und es läßt sich dann in der That die dauernde Umwandlung des schwarzen Sulfides in Zinnober der schönsten Farbe nachweisen.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* (1893), 116, 218.

Hierdurch ist also gezeigt, daß die scheinbare Ausnahme von dem Satze der Zustandsänderung fester Körper durch Druck nicht vorhanden ist.

Um die Ursache des Mißerfolges meiner früheren Versuche, bei denen ich mit erhöhten Temperaturen arbeitete, kennen zu lernen, habe ich nun die Ausdehnungsvermögen beider Schwefelquecksilbermodifikationen gemessen. Ich konnte nachweisen, daß die Ausdehnung beider Arten sich in derselben Weise mit der Temperatur ändert, und zwar derart, daß das Verhältnis der spezifischen Volume genau dasselbe bleibt bei Temperaturen, die nicht in der Nähe des Sublimationspunktes des Schwefelquecksilbers liegen. Man sieht also, daß der Einfluß der Temperatur in diesem Falle in der Hitze nicht wirksamer sein kann, als in der Kälte. Erhitzt man das rote Sulfid bis über  $320^{\circ}$ , so geht es in das schwarze über, wird aber beim Erkalten wieder rot, eine Thatsache, die seit länge bekannt ist. Geht man aber mit der Temperatur über  $410^{\circ}$ , so bleibt nach dem Erkalten das Sulfid schwarz, es ist dauernd in den weniger dichten Zustand übergeführt. Die Temperatur von  $410^{\circ}$  ist also der Punkt, über welchem die rote Modifikation dauernd nicht mehr existieren kann; sie bildet sich dann nur wieder bei erneuter Sublimation. Es geht also daraus hervor, daß eine Erhöhung der Temperatur der Umwandlung des schwarzen Sulfides in das rote direkt hinderlich ist, anstatt dieselbe zu begünstigen.

Die Änderungen des Ausdehnungsvermögens mit Erhöhung der Temperatur wurden durch die Variationen der spezifischen Wärme des schwarzen und roten Schwefelquecksilbers kontrolliert. Ich habe nämlich im Jahre 1875 nachgewiesen,<sup>1</sup> daß für dieselbe Substanz die spezifische Wärme eine Funktion des Volumens ist, derart, daß bei einer Bestimmungsreihe der Gang der letzteren den Gang der spezifischen Wärme bestimmt.

Die spezifische Wärme der beiden Quecksilbersulfide steigt zuerst schnell mit Erhöhung der Temperatur, bleibt dann gleichmäßig, um schließlic noch einmal deutlich anzusteigen.

Nach dem Vorhergehenden teilt sich nun meine Untersuchung in drei Abschnitte: Der erste umfaßt die Bestimmung des spezifischen Volumens der Sulfide bei verschiedenen Temperaturen, der zweite die Bestimmung der spezifischen Wärme, endlich der dritte die Umwandlung der verschiedenen Modifikationen ineinander. In jedem

<sup>1</sup> *Bull. Acad. Belg.* (Mai 1875), [2] 39, Nr. 5.

Abschnitte sind die speziellen Resultate angeführt, die in der obigen Einleitung nicht erwähnt wurden.

#### Bestimmung des spezifischen Volumens der verschiedenen Modifikationen des Schwefelquecksilbers bei verschiedenen Temperaturen.

Ich habe untersucht: 1. Das schwarze Schwefelquecksilber, welches man durch Fällen einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Schwefelwasserstoff erhält. Dasselbe zeigt keine Spur von Krystallisation. 2. Das rote Schwefelquecksilber, welches erhalten wird durch längere Behandlung des schwarzen Sulfides mit einer Lösung von gelbem Schwefelammon. Arbeitet man in der Kälte, so erhält man ein lebhaft rotes Pulver, in welchem man selbst mittels eines stark vergrößernden Mikroskopes keine Spuren von Krystallen entdecken kann.<sup>1</sup> 3. Das rote Sulfid, erhalten durch Sublimation des schwarzen Schwefelquecksilbers.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde mittels Pyknometer ausgeführt. Als Flüssigkeit wurde gereinigtes Xylol des Handels (Siedepunkt  $139^{\circ}$ — $140^{\circ}$ ) angewandt. Der Apparat, welcher das Thermometer enthielt, bestand zur Einführung des festen Körpers aus zwei Teilen. Der abschließende Tubus war mit Hilfe von Colcotar in das eigentliche Gefäß derart eingeschliffen, daß ein absoluter Verschluss erreicht wurde, und das Volum bei gleicher Temperatur immer gleich blieb. Dieses Volum wurde mit Wasser, dann zur Kontrolle mit Quecksilber bestimmt. Es betrug bei  $20^{\circ}$   $20.475777$  ccm mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0.000028$  ccm, also ungefähr 7 Millionstel. Bei Temperaturerhöhung nahm das Volum um  $0.000561875$  ccm für  $1^{\circ}$  zu, woraus sich als Ausdehnungskoeffizient berechnet  $\delta = 0.00002697$ .

