

## Der Onofrit, eine neue Mineral-Species.

Unter den von dem verstorbenen Herrn Carl Ehrenberg hinterlassenen Mineralien, die derselbe während seines mehrjährigen Aufenthalts in Mexiko gesammelt hatte, befanden sich auch Exemplare von Quecksilbererzen von San Onofrio, von denen bereits vor 14 Jahren H. Rose das Schwefelselenquecksilber als eigenthümlich beschrieb und analysirte\*). Bei einer nähern Untersuchung dieser Quecksilbererze fand ich unter denselben eine bis jetzt noch nicht beschriebene Mineralspecies, der ich nach ihrem Fundorte den Namen **Onofrit** beilegen will.

Die Stücke, worin der Onofrit vorkommt, sind eine Gangmasse, die hauptsächlich aus Kalkspath besteht, der auch in kleinen Drusen in den gewöhnlichen Stalenoedern und dem ersten schärfern Rhomboeder krystallisirt erscheint. Die Salbänder des Ganges scheint ein schwarzer Schiefer zu bilden. Die demselben zunächst sitzende, mehr dichte Masse, die von beiden Seiten von Kalkspath eingeschlossen ist und davon auch durchgängig eingemengt enthält, ist ein buntscheckiges Gemenge von deutlich ausgetrennten Parthieen dunkelröthlich-bleigrauen Schwefelselenquecksilbers, wenigen Zinnober und eines erdigen, gelb gefärbten Minerals, des Onofrits. An anderen Stellen, wie es scheint,

\*) Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie. Band 46.  
Seite 315.

mehr nach dem Innern des Ganges hin, ist die von Kalkspath umschlossene und durchwachsene Gangmasse voller kleiner Zellen, wie zerfressen, enthält, dem Auge nicht bemerkbar, Quarz, und in den kleinen Löchern zierliche Krystalle von Quecksilberbornerz, viele Kügelchen gediegenen Quecksilbers und hin und wieder kleine, lebhaft glänzende, citronengelbe und eben solche hyacinth-  
rothe Nadeln zweier Quecksilberoxydulsalze, die wegen ihrer geringen Menge nicht auf ihren Säuregehalt geprüft werden konnten, aber keine selenige Säure enthielten. In manchen Stellen, die von dem Schwefelselenquecksilber ziemlich fern liegen, erscheint der Dnosfrit als eine dichte, offenbar durch eingemengten Kalkspath fester gewordene Substanz von einer schmutzig strohgelben, hin und wieder in's Röthliche und Bräunliche verlaufenden Farbe; wo die dichten Stellen einen schwachen Fettglanz annehmen, ist entweder Kalkspath oder Quecksilberbornerz eingemengt.

Da es unmöglich war, den Dnosfrit von den begleitenden Mineralien so zu trennen, daß eine Bestimmung seines specifischen Gewichts hätte vorgenommen werden können, so mußte dies unterbleiben, und ich habe mich daher darauf beschränken müssen, seine chemische Natur festzustellen.

Zu diesem Endzweck sind folgende qualitative Proben damit angestellt worden.

Auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht, verraucht das Mineral gänzlich unter Verbreitung eines Selengeruchs.

In einer unten verschlossenen Glasröhre erbigt, sublimirt sich zuerst Quecksilberchlorür, dann setzt sich ein Anflug von Quecksilberkügelchen an, worauf der Rückstand zur braunen Masse schmilzt, kocht und gelbe Dämpfe entwickelt, die sich an den Röhrenwänden zu braunen, beim Erstarren schwefelgelb werdenden, durchsichtigen Tropfen condensiren, ein Verhalten, das Berzelius vom selenigsauren Quecksilberoxydul angiebt\*). Als

\*) Berzelius Lehrbuch der Chemie. 5. Ausg. Band 3. Seite 890.

ich in einem Glaskölbchen eine größere Menge des Minerals erbigte, sublimirte sich dasselbe in deutlichen hellschwefelgelben quadratischen Säulchen mit Endfläche, die beim Erhigen, jedoch ohne zu schmelzen, ein Sublimat von Quecksilberchlorür, metallischem Quecksilber und zuletzt gelbem selenigsauren Quecksilberorydul lieferten, wohl also nichts weiter als Quecksilberchlorürkrystalle, gemengt mit etwas selenigsaurem Quecksilberorydul, waren.

