

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

GEGRÜNDET

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

HUNDERT UND ZEHNTER BAND.

---

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.

---

**LEIPZIG, 1870.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

- Fig. 4. Aragonit aus gesättigter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 16.)
- Fig. 5. Aragonit aus verdünnter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 17.)
- Fig. 6. Rhomboëder und sechsspeichige Rädchen von Kalkspath nebst hanfkornähnlichen, spiessigen und garbenförmigen Krystallausscheidungen von Aragonit; aus Dialyse von doppelt kohlen-saurem Strontian in Kalkbicarbonatlösung. (Ver-such 23.)
- Fig. 7. Krystallkette von stacheligen, spiessigen, büsche-ligen, sowie von grösseren deutlich ausgebildeten Aragoniten; aus Kalkbicarbonatlösung bei Zu-satz von Gypsolution. (Versuch 25.)
- Fig. 8. Kalkspath (R. m R) nebst zahlreichen prisma-tischen, spiessigen Aragoniten; aus doppelt kohlen-saurer Kalklösung bei Zusatz von Blei-carbonat. (Versuch 31.)

## Ueber das Vorkommen des amorphen Queck-silbersulfids in der Natur;

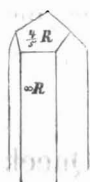
von

Dr. Gideon E. Moore.

Während des Winters von 1867—1868 wurde meine Aufmerksamkeit von meinem geehrten Freunde Prof. J. D. Whitney, Staats-Geolog von Californien, auf ein eigen-thümliches schwarzes Quecksilbererz gerichtet, welches er zuerst im Frühjahr 1863 auf einer geologischen Reise durch die Grafschaft Lake in Californien beobachte hatte. Durch seine höchst eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften wurde Prof. Whitney zu der Vermuthung geführt, dass es sich vielleicht bei weiterer Untersuchung als eine iso-morphe Mischung von Quecksilbersulfid und Quecksilber-selenid analog dem Onofrit von Haidinger erweisen möchte.

Ich übernahm dessen Untersuchung zugleich mit mehreren andern analytisch-chemischen Arbeiten für das „State geological survey“ von Californien. Da aber eine Verzögerung in der Ausgabe der Berichte dieser Anstalt eingetreten ist und die Resultate der Untersuchung von einigem Interesse sind, so habe ich mich zuletzt entschlossen, von der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Whitney Gebrauch zu machen und dieselben sogleich zu veröffentlichen.

Das Mineral kommt als Verkleidung, auf den Wandungen von Spalten und Höhlungen in einer eigenthümlichen kieselartigen Gangart vor und wird von kleinen Mengen von Eisen- und Kupferkies, derb und krystallisirt, und äusserst kleinen, aber vollkommenen cochenillerothen Krystallen von Zinnober begleitet.



Letztere, welche von prismatischem Habitus sind, bieten die Combination  $\infty R, \frac{1}{2} R$  dar (s. nebenstehende Figur). Die Flächen, obgleich glänzend, geben sehr unvollkommene Spiegelungen; die Messungen, welche nur ausgeführt werden konnten, indem man die Spiegelung einer Lampenflamme beobachtete, sind infolge dessen nur annähernd genau.

Das Mittel aus sechs auf einander folgenden Messungen ist:

	Gef.	Ber.
$\infty R : \infty R$	120° 14'	120°
$\infty R : \frac{1}{2} R$	137° 42'	136° 36'

Bei der Mehrzahl der Exemplare war die Anordnung im Gange wie folgt:

Erst eine Schicht Eisenkies von mässiger Dicke, auf den Wandungen der Höhlung sitzend, darüber eine verhältnissmässig starke Schicht des schwarzen Minerals, sehr unregelmässig in Dicke, und mit zahlreichen Höhlungen, auf deren Seiten die Zinnober-Krystalle aufgewachsen waren. Der Zinnober kommt auch in feinen Körnern vor, die an einigen Orten mit dem schwarzen Mineral so innig vermengt sind, dass es beinahe wie eine Zwischenstufe

zwischen beiden aussieht. Diese Erscheinung ist aber nur oberflächlich. Die Loupe zeigt immer eine scharfe Trennungslinie, denn der Zinnober findet sich stets krystallisirt oder krystallinisch, das schwarze Mineral dagegen immer amorph. Diese Beimischung machte es schwierig, genug von dem reinen Mineral zur Untersuchung zu erhalten. Aber mittelst Aussuchens mit der Loupe unter den kleineren Bruchstücken gelang es mir endlich, eine Probe zu erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte:

Ganz ohne Structur oder Spaltbarkeit. Bruch halbmuschelig bis uneben, mit glänzenden Bruchflächen. Sehr spröde, wenn geschlagen oder gebogen, doch zähe unter dem Messer. Im Achatmörser gerieben, wird das Pulver leicht zu einer festen Masse und nimmt eine hohe Politur und metallischen Glanz, ähnlich dem Graphit, an. Farbe grauschwarz. Glanz metallisch. Strich auf Porcellan rein schwarz. Geschnitten zeigt es eine glänzende Oberfläche. Härte ungefähr 3 von Mohs' Scala, etwas grösser als die des Zinnober, doch wegen Sprödigkeit schwierig genau zu bestimmen. Spec. Gewicht 7,701 bis 7,748; etwas verschieden in verschiedenen Exemplaren wegen beigemischten Zinnober.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Zinnober. Im Kolben sublimirt es vollständig, mit Ausnahme eines ganz kleinen Rückstandes von Quarz und Eisenoxyd. Das schwarze Sublimat, liefert ein zinnoberrothes Pulver, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur des oberen Theils des Kolbens nicht erheblich niedriger ist, als der Sublimirpunkt des Zinnober. Der Versuch gelingt am besten im leeren Raum. Der Rückstand ist dann nicht Eisenoxyd, sondern Eisensulfid.

Eine qualitative Analyse zeigte blos Quecksilber, Schwefel und eine sehr kleine Menge Eisen und Kieselerde. Die quantitative Analyse wurde zweimal ausgeführt, wie folgt:

- I. a) 1,4065 Grm. nach der Methode von Wöhler mittelst Chlorgas zersetzt, lieferten 1,4130 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , 0,0036 Grm. unlös-  
Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 2.

lichen Rückstand (Quarz). b) 0,8810 Grm. lieferten 0,8290 Grm. HgS und 0,0040 Grm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- II. a) 1,4893 Grm. oxydirt mittelst Chlorgas in Lösung von kautschischem Kali, lieferten 1,5010 Grm. BaSO<sub>4</sub> und 0,0035 Grm. Quarz. b) 1,2365 Grm. oxydirt mittelst Königswasser lieferten 1,2320 Grm. HgS und 0,0081 Grm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
S	13,79	13,84	13,82
Hg	85,69	85,89	85,79
Fe	0,33	0,45	0,39
Quarz	0,26	0,24	0,25
			<hr/> 100,25,

woraus folgt:

		Schwefel
HgS	98,92	enthalten 13,64
FeS <sub>2</sub>	0,83	„ 0,44
Quarz	0,25	<hr/> 14,08
	<hr/> 100,00.	

Demnach ist das Mineral nichts als Quecksilbersulfid, mit ein wenig beigemengtem Eisenkies und Gangart. Es bleibt noch zu untersuchen, was die Ursache der schwarzen Farbe, des Fehlens der krystallinischen Structur und des niedrigen specifischen Gewichtes ist, welche Eigenschaften das schwarze Mineral in so hohem Grade vom Zinnober unterscheiden. Trotz des sehr befriedigenden Ergebnisses der quantitativen Analyse wäre es doch möglich, dass Spuren von färbenden Substanzen sich bei dieser wie bei der qualitativen Analyse der Beobachtung entzogen haben könnten. Dass die Färbung nicht von der kleinen Menge beigemischtem Eisenkieses herrührt, ist klar. Bealey<sup>1)</sup> z. B. fand bei der Analyse eines schönen rothen Zinnobers aus Californien 1,40 p.C. Eisen. Die einzigen flüchtigen Substanzen, welche vermuthlich eine solche Färbung erzeugen könnten, wären Selen, Tellur (?), Arsen (?), Antimon<sup>2)</sup> und endlich bitumenartige Verbindungen, wie die-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 55, 234.