Für die Dichte des Xylols wurde gefunden:

0.856963	bei	$20^{\circ}$ ,
0.845095	„	$34.7^{\circ}$ ,
0.826427	„	$56.35^{\circ}$ ,
0.807148	„	$77.8^{\circ}$ ,

woraus sich als Ausdehnungskoeffizient<sup>2</sup> berechnet:

$\delta$ von	$20^{\circ}$ — $34.7^{\circ}$	=	0.0009553,
$\delta$ „	$34.7^{\circ}$ — $56.35^{\circ}$	=	0.0010434,
$\delta$ „	$56.35^{\circ}$ — $77.8^{\circ}$	=	0.0011135.

<sup>1</sup> Die Bildung von Krystallen, welche vor 50 Jahren nachgewiesen wurde, (Gmelin, *Handb. d. Chem.* 4. Aufl. [1844], 3, 483) scheint durch Erhöhung der Temperatur hervorgerufen zu sein.

<sup>2</sup> LUGININ fand für das Xylol des Handels  $\delta = 0.0011138$  zwischen  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  (LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* [1894], 107).

Das Xylol wurde als Flüssigkeit gewählt, erstens weil es leichter als Wasser die aufgelösten Gase im leeren Raume entweichen läßt, dann, weil sein Siedepunkt so viel höher als der des Wassers liegt, endlich weil es schneller als Wasser die umgebende Temperatur annimmt. Um die nötige Temperatur zu erzielen, wurde der Apparat in einem Dampfbad erhitzt, durch das je nach Bedarf die Dämpfe von Äther, Aceton, Alkohol oder Wasser geleitet wurden. Da dieses Dampfbad durch genügende Umhüllungen gegen Abkühlung geschützt war, und sich in einem Zimmer mit konstanter Temperatur befand, so war es möglich, die Temperatur unveränderlich zu erhalten, solange der Barometerstand unverändert blieb.

Die Hauptschwierigkeit, welcher man bei derartigen spezifischen Gewichtsbestimmungen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur begegnet, besteht in der absoluten Austreibung der Gase, welche sich in der Flüssigkeit gelöst oder an den festen Körpern kondensiert haben.

Um zu guten Resultaten zu gelangen, ist es unumgänglich notwendig, das Xylol über dem Schwefelquecksilber im Apparat selbst wenigstens einen halben Tag im leeren Raume kochen zu lassen. Man erkennt die vollständige Entfernung der Gase daran, daß das Xylol, auch beim Erwärmen, nicht im Inneren, sondern nur von der Oberfläche aus Dämpfe entwickelt, daß also die Entwicklung der Blasen aufhört.<sup>1</sup> Nachdem dieser Punkt erreicht ist, füllt man den Apparat mit gasfreiem Xylol auf und bringt ihn in das Dampfbad, in welchem er mindestens 3 Stunden bleiben muß, damit die ganze Masse des Schwefelquecksilbers eine gleichmäßige Temperatur erhält. — Genauere Versuche habe ich zur Kontrolle ausgeführt, indem ich den Gang zweier gleicher, in hundertstel Grade geteilter Thermometer verglich. Das eine tauchte in Schwefelquecksilber, welches sich auf dem Boden eines mit Xylol gefüllten Gefäßes befand, das andere befand sich in einem Bade mit Xylol, in welches zugleich das erste Gefäß gestellt wurde.