Von kalter Salpetersäure wird der Dnofrit scheinbar nicht angegriffen, von heißer aber unter Entwicklung von salpetriger Säure aufgelöst.

Mit kalter Salzsäure übergossen, färbt er sich um so schneller roth, je reiner er ist, indem er, wie Berzelius vom selenigsauren Quecksilberorydul bemerkt\*), in Quecksilberchlorid und selenige Säure, die sich auflösen, und Selen, das sich niederschlägt, zersetzt wird.

In Kalilösung wird er schnell schwarz durch Abscheidung von Quecksilberorydul, was ebenfalls nach Berzelius beim selenigsauren Quecksilberorydul der Fall ist.

Aus diesem Verhalten des Dnofrits ergiebt sich demnach, daß derselbe seiner chemischen Zusammensetzung nach wesentlich nichts anderes, als selenigsaures Quecksilberorydul ist, meist nur innig gemengt mit Quecksilberbornerz.

Das Quantitätsverhältniß seiner Bestandtheile durch eine quantitative Analyse zu bestätigen, fehlte es mir an reinem Material; es wollte selbst nicht einmal gelingen, durch Schlämmen die große Menge gediegenen Quecksilbers zu entfernen, ohne der Ausbeute ansehnlichen Abbruch zu thun. Deshalb mußte ich mich entschließen, das Gemenge in Arbeit zu nehmen.

Durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure bei sehr gelinder Wärme wurde das Mineral unter schwachem Aufbrausen in zwei Portionen zersetzt, von denen sich die geringere, darunter

\*) U. a. D.

das gediegene Quecksilber (41,109 pCt.) auflöste, die größere aber (58,891 pCt.) als rein gelblichweißer Rückstand abschied.

Die Analyse der Auflösung wurde folgender Maßen vorgenommen.

Zuerst wurde dieselbe mit salpetersaurem Silberoryd versetzt, wodurch nur eine geringe Trübung von Chlorsilber entstand, die 0,744 pCt. (des ganzen Minerals) Chlor lieferte.

Dann wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und dadurch ein Gemenge von Chlorsilber und Quecksilberchlorür niedergeschlagen, das auf gewogenem Filtrum filtrirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, dann gewogen und eine Portion davon besonders gewogen, im Porzellantiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs und Schmelzung des Chlorsilbers erhitzt und dann wieder gewogen wurde. Aus dem Gewichtsverlust ergab sich auf die ganze Menge 11,272 pCt. Quecksilber, die als Quecksilberorydul in der Auflösung enthalten gewesen waren.

Die vom Chlorsilber und Quecksilberchlorür abfiltrirte Auflösung wurde nach starker Verdünnung mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt und dadurch Schwefelquecksilber gefällt, das durch Chlor zersetzt, nach völligem Verdunsten des Chlors nochmals mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen, mit Schwefelammonium digerirt und auf gewogenem Filtrum im Wasserbade getrocknet und gewogen 24,925 pCt. Quecksilber ergab, die als Dryd oder Chlorid in der Auflösung gewesen waren. Das Schwefelammonium, das möglicher Weise mitgefälltes Schwefelfelen aufgenommen haben konnte, wurde durch Salzsäure zersetzt, der niedergeschlagene Schwefel durch Chlor oxydirt, mit Salzsäure längere Zeit hindurch vorsichtig erhitzt und dann mit schwefligsaurem Natron auf Selen geprüft, von dem sich jedoch keine Spur auffinden ließ.

Die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Flüssigkeit wurde mit noch mehr Salzsäure versetzt, zur Zerstörung der Salpetersäure abgeraucht, noch längere Zeit mit überschüssiger Salzsäure

erhigt, um etwa entstandene Selenensäure zu reduciren und dann nach dem Verdünnen mit schwefligsaurem Natron aufgekocht. Es war aber kein Selen darin vorhanden. Darauf wurde die Auflösung mit Ammoniak übersättigt und durch Dralsäure oralsäure Kalkerde niedergeschlagen, woraus sich nach dem Glühen 4,390 pCt. kohlensaure Kalkerde nachweisen ließen.