<sup>2)</sup> Wehrle, Ann. Chem. Pharm. 8, 181.

## des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur. 323

jenigen, welchen Idrialit seine Farbe verdankt. Die grosse Menge des Schwefelwasserstoffniederschlags, die man während der Analyse erhält, könnte wohl Spuren der Erstgenannten verborgen haben, und Kohlenstoffverbindungen würden sich natürlich erst bei besonderer Prüfung zeigen.

Es wurde deshalb der bei der quantitativen Analyse erhaltene schwefelsaure Baryt im Wasserstoffstrom geglüht, wie zur quantitativen Trennung des Selen vom Schwefel geschieht. Dabei fand eine ganz geringe Reduction zu Bariumsulfid statt. Das Pulver, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelte eine Spur Schwefelwasserstoff, erlitt aber keinen bemerkbaren Gewichtsverlust. Ferner wurden 3 Grm. mit kohlen-saurem Natron und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um Selen- und Tellursäure zu seleniger und telluriger Säure zu reduciren, und darauf mit schwefeliger Säure behandelt. Dabei entstand weder ein Niederschlag, noch eine Färbung der Flüssigkeit, selbst nicht nach langem Stehen. Ein Controlversuch, mit einem gleichen Gewicht des Minerals ausgeführt, dem zuvor einige Mgrm. Selen zugesetzt waren, lieferte eine ausgezeichnete Reaction.

3 Grm., mit kohlen-saurem Natron und Salpeter geschmolzen und darauf einer qualitativen Analyse unterworfen, lieferten keine Spur von Arsen, Antimon, oder irgend einer anderen Verunreinigung.

Das gepulverte Mineral gab an Aether kein Bitumen ab. 2,1751 Grm. wurden daher mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Verbrennungsproducte wurden, nachdem sie über eine lange Strecke von glühenden Kupferdrahtrollen gegangen waren, in Barytwasser geleitet. Kein Niederschlag entstand, bis gegen Ende der Verbrennung gereinigte Luft durch den Apparat gesogen wurde. Der unbedeutende Niederschlag, welcher sich alsdann zeigt, wurde schnell abfiltrirt, gewaschen und in Chlorwasserstoffsäure, der etwas Chlorwasser zugesetzt war, um etwaige schwefelige Säure zu oxydiren, aufgelöst. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit von der Spur schwefelsauren Baryts

abfiltrirt, und der Baryt als kohlenaurer Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag wog 0,0155 Grm., was 0,0010 Grm. Kohlenstoff oder 0,04 p.C. des ursprünglichen Minerals entspricht, welche Menge so klein ist, dass sie der unvollkommenen Reinigung der während der Verbrennung angewandten Luft zugeschrieben werden mag.

Keine chemische Ursache für die eigenthümliche Abweichung in Eigenschaften von Zinnober konnte daher entdeckt werden.