Man wiegt schließlichs das Pyknometer, und legt der Berechnung des spez. Gewichtes  $d_t$  folgende, ohne weiteres verständliche Formel zu Grunde:

$$d_t = \frac{p}{V - \frac{P-p}{\delta}}$$

<sup>1</sup> Schon FARADAY hat gezeigt, daß Wasser, dem alle Gase entzogen sind, beim Kochen nicht mehr aufwallt.

Es bedeutet hierin:

$P$ , das Gewicht des Schwefelquecksilbers und des Xylols, welche den Apparat bei der Temperatur  $t^0$  füllen,<sup>1</sup>

$p$ , das Gewicht des trockenen Schwefelquecksilbers,

$V$ , das Volum des Apparates bei  $t^0$ ,

$\delta$ , die Dichte des Xylols bei derselben Temperatur.

Alle Wägungen müssen selbstverständlich auf den leeren Raum reduziert werden.

Die erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Spez. Gewicht und Volum des schwarzen als Niederschlag gefällten Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spez. Gewicht	Spez. Volum
18.3	7.6242	131.160
18.6	7.6206	131.222
23.6	7.6047	131.496
35.2	7.5686	132.124
35.4	7.5697	132.106
56.5	7.5500	132.452
56.6	7.5498	132.454
56.6	7.5494	132.460
77.5	7.5578	132.313
77.6	7.5583	132.304
77.7	7.5594	132.286
77.7	7.5614	132.250
77.8	7.5610	132.225

Spez. Gewicht und Volum des roten als Niederschlag gefällten Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spec. Gewicht	Spez. Volum
21.6	8.1289	123.018
23.5	8.1246	123.082
34.4	8.1004	123.450
34.6	8.1016	123.432
56.5	8.0851	123.684
56.6	8.0860	123.675
77.7	8.0871	123.653
77.7	8.0902	123.606

<sup>1</sup> Das Gewicht des Gefäßes wird selbstverständlich in Abzug gebracht.

Spez. Gewicht und Volum des roten sublimierten  
Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spez. Gewicht	Spez. Volum
15.8	8.1587	122.569
18.0	8.1464	122.754
34.6	8.1199	123.154
34.6	8.1181	123.182
56.6	8.0906	123.600
56.7	8.0914	123.588
77.5	8.0979	123.488
77.7	8.0978	123.490

Stellt man die Resultate graphisch dar, indem man die Temperaturen als Abscissen, die Volume als Ordinaten nimmt, so sieht man, daß die beiden Kurven innerhalb der Beobachtungsfehler parallel sind, d. h. daß das Volumen sich also für alle Modifikationen in gleicher Weise ändert.

Die Ausdehnung nimmt zuerst stark mit der Temperaturerhöhung zu, wird dann immer geringer, so daß sie bei 60° sogar abzunehmen scheint, und ein Maximum des Volumens bei ungefähr 56° liegt. Vielleicht ist der Grund für diese Gleichheit der Ausdehnung darin zu suchen, daß gleiche Volumina der beiden Sulfide eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, wie dies ja auch bei den Gasen der Fall ist, welche gleiche Ausdehnungskoeffizienten haben. Der Grund des Farbenunterschiedes der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers würde dann in der verschiedenen Konstitution des Moleküls beruhen, und nicht in der Lagerung der einzelnen Moleküle zu einander, d. h. in der Art der Krystallisation zu suchen sein. Beim Vergleich der spez. Gewichte (bezogen auf gleiche Temperaturen) mit dem Molekulargewicht der Gruppe HgS 232 berechnet sich leicht, daß das Molekül des roten Sulfides genau 15mal die Gruppe HgS enthält, wenn das schwarze Sulfid dieselbe 14mal enthält. Der Übergang des schwarzen Sulfides in das rote wäre dann als ein Vorgang der Polymerisation anzusehen. Das Schwefelammonium, welches diese Polymerisation hervorruft, würde sich hier gerade so wie manche andere alkalische Körper verhalten, welche die einfache Kondensation so vieler organischer Substanzen bedingen. Die Entstehung der roten Modifikation würde dann nicht das ausschließliche Resultat einer Krystallisation sein, die auf eine beginnende Lösung des Sulfides im Schwefelammonium

zurückzuführen wäre. Ich konnte auch in dem Schwefelammonium, welches zur Darstellung ungefähr eines halben Kilo des roten Sulfides gedient hatte, nicht die geringste Spur von Quecksilbersulfid nachweisen.

Spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von Schwefelquecksilber.

Die Abhängigkeit der spezifischen Volumina der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers von der Temperatur läßt vermuten, daß auch die spezifische Wärme dieser Körper sich in ähnlicher bestimmter Weise ändern würde; wenigstens kann man hoffen, in dem Gang dieser Werte eine gewisse Kontrolle für die vorhergehenden Resultate zu finden. In dieser Hinsicht war es von Interesse, auch die spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von HgS zu bestimmen.

Als Untersuchungsmethode konnte nur die des Erkaltes in Betracht kommen, denn nur nach dieser Methode lassen sich Beobachtungen von Grad zu Grad ausführen. Wenn auch diese Methode bei Anwendung auf feste Körper nicht ganz sichere Resultate giebt, da die festen Körper die Wärme ungleichförmig abgeben, so ist doch hier in Betracht zu ziehen, daß darum ein Vergleich der spezifischen Wärme zweier Modifikationen desselben chemischen Körpers nicht ausgeschlossen ist, denn die Fehlerquellen sind in diesem Falle die gleichen bei denselben Temperaturintervallen.

Die verschiedenen Modifikationen des Sulfides wurden in demselben Platintiegel untersucht, in dessen Mitte sich ein in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  geteiltes Thermometer befand. Der Tiegel wurde auf 100° erwärmt und dann die Schnelligkeit der Abkühlung von 5 zu 5° mit Hilfe eines Zeitmessers beobachtet. Die Temperatur der abkühlenden Umgebung wurde durch einen Wasserstrom auf 19° gehalten.

Die spezifische Wärme berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{PC + p}{P'C + p} = \frac{t}{t'}$$

$P$  und  $P'$  sind die Gewichte der angewandten Substanzen in Grammen,

$C$  und  $C'$  ihre spezifischen Wärmen,

$t$  und  $t'$  die Dauer der Abkühlung,

$p$  eine vom Apparat abhängige Konstante.

Um die letztere für je 5° Intervall zu bestimmen, bediente ich mich zweier Substanzen, welche die Wärme schlecht leiteten, des

Chlornatriums und des Jodkaliums, für welche REGNAULT die spezifischen Wärmen von 0—100° bestimmt hat. Ich arbeitete so unter ähnlichen Bedingungen, wie sie das Quecksilbersulfid bieten konnte.

Die spezifische Wärme des Schwefelquecksilbers wurde so im Vergleich zu der des Chlornatriums und als Kontrolle zu der des Kaliumjodides bestimmt. Für die Berechnung der sich ergebenden Werte legte ich die Methode zu Grunde, welche ich im Jahre 1886 in meiner Arbeit: „Über die spezifische Wärme der Blei-Zinnlegierungen“<sup>1</sup> besprochen habe. Es sei hier auf diese Abhandlung verwiesen, weshalb ich mich auf die Zusammenfassung der erhaltenen Resultate in folgender Tabelle beschränke. Wie man sieht, weichen die Resultate von der bis heute angenommenen spezifischen Wärme des Quecksilbersulfides, welche von H. KOPP<sup>2</sup> zu 0.052 angegeben wird, nicht unbeträchtlich ab, was wahrscheinlich seinen Grund in der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden hat.

Spezifische Wärme des Quecksilbersulfids.

Temperaturen	Schwarzes Sulfid	Rotes Sulfid	Verhältnis beider
25—30	0.0835	0.0749	1.115
30—35	0.0882	0.0792	1.113
35—40	0.0967	0.0871	1.110
40—45	0.1018	0.0914	1.113
45—50	0.1102	0.0934	1.118
50—55	0.1114	0.0936	1.119
55—60	0.1103	0.0985	1.120
60—65	0.1188	0.1058	1.123
65—70	0.1206	0.1074	1.123
70—75	0.1254	0.1116	1.124
75—80	0.1433	0.1270	1.128

Man sieht, daß die Änderung in der spezifischen Wärme in der That in Beziehung steht zu der Änderung der spezifischen Volumina. Das schwarze Sulfid, welches das größere Volumen besitzt, hat auch die höhere spezifische Wärme. Auch hier bestätigt sich der Satz, daß für dieselbe Substanz die spezifische Wärme in hohem Maße von dem spezifischen Volum abhängig ist. — Auch ist das Verhältnis der spezifischen Wärme fast konstant, nur bei

<sup>1</sup> Bull. Acad. Belg. [3] II, 367.