In dem löslichen Theile des Mineralgemenges, das vom Ganzen 41,109 pCt. ausmachte, wurden also gefunden:

36,197 pCt. Quecksilber

0,744 • Chlor

4,390 • Kalkspath

41,331 pCt., also ein Ueberschuß von 0,222 pCt.

Der in verdünnter Salpetersäure unlösliche Theil des Minerals wurde längere Zeit mit einem großen Ueberschuß reiner Kalilösung digerirt, wodurch sich ein schwarzer Rückstand von Quecksilberoxydul abschied und Chlor und selenige Säure sich auflösten.

Das Quecksilberoxydul mit Salzsäure übergossen und mit Chlor behandelt, löste sich bis auf einen geringen Rückstand auf. Nach dem Verdunsten des Chlors an der Luft wurde das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt. Es wurden auf diese Weise 46,094 pCt. Quecksilber gefunden. Durch Digestion des Schwefelquecksilbers mit Schwefelammonium und Prüfung des aus letztem gefällten Schwefels auf Selen wurde die Abwesenheit des letztern dargethan; ebensowenig war in der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Flüssigkeit, aus der das Schwefelquecksilber gefällt worden war, eine Spur von Selenensäure zu entdecken.

Der nach der Lösung des Quecksilberoxyduls gebliebene geringe Rückstand bestand aus 3,236 pCt. Quarzkörnern, gemengt mit einer unwägbaren Spur Chlorsilber, die durch Ammoniak davon getrennt wurde.

Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte alkalische Brühe wurde durch Schwefelsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoff-

gas gesättigt, wodurch sich röthlichgelbes Schwefelselen fällt. Das Schwefelselen wurde durch Salzsäure und chlorsaures Kali oxydirt, die Selenensäure enthaltende Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure lange Zeit erhitzt, um die Selenensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und dann mit schwefligsaurem Natron bis zur vollständigen Ausfällung des Selens aufgekocht und in der Wärme stehen gelassen. Das Selen wurde auf einem unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Filtrum filtrirt und dann gewogen, nachdem es auf dieselbe Weise getrocknet worden war. Es wurden 0,521 pCt. Selen gewonnen, die 0,744 pCt. seleniger Säure entsprechen.

Die mit Schwefelsäure angesäuerte alkalische Lösung, aus der das Selen durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden war, wurde zur Zerstörung des letztern mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoryd längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Filtriren mit salpetersaurem Silberoryd versetzt, fiel sich Chlor Silber aus, das im Porzellantiegel geschmolzen wurde. Der gewonnenen Chlor Silbermenge entsprechen 7,827 pCt. Chlor.

In dem in Salpetersäure unlöslichen Theile des Minerals, der 58,091 pCt. des Ganzen betrug, wurden demnach gefunden:

46,094 pCt.	Quecksilber
7,827	= Chlor
0,744	= seleniger Säure
3,236	= Quarz
	Spur Silber
57,901 pCt.	also 0,990 pCt. Verlust.

Da nun 7,827 Chlor sich mit 44,188 Quecksilber zu Quecksilberchlorür verbinden, so bleiben von der gefundenen Quecksilbermenge noch 1,906 übrig, die 1,982 Quecksilberorydul entsprechen, ein Quantum, das mit den obigen 0,744 seleniger Säure  $1\frac{1}{2}$  selenigsaures Quecksilberorydul geben würde. Es ist aber wahrscheinlich, daß der Drosfrit neutrales Salz ist; durch die Behandlung mit Salpetersäure muß demnach der dritte Theil seines Quecksilberorydulgehalts ausgezogen worden sein.

0,744 selenige Säure erfordern aber 2,785 Quecksilberoxydul, um neutrales selenigsaures Quecksilberoxydul zu erzeugen, weshalb denn noch  $2,785 - 1,982 = 0,803$  Quecksilberoxydul, denen 0,772 Quecksilber entsprechen, von der in dem löslichen Theil gefundenen Quecksilbermenge in Abzug zu bringen sind. In dem auflöselichen Theile wurden 0,744 Eblor gefunden, die sich mit 4,200 Quecksilber zu Quecksilberchlorür verbinden, daher ist auch noch dieses Quantum von dem in der Lösung gefundenen Quecksilber abzusetzen.