Quecksilbersulfid, wie es im Laboratorium bereitet wird, kommt in zwei verschiedenen Formen vor, welche zuerst von Berzelius als besondere isomerische Modificationen erkannt wurden. Die erstere dieser Formen ist der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in Lösungen von Quecksilberoxydsalzen geleitet wird. Die Zweite, welche aus der Ersteren durch anhaltendes Schütteln, Behandeln mit alkalischen Sulfiden u. s. w. gewonnen wird, bildet das rothe krystallinische Pulver, Zinnober. Letztere Modification allein ist bisher im Mineralreich beobachtet worden. Die Vermuthung schien mir nahe zu liegen, dass ich mit der Erstgenannten zu thun hatte, besonders da das sehr niedrige specifische Gewicht sich nicht durch die Annahme von Spuren von Unreinigkeiten erklären lässt. Der natürliche Zinnober besitzt ein spec. Gewicht von 8,0 bis 8,2, im Mittel 8,1. Somit berechnet sich das spec. Gewicht für eine Mischung von obiger Zusammensetzung zu 8,0165, es beträgt aber in Wirklichkeit nur 7,701.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die unmittelbare Ueberführung des Minerals in die rothe Modification. Eine kleine Menge wurde mit Wasser zum feinsten Pulver zerrieben, in einem Rohre mit einer starken Lösung von Kaliumpentasulfid eingeschmolzen und der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Am Morgen des dritten Tages hatte das Pulver, welches anfangs rein schwarz war, eine röthliche Farbe angenommen. Sobald keine weitere Veränderung zu beobachten war, wurde das Rohr geöffnet. Das Pulver zeigte

alsdann eine bräunlichrothe Farbe, zwar nicht mit der des künstlich bereiteten Zinnobers zu vergleichen, aber doch sehr befriedigend für Jemand, der mit den feineren Kunstgriffen vertraut ist, welche zur Erzeugung der schöneren Farbentöne bei letzterem erforderlich sind. Es war ausserdem vielleicht Alles, was in Rücksicht auf die sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen chemische Wirkungen, welche zwischen einem natürlichen Mineral und einem künstlichen Niederschlag gewöhnlich besteht, zu erwarten war.

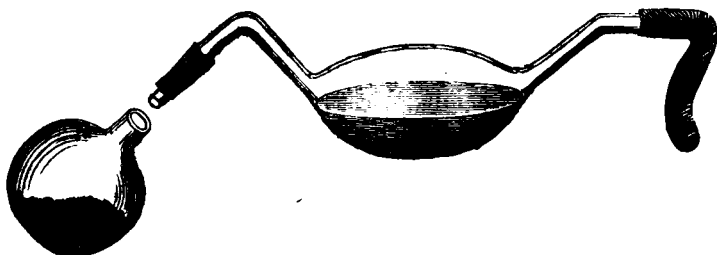
Es schien noch wünschenswerth, das spec. Gewicht des Minerals mit dem des schwarzen Niederschlags zu vergleichen; da aber keine Angaben über den Letzteren in den chemischen Werken zu finden sind, so war ich genöthigt, dasselbe selbst zu bestimmen. Dies war nicht leicht. Der Niederschlag besitzt nämlich in hohem Grade die unangenehme Eigenthümlichkeit eine Luftschicht mit grosser Hartnäckigkeit zurückzuhalten, weswegen eine vollständige Benetzung mit Wasser auf gewöhnliche Weise kaum zu erreichen ist. Wenn man das Pulver mit Wasser kocht, so wird die Mischung mit fast explosiver Heftigkeit herumgeschleudert, und es bildet sich zugleich ein fettiges Häutchen, welches nicht zum Sinken gebracht werden kann. Versuche, die Luftpumpe auf gewöhnliche Weise zu gebrauchen, blieben wegen des starken Schäumens ebenfalls ohne Erfolg. Ich fand mich daher genöthigt, Zuflucht zu einem kleinen Kunstgriffe zu nehmen, von welchem, da er möglicher Weise für Andere unter ähnlichen Verhältnissen nützlich sein dürfte, eine nähere Beschreibung nicht überflüssig erscheinen mag.

Reines Quecksilbersulfid wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bereitet. Alle Vorsicht wurde gebraucht, um eine vollständige Sättigung zu bewirken, und nachdem der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde er durch wiederholtes Waschen mit reinem Kohlenstoffdisulfid von freiem Schwefel völlig befreit.