<sup>2</sup> Jahresbericht (1864), 50.

höheren Temperaturen steigt es etwas. Es sind also die Kurven der spezifischen Wärmen parallel, wie die der Volumina. Endlich steigt die spezifische Wärme, ebenso wie der Ausdehnungskoeffizient, zuerst plötzlich mit der Temperatur, bleibt dann fast konstant, um schließlich von neuem schnell anzuwachsen.

#### Überführung der verschiedenen Modifikationen des Quecksilbersulfides in einander.

Beim Vergleich des Volumens des schwarzen Sulfides mit dem des roten bei gleicher Temperatur erhält man den Quotient  $\frac{122.754}{131.160} = 0.935$ . Um vom schwarzen in das rote Sulfid überzugehen, muß die schwarze Modifikation eine Volumverringerng erleiden, von  $1.000 - 0.935 = 0.065$ , bezogen auf die Einheit des Volumens. Um genau den für diese Wirkung notwendigen Druck zu berechnen, müßte man die Zusammendrückbarkeit des Schwefelquecksilbers kennen, welche indessen noch nicht bestimmt ist. Man kann jedoch als Ersatz die auf die Zusammendrückbarkeit bezüglichen Koeffizienten von festen in Wasser unlöslichen Körpern, die schon bestimmt wurden, heranziehen. Diese sind nämlich ungefähr für alle diese Körper gleich.

Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>1</sup> beträgt die Volumveränderung durch den Druck einer Atmosphäre auf nicht in Wasser lösliche Körper 1—3 Millionstel, also im Mittel 2 Millionstel.

Man hat dann  $\frac{0.065 \times 1000000}{2} = 32500$  Atmosphären.

Diese Rechnung setzt aber voraus, daß die Zusammendrückbarkeit nicht verringert wird bei abnehmendem Volum, was nicht der Fall ist. Es würde also die Zahl 32500 Atmosphären das Minimum des erforderlichen Druckes darstellen.

Die praktische Verwirklichung eines so großen Druckes ist nun mit den von mir benutzten Apparaten nicht möglich, und dürfte überhaupt mit unserem Material nicht zu erreichen sein. Die Umwandlung der schwarzen Modifikation des Schwefelquecksilbers in die rote durch mechanische Kraft ist also nicht ausführbar.

Ich habe mich indessen bemüht, in anderer Weise diese Umwandlung zu ermöglichen und zugleich damit nachzuweisen, daß die Konstitution des schwarzen Schwefelquecksilbers durch mechanische Kraft geändert werden kann. Ich versuchte eine andere Modifikation

<sup>1</sup> Phys. chem. Tabellen, 278.



des schwarzen Sulfides darzustellen, dessen spezifisches Volum nicht zu weit abweicht von demjenigen des roten Sulfides. Die vielen erfolglosen Versuche seien nicht erwähnt, und lediglich eine sicher zum Ziele führende Darstellungsmethode dieses neuen schwarzen Sulfides besprochen.

Sublimiert man Schwefelquecksilber, so kondensieren sich die Dämpfe in großer Menge in Form von Zinnober. Sind indessen die Dämpfe mit einer genügenden Menge eines indifferenten Gases ( $\text{CO}_2, \text{N}_2$ ) gemischt, so kondensieren sich dieselben nur in Form eines sehr feinen schwarzen Pulvers von auch bei starker Vergrößerung amorphem Aussehen. Mit diesem Pulver gemischt finden sich kleine mikroskopische Krystalle, welche man auf dem Objektträger auslesen kann. Sie sind absolut schwarz und undurchsichtig. Bringt man dieses schwarze Pulver mit gelbem Schwefelammonium zusammen, so geht es auch in die rote Form über, aber langsamer als das als Niederschlag erhaltene schwarze Sulfid. Es beweist dies, daß hier eine Modifikation vorliegt, die zugleich von der roten und der allgemein bekannten schwarzen verschieden ist.