Folglich besteht das analysirte Mineralgemenge aus:

3,529	pCt. Dnofrit
56,987	= Quecksilberbornerz
31,225	= gediegenem Quecksilber
4,390	= Kalkspath
3,236	= Quarz
	Spur Silber
<hr/>	
99,367.	

Die Untersuchung des Dnofrits bot mir Veranlassung, zur Vergleichung das künstliche selenigsaure Quecksilberoxydul darzustellen und näher zu prüfen, woran sich denn eine weitere Untersuchung der bis jetzt noch wenig gekannten Verbindungen der beiden Selen Säuren mit den beiden Quecksilberoxyden knüpfte.

Da ich die genannten Salze theils durch doppelte Wahlverwandtschaft, theils durch direkte Einwirkung der Säuren auf die Dryde darzustellen gedachte: so bereitete ich zuerst eine Quantität der beiden Säuren des Selen.

Zur Darstellung der selenigen Säure erhitzte ich reines Selen mit Salpetersäure, überzeugte mich von der Abwesenheit der Schwefelsäure in der gewonnenen Auflösung, dampfte dieselbe bei gelinder Hitze ab und sublimirte den Rückstand in einer Glasretorte. Ein Theil der so gewonnenen selenigen Säure wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und hierdurch selenigsaures Natron erhalten.

Die Selenensäure und das selenfaure Natron verschaffte ich mir, wie es Mitscherlich angiebt\*), durch Auflösen des Selen in überschüssiger Salpetersäure, Neutralisiren des Säuregemisches mit kohlensaurem Natron, Schmelzen in einem Porzellangefäße, Auflösen und Reinigen des selenfauren Natrons durch Krystallisation, Fällen mit salpetersaurem Bleiorydul und Auswaschen des niedergeschlagenen selenfauren Bleioryduls, bei welcher Gelegenheit ich die Bemerkung machte, daß dieses Salz merklich leichter löslich ist, als das schwefelsaure Bleiorydul, indem das von Salpetersäure freie Waschwasser auch nach sehr langem Auswaschen noch stets einen Rückstand hinterließ und durch Schwefelsäure getrübt wurde. Das selenfaure Bleiorydul wurde mit Wasser übergossen und durch einen langsamen und anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wobei fleißig umgerührt wurde. Durch Eindampfen wurde die Säure von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und zugleich concentrirt.

Zur Bereitung der Quecksilberorydulsalze war eine oxydfreie Quecksilberorydul-Auflösung erforderlich, die ich mir nach Bucholz auf die Weise darstellte, daß ich reines Quecksilber in heißer Salpetersäure auflöste, zur Trockniß abrauchte und den Rückstand mit etwas Wasser und einem Ueberschusse von Quecksilber so lange zusammenrieb, bis Alles eine gleichförmige graue Masse bildete, die dann von heißem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber aufgenommen wurde. Aus der so gewonnenen Auflösung setzte sich beim Erkalten ein Salz in kleinen, sehr glänzenden eingliedrigen Krystallen ab, die 84 pCt. Quecksilberorydul enthielten, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure kein Wasser verloren, und sich nach Form und Quecksilbergehalt dem von M a r i g n a c untersuchten,  $\frac{2}{3}$  salpetersauren Quecksilberorydul so näherten, daß sie wohl unzweifelhaft damit identisch sind. Mit der sauren Mutterlange dieser Krystalle habe ich die Drydulsalze dargestellt.

\*) Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. Band 1. Abth. 2. Seite 67.

\*\*) Wöhler u. Liebig Ann. der Chemie u. Pharmacie. Bd. 72. S. 68.