Eine gewogene Portion von sorgfältig getrocknetem Pulver wurde in einer Pyknometerflasche von dem gewöhn-



lichen Muster eingebracht (s. die unten stehende Figur). Diese wurde alsdann mit einer Bunsen'schen Luftpumpe mittelst eines gebogenen Rohres verbunden, in dessen Mitte eine Kugel sich befand, welche Wasser genug enthielt, um die Flasche ungefähr bis zu  $\frac{3}{4}$  ihres Inhalts zu füllen. Die Verbindung zwischen Rohr und Flasche wurde durch eine feuchte Kautschukhülse luftdicht gemacht. Bald nachdem die Pumpe in Thätigkeit gesetzt worden war und das Quecksilber im Manometer den höchsten Stand erreicht hatte, wurde der Apparat geneigt, wobei das Wasser ruhig aus der Kugel in die Flasche einfluss und das Pulver vollständig benetzte, ohne dass die kleinste Menge Schaum sich bildete. Es blieb nur noch



übrig, die Verbindung zwischen Apparat und Pumpe aufzuheben, die Flasche mit Wasser vollzufüllen, und nachdem die Temperatur des Waagezimmers erreicht worden war, zu wiegen.

Drei Bestimmungen, auf diese Weise mit resp. 1,9750, 3,8337 und 3,1150 Grm. ausgeführt, ergaben das spec. Gewicht 7,552, 7,551 und 7,553, im Mittel 7,552 mit Wasser zu  $15^{\circ}$  als Einheit<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass dieses spec. Gewicht recht gut mit dem berechneten übereinstimmt. Aus dem spec. Gewicht von Quecksilber bei  $0^{\circ}$  13,5959 (Regnault) und dem des rhombischen Schwefels 2,045 (Marchand und Scheerer) berechnet sich das Atomvolum des Quecksilbersulfids zu 15,1792, welches dem spec. Gewicht

Eine Menge Zinnober, dessen spec. Gewicht früher zu 8,090 bestimmt worden war, wurde nach der Methode von Fuchs<sup>1)</sup>, durch Erhitzen, bis der Sublimirpunkt eben erreicht worden war, und plötzliches Abkühlen durch Eintauchen in kaltes Wasser in die schwarze Modification übergeführt. (Das Erhitzen geschah in einer Atmosphäre von Kohlensäure.) Das Pulver leitet aber die Wärme so unvollkommen, dass keine augenblickliche Abkühlung durch seine ganze Masse bewirkt werden konnte. Die Umwandlung war daher unvollständig. Das dunkel grauschwarze Pulver besass ein spec. Gewicht von 7,980 und nahm beim Zerreiben eine röthliche Farbe an.

Ich meine, dass obige Thatsachen hinreichen, um die völlige Identität des fraglichen Minerals mit dem amorphen Quecksilbersulfid des Laboratoriums zu beweisen. Der kleine Unterschied im spec. Gewicht rührte theils von der Unmöglichkeit her, genug von dem Mineral für eine spec. Gewichtsbestimmung ohne Beimischung von Zinnober zu erhalten, theils wird derselbe etwa dadurch erklärlich, dass zwischen einem Mineral und einem künstlichen Niederschlag in dieser Hinsicht fast immer ein kleiner Unterschied besteht.

Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich die Eigenschaften des natürlichen rothen und schwarzen und die des künstlichen schwarzen Quecksilbersulfids in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

7,6428 entspricht. Noch vollkommener wird die Uebereinstimmung, wenn wir das spec. Gewicht des klinorhombischen Schwefels zu Grunde legen; wir erhalten dann 7,5188.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 81, 581.

Roth (natürliches)	Schwarz (natürliches)	Schwarz (künstliches)
Krystallisirt oder krystallinisch.	Immer amorph.	Schweres schwarzes amorphes Pulver. Nimmt beim Druck eine hohe Politur u. metallischen Glanz an. Durch Sublimation erhalten, bietet es eine schwarze, metallglänzende, völlig amorphe Masse dar. (Fuchs. loc. cit.)
Spaltbarkeit, vollkommen.	Ganz ohne Spaltbarkeit.	
Glanz, diamantartig, in den dunkleren Varietäten ins Metallische übergehend.	Glanz, metallisch.	
Farbe, cochenilleroth.	Farbe, grauschwarz.	
Strich, scharlachroth.	Strich, schwarz.	
Spec. Gewicht 8,0—8,2.	Spec. Gewicht 7,701.	Spec. Gewicht 7,552.