Die Darstellung dieses schwarzen Sulfides ist ganz ähnlich der Bildung des amorphen Arsens (spez. Gew. 4.7) neben dem sublimierten krystallinischen Arsen (spez. Gew. 5.7). Das erste entsteht ebenfalls, wenn man bei der Kondensation der Arsendämpfe ihre Tension durch Vermischen mit einem indifferenten Gas vermindert. Das neue schwarze Schwefelquecksilber bildet sich auch in kleinen Mengen, wenn man das gewöhnliche Sulfid an der Luft sublimiert. Jedenfalls hat man es also schon erhalten. Näher untersucht ist es jedoch noch nicht, und wenn ich mich nicht täusche, hat man es mit dem gewöhnlichen schwarzen Sulfid verwechselt.

Bei der Bestimmung des spez. Gewichts ergab diese Varietät das Resultat: 8.0395, oder das spez. Volum: 124.385 bei  $17^\circ$ .

Es berechnet sich nun leicht, daß zur Überführung dieses Volumens in dasjenige der roten Varietät nur eine Verminderung um  $\frac{12}{1000}$  seines Wertes erforderlich ist: das bedeutet einen Druck von einigen Hundert Atmosphären.

Bei der Ausführung dieses Versuches wird nun in der That dieses schwarze Sulfid in seiner ganzen Masse rot.

Ein Druck von einigen Hundert Atmosphären läßt sich leicht auf einer sehr kleinen Fläche in einem Mörser ausüben. Es genügt, auf den Pistill einen Druck von 25 kg auszuüben, wenn der Pistill den Mörser mit 1 Quadratmillimeter Fläche berührt. Reibt

man das schwarze Sulfid kräftig in einem Achatmörser, so sieht man an der Stelle, wo der Pistill eingewirkt hat, einen roten Strich, während die nicht genügend geprefsten Teile schwarz bleiben.

Bei der Fabrikation des Zinnobers durch Sublimation entfernt man nach der chinesischen Methode das nebenbei gebildete schwarze Pulver durch Abschleppen, wodurch man also schon nachgewiesen hat, daß es leichter ist als das rote Pulver. Nach einem anderen Verfahren, dem Amsterdamer, wird die ganze Masse vermahlen, und man wußte, daß ein um so reineres Rot entstand, je kräftiger der dabei angewandte Druck war. Die Ursache dieser Erscheinung ist jetzt klar.

Noch eine kurze Bemerkung sei gestattet. Man liest in chemischen Abhandlungen, namentlich älteren,<sup>1</sup> daß das rote Sulfid beim Erhitzen gegen  $250^\circ$  schwarz wird, beim Abkühlen aber wieder seine rote Farbe annimmt, wenn es nicht plötzlich abgekühlt, oder auch wenn es nur bis zum Sublimationspunkt erhitzt wurde. Diese Angaben sind nicht ganz richtig. Das rote Sulfid, bis auf  $320^\circ$  erhitzt, wird schwarz und erhält seine rote Farbe vollständig wieder, sowohl bei plötzlicher, wie bei langsamer Abkühlung. Über  $320^\circ$ , nämlich bis  $410^\circ$ , oder sogar bis zum Sublimationspunkt erhitzt, wird das rote Sulfid schwarz und bleibt schwarz, einerlei in welcher Weise es auch abgekühlt wird. Weder Druck noch Reiben bringen die rote Farbe wieder zum Vorschein. Dieses schwarze Sulfid ist also nicht identisch mit dem vorhergehend besprochenen. Die Temperatur von ca.  $410^\circ$  ist ein kritischer Punkt, über welchem die rote Modifikation des Schwefelquecksilbers nicht existenzfähig ist. Dieselbe ist dann nur direkt durch Sublimation der nicht verdünnten Dämpfe, oder durch Druck des schwarzen Sulfides, welches bei der Sublimation im verdünnten Dampf entsteht, wieder zu erhalten.

<sup>1</sup> Siehe Gmelin (Ausgabe von 1844), 488.

*Liège, Institut de chimie générale, September 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1894.