### Selenigsaures Quecksilberoxydul.

Wenn man eine Auflösung von selenigsaurem Natron mit einer Solution von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt: so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich völlig auswaschen läßt, und an der Luft und im Lichte vollkommen unveränderlich ist, auch beim Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, wie im Wasserbade sehr wenig an Gewicht verliert, sich übrigens aber nicht verändert. Dieses (schon von Berzelius\*) untersuchte Salz erleidet durch Erhitzung eine Farbenveränderung, die mit einem Wasserverluste verbunden zu sein scheint; da aber die äußerst geringe Wassermenge (etwa  $\frac{7}{10}$  pCt.) sich erst bei einer Temperatur entfernt, wobei bereits die Zersetzung des Salzes beginnt: so läßt sich dieselbe nicht genau bestimmen. Das wasserfreie Salz ist von einer strohgelben Farbe und besißt alle Eigenschaften des Dnosfritze. Wie dieser ist es in kalter Salpetersäure unlöslich, wird von heißer vollkommen aufgelöst, durch Salzsäure unter der oben angegebenen Zersetzung geröthet, von Kalilösung schwarz. Beim Erhitzen in einem Probirglase giebt das weiße Salz zuerst eine kaum bemerkbare Wassermenge, fängt aber, indem es gelb wird, sehr bald an, gelben Rauch zu entwickeln, dem dann die partielle Zersetzung des Salzes in selenige Säure, und metallisches Quecksilber, die sich sublimiren, folgt, wobei der Rückstand zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmilzt, unter Sieden sich vollständig verflüchtigt und die oben beim Dnosfrit erwähnte Sublimation in Tropfen erleidet.

Die quantitative Zusammensetzung zu ermitteln, habe ich verschiedene analytische Methoden versucht, die besten Resultate aber bei folgendem Verfahren erhalten. Das Salz wurde in einem langhalsigen Kölbchen mit verdünnter Salzsäure übergossen und dann blasenweise und sehr lange Chlorgas hindurchgeleitet, wobei fleißig umgeschüttelt wurde. Durch die vollständig klare Flüssigkeit wurde noch eine Zeit lang Chlor geleitet und

\*) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. 3, S. 890.

dann der mit Chlorgas gänzlich gefüllte Kolben verstopft stehen gelassen, um die selenige Säure vollkommen in Selenensäure zu verwandeln, da es sich ergeben hatte, daß selbst bei ansehnlichem Chlorgeruche der Lösung, wenn das Einleiten zu früh unterbrochen wurde, nicht alle selenige Säure zu Selenensäure oxydirt worden war. Dann wurde die Selenensäure mit Chlorbaryum ausgefällt, abfiltrirt und erst nachdem sich der Chlorgeruch der Flüssigkeit durch langes Stehen an der Luft, was eine bedeutende Zeit erforderte, verloren hatte, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas präcipitirt. Das auf einem im Wasserbade getrockneten Filtrum filtrirte Schwefelquecksilber wurde auf dieselbe Weise getrocknet und aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers das Gewicht des Quecksilbers berechnet. Aus dem Gewichte der gewonnenen selenisuren Baryterde wurde die Menge der selenigen Säure berechnet. Beim Glühen der selenisuren Baryterde giebt sich durch das Verbrennen des zusammengefalteten Filtrums über je-ner ein Gehalt von selenigsaurer Baryterde dadurch zu erkennen, daß sich ein starker Selengeruch entwickelt und der Glührückstand da, wo er das Filtrum berührt hatte, eine röthliche Farbe annimmt.

Die auf die oben angegebne Weise ausgeführte Analyse des gelben selenigsauren Quecksilberoxyduls ergab:

79,498 Quecksilberoxydul

20,341 selenige Säure

---

99,839;

die Formel  $\text{Hg}^2\text{O} + \text{SeO}^2$  verlangt:

78,917 Quecksilberoxydul

21,083 selenige Säure

---

100,000;

woraus sich ergibt, daß das selenigsaure Quecksilberoxydul und der Dnofeit neutrales Salz sind.