Der Unterschied zwischen beiden Mineralien scheint mir grösser zu sein, als der zwischen verschiedenen Varietäten von einer und derselben Species. Ich kann nicht einsehen, warum die Regel, nach welcher Diamant und Graphit als verschiedene Species angeführt sind, nicht eben so gut in diesem Falle Anwendung finden sollte. Ich erlaube mir daher dieses Mineral als eine neue Species in die Wissenschaft einzuführen und ihm unter dem Namen Metazinnober (Metacinnabarit) eine Stelle anzuweisen, die ihn von dem isomeren Zinnober sondert.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass das Mineral früher mit den dunkleren Varietäten des Zinnobers verwechselt worden ist. Von diesen wird es aber durch das gänzliche Fehlen krystallinischer Structur, sowie durch seinen schwarzen Strich und sein niedriges spec. Gewicht leicht zu unterscheiden sein.

Die Ordnung, nach welcher die Mineralien in dem Gange vorkommen, würde folgende Theorie der Bildung des Metazinnobers begünstigen. Der Eisenkies war offenbar zuerst gebildet, vielleicht auf nassem Wege. Wenn nun in einen kalten so ausgefüllten Raum Quecksilbersulfiddämpfe eintreten, so werden sie sich nicht zur rothen, sondern zur schwarzen Modification condensiren, wie die Fuchs'sche Methode zur Bereitung von Letzterem genügend beweist. Später, wenn die Temperatur der umliegenden

Masse etwas höher geworden ist, wird sich die rothe Modification zu bilden anfangen, und demgemäss finden wir auf allen Exemplaren, dass die feineren Krystalle derselben, als Ueberzug auf der schwarzen Modification vorkommen. Das feinkörnige Gemenge Beider dürfte entweder von einer intermediären Temperatur herrühren, oder, es könnte, was wahrscheinlicher ist, da es nicht in allen Exemplaren vorkommt und bisweilen zwischen zwei Schichten von fast reinem Metazinnober eingeschlossen ist, von einer allmählichen Veränderung in molekularem Zustand dieses Minerals zu Zinnober entstanden sein. Ausserdem gewinnt obige Theorie an Wahrscheinlichkeit noch durch die Thatsache, dass das Mineral in einem Gebiet vorkommt, welches an den auffallendsten Zeugnissen vulkanischer Thätigkeit reich ist<sup>1)</sup>.

In der Bedington Quicksilver Mine, Lake county, California kommt das Mineral in bedeutender Menge vor, und nach Angabe des Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. H. P. Livermore von San Francisco, dessen Güte ich das Material zur obigen Untersuchung verdanke, macht es das häufigste und werthvollste Erz in der Grube aus.

---

### Berichtigung.

Als mir unlängst die Uebersetzung meiner Abhandlung über das Wachs von *Myrica cerifera* in Bd. 88, S. 301 dieses Journals zu Gesicht kam, bemerkte ich, dass eine Stelle falsch übersetzt ist. Die betreffende Stelle (S. 304) lautet: „Darnach (d. h. in Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse) besteht das Wachs von *Myrica cerifera* aus  $\frac{1}{3}$  Palmitin und  $\frac{1}{3}$  freier Palmitinsäure, gemischt mit ein wenig Laurinsäure oder Laurin.“

Hierzu bemerkt die damalige Redaction: „Der Verf. hat aber das in Alkohol Gelöste nicht auf Anwesenheit

---

<sup>1)</sup> S. Whitney's „Reports of the Geological Survey of California“. Vol. I. Geology. S. 80 ff.