### Rothes selenigsaures Quecksilberorydul.

Das weiße selenigsaure Quecksilberorydul, dessen Veränderungen durch steigende Temperatur oben angegeben worden sind, beginnt über  $+ 180^{\circ}$  C. zu schmelzen und sich in eine beim Abkühlen hyazintbroth aussehende Masse zu verwandeln. Diese ist ringsum von einer amorphen, schwefelgelben und durchsichtigen Substanz scharf eingesäumt, die sich unter den oben beim selenigsauren Quecksilberorydul angeführten Erscheinungen sublimiren läßt, sich auch auf nassem Wege wie selenigsaures Quecksilberorydul verhält, also dieses Salz im geschmolzenen Zustande ist. Beide Massen lassen sich leicht von einander trennen; die rothe ist undurchsichtig, im Bruche krystallinisch-strahlig, hierin und in der Farbe dem Fünffachschwefelkaltum ähnlich, am Lichte und in der Luft unveränderlich, vom specifischen Gewichte 7,350 bei  $+ 13\frac{1}{2}$  Grad C. Auf nassem und trockenem Wege zeigt es im Allgemeinen das Verhalten des selenigsauren Quecksilberoryduls, nur wird es selbst von kochender Salpetersäure wenig verändert, während das gelbe geschmolzene Salz davon weiß wird; auch giebt es beim Erhitzen weit mehr weißen, sich sublimirenden Rauch von seleniger Säure, als jenes.

Die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Analyse lieferte:

73,507 Quecksilberorydul

26,236 selenige Säure

---

99,743.

Die aus dieser Analyse ableitbare Formel ist:  $3 \text{Hg}^2\text{O} + 4 \text{SeO}^2$ , welches Sättigungsverhältniß sich am wahrscheinlichsten ausdrücken läßt durch:



entsprechend der Mischung

73,735 Quecksilberorydul

26,265 selenige Säure

---

100,000.

### Selensaures Quecksilberoxydul.

Beim Vermischen einer Auflösung von selensaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht ein weißer Niederschlag, der selensaures Quecksilberoxydul ist, beim Abfiltriren und Auswaschen aber allmählich anfängt gelblich zu werden, indem saures Salz ausgezogen wird. Nach dem Trocknen im Wasserbade hat das Salz eine gelbliche Farbe. Dem Tageslichte ausgesetzt wird es allmählich grau und schneller noch, wenn es naß ist. Durch Kalilösung wird es augenblicklich schwarz, von Salpetersäure selbst im Kochen wenig angegriffen, indem es dabei weiß wird. Salzsäure färbt es in der Kälte nicht roth, aber beim Erhitzen zerlegt es sich und giebt Chlorgas, Quecksilberchlorid, selenige Säure und ausgeschiedenes Selen. In einer Glasröhre schmilzt es mit ähnlichen Erscheinungen, wie das selenigsaure Quecksilberoxydul; der geschmolzene Rückstand von dunkelbrauner Farbe scheint ein ähnliches saures Salz zu sein, wie das rothe selenigsaure Drydul, da er beim weiteren Erhitzen unter heftigem Aufstoßen viel weißen Rauch von seleniger Säure, reducirtes Quecksilber und sublimirtes, in Tropfen geschmolzenes Schwefelgelbes Drydulsalz giebt.

Die Analyse, auf dieselbe Weise wie die früheren angestellt, ergab:

78,604 Quecksilberoxydul

21,216 Selenensäure

---

99,820,

was also zuviel Quecksilberoxydul und zu wenig Selenensäure ist, um neutrales Salz zu liefern, aber der Formel  $6 \text{Hg}^2\text{O} + 5 \text{SeO}^3$  sich nähert, die

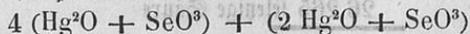
79,734 Quecksilberoxydul

20,266 Selenensäure

---

100,000

verlangt, sich jedoch wahrscheinlicher durch



ausdrücken läßt.

### Selenigsaures Quecksilberoryd.

Berzelius hat einfach- und zweifach-selenigsaures Quecksilberoryd dargestellt und beschrieben\*). Er giebt an, man solle Quecksilberoryd so lange in seleniger Säure auflösen, bis sich neutrales Salz abzuschneiden anfange und dann die Lösung bis zur Krystallisation eindampfen. Es ist mir weder gelungen ein neutrales, noch ein saures Salz zu erhalten.

Quecksilberchlorid wird weder in der Kälte, noch in der Wärme durch selenigsaure oder selenisaure Alkalien zerlegt. Dampft man eine gemengte Auflösung des Quecksilber- und des alkalischen Salzes ein: so schießt beim Erkalten fortwährend Quecksilberchlorid an, bis endlich zuletzt auch Krystalle des unveränderten alkalischen Salzes erscheinen. Man kann daher auf diesem Wege keine Salze des Quecksilberoryds mit seleniger oder mit Selenensäure darstellen.

Auf trockenem Wege dargestelltes Quecksilberoryd, das bekanntlich roth und krystallinischkörnig ist, konnte mit einer Auflösung von seleniger Säure selbst gekocht werden, ohne daß es selenige Säure aufnahm, oder sich etwas davon in der Säure auflöste. Mit überschüssigem Kali aus Quecksilberchloridlösung gefälltes, gelbes Quecksilberoryd löste sich in kalter seleniger Säure zwar ebensowenig, nahm aber in kochender Säure von letzterer auf und färbte sich dadurch blaßgelb. Die abgegossene Säurelösung wurde eingedampft, wobei sielange säulenförmige Krystalle absetzte, die ich zuerst für das saure Salz von Berzelius hielt, die sich aber beim Erhitzen völlig in chlorfarbigen Dampf auflösten und in langen Krystallen sublimirten, durch Schwefelwasserstoffwasser mit rein gelber Farbe sich zerlegten und in Schwefelammonium vollständig mit röthlichgelber Farbe auflösten, woraus sich ergibt, daß sie reine, wasserhaltige selenige Säure waren. Eine Portion des gelben Quecksilberoryds, die

\*) Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Bd. 3. S. 905.

mit überschüssiger seleniger Säure bei gelinder Wärme zur Trockniß eingedampft wurde, hinterließ beim Auflösen in Wasser ebenfalls das blaßgelbe unkrystallinische Salz, während in der Lösung keine Spur von Quecksilber nachzuweisen war.

Das blaßgelbe Salz, das sich in der Luft und am Lichte nicht verändert, löst sich selbst in heißer Salpetersäure schwer auf, sehr leicht in Salzsäure, scheidet mit Kali gelbes Dryd ab, giebt, nachdem es unter der Luftpumpe getrocknet, beim Erhitzen und Schmelzen in einer Glasröhre nur eine sehr geringe Wassermenge, ziemlich viel sublimirte selenige Säure, reducirtes Quecksilber, die schwefelgelben Tropfen des selenigsauren Drydulsalzes, und hinterläßt rothes Quecksilberoxyd, das sich erst in stärkerer Hitze allmählig unter Zersetzung verflüchtigt.

Zur Analyse wurde ein Quantum in Salzsäure gelöst, nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium in einer verschließbaren Flasche unter fleißigem Umschütteln stehen gelassen, dann das Schwefelquecksilber, wie früher, bestimmt; das selenischweifelige Schwefelammonium aber durch Salzsäure zersetzt, das Schwefelselen mit Chlor behandelt, mit Salzsäure aufgekocht und durch schwefligsaures Natron das Selen reducirt. Die abfiltrirte Auflösung wurde mit Salzsäure übersättigt, bei gelinder Wärme zur Trockniß verdunstet und dann abermals auf Selen geprüft, wovon sich aber keine Spur mehr fand.

Das blaßgelbe Salz enthielt:

76,987 Quecksilberoxyd

22,521 selenige Säure

---

99,508.

Dieses Quantitätsverhältniß entspricht der Formel  $7 \text{ HgO} + 4 \text{ SeO}^2$ , die sich mit mehr Wahrscheinlichkeit durch

$2 (2 \text{ HgO} + \text{SeO}^2) + (3 \text{ HgO} + 2 \text{ SeO}^2)$

ausdrücken läßt, was folgende Zusammensetzung erfordern würde:

77,278 Quecksilberoxyd

22,722 selenige Säure

---

100,000.

### Rothes selenfaures Quecksilberoxyd.

Concentrirte Selenensäure kann ebenfalls mit rothem, ganz fein geriebenen Quecksilberoxyd gekocht werden, ohne daß dadurch eine Verbindung hervorgebracht wird, während auf nassem Wege bereitetes Dryd, am besten noch naß, in heiße Selenensäure eingetragen, schnell seine Farbe ändert und zum geringern Theile sich auflöst. Dieses verschiedenartige Verhalten des rothen und gelben Quecksilberoxyds gegen die beiden Säuren des Selens erinnert an das von Pelouze beobachtete abweichende Verhalten der genannten beiden Dryde gegen Chlorgas\*), und die in Folge dieses Umstandes von Berzelius vermuthete allotropische Verschiedenheit der beiden Dryde\*\*) gewinnt hierdurch eine neue Stütze.

Das in der Selenensäure ungelöst gebliebene Salz hat noch naß eine lebhaft rothe, der des basisch-chromsauren Bleioxyduls ähnliche Farbe, die aber durch Trocknen an der Luft und zuletzt im Wasserbade etwas bräunlicher wird, sich dann aber weder im Lichte, noch an der Luft mehr ändert. In kalter Salpetersäure ist es nicht, wohl aber in heißer auflöslich, löst sich leicht in Salzsäure und giebt mit Kalilauge geschüttelt gelbes Quecksilberoxyd. In einer Glasröhre erhitzt, zeigt sich zuerst eine geringe Wassermenge, wobei das Salz, ohne zu schmelzen, sich schwarzbraun färbt; es erscheinen dann reducirtes Quecksilber und selenigsaures Drydul, endlich kommt der Rückstand unter Sublimation der letztern beiden Körper zum Schmelzen, erstarrt dann wieder, indem rothes, erst durch stärkere Hitze sich zersetzendes Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Bei der quantitativen Analyse des rothen selenfauren Quecksilberoxyds habe ich dies Salz in Salzsäure aufgelöst und die Abscheidung des Quecksilberoxyds durch Schwefelwasserstoffgas und die der Selenensäure durch Chlorbaryum vorgenommen. Das

\*) Wöhler und Liebig Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. 46. Seite 195.

\*\*) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. 2. Seite 531.

Wasser wurde direkt durch Erhitzen, Auffangen in Chlorcalcium u. s. w. bestimmt.

Es wurden erhalten:

82,747 Quecksilberoxyd

15,523 Selenensäure

1,205 Wasser

---

99,475,

was zur Formel  $2(3 \text{ HgO} + \text{SeO}_3) + \text{H}_2\text{O}$  führt, die folgende Zusammensetzung verlangt:

82,641 Quecksilberoxyd

16,212 Selenensäure

1,147 Wasser

---

100,000.

Mit Ausnahme des Wassergehaltes ist also dieses Salz dem gelben  $\frac{1}{3}$  schwefelsauren Quecksilberoxyd oder Mineralturpeth analog.

### Selensaures Quecksilberoxyd.

Die vom vorigen Salze abgeessene saure Flüssigkeit gab beim Eindampfen in sehr gelinder Wärme einen Absatz sehr kleiner warzenförmiger Parthieen concentrisch-faseriger Structur, die ich dadurch trocknete, daß ich die geringe Menge anhängender Mutterlauge von einer Platte verglühten Porzellans auffaugen ließ. Darauf wurden sie unter die Luftpumpe gebracht. Getrocknet hat dieses Salz das Ansehen eines Hauswerks matter und leichter Körner von einer schmutzig graulich-gelben, an der Luft und am Lichte sich nicht ändernden Farbe. Mit Wasser übergossen röthet es sich schnell und hinterläßt eine große Menge des vorigen basischen Salzes, während nur eine geringe Menge sich als saures Salz auflöst. Kali scheidet daraus gelbes Dryd ab. In einem Kölbchen erhitzt, schmilzt es sehr leicht, giebt zuerst Wasser, dann selenige Säure, die mit dem Wasser große Krystalle bildet, metallisches Quecksilber und die gelben Tropfen des selenigsauren

Quecksilberorydul und hinterläßt endlich rothes Quecksilberoryd, das erst in stärkerer Hitze sich zersetzt.

Die Analyse wurde ebenso, wie die des vorigen Salzes, angestellt. Sie ergab:

59,253 Quecksilberoryd  
35,163 Selenensäure  
4,043 Wasser  

---

98,459,

was der Formel  $(\text{HgO} + \text{SeO}^2) + \text{H}^2\text{O}$  entspricht, welche erfordert:

59,856 Quecksilberoryd  
35,204 Selenensäure  
4,980 Wasser  

---

100,000.

Auch dieses Salz unterscheidet sich demnach durch den Wassergehalt von dem analogen neutralen schwefelsauren Quecksilberoryde.

Friedr. Köhler.