

In Peru war der Zinnober schon vor Eroberung durch die Spanier als „Llimpi“ bekannt; Gruben befinden sich in Huancavelica. Von größerer Wichtigkeit sind Mexiko (Guerrera) und vor allem Kalifornien (New Almaden, New Idria, Redington, Sulphur Bank u. a., erst im 19. Jahrhundert eröffnet).

Wichtigste Produktionsländer sind heute Spanien (Almadén), Italien (Idria und Monte Amiata), Kalifornien, Mexiko.

2. Produktion.

(Nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M.).

| | 1913 | 1927 |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| | metr. t | metr. t |
| Spanien | 1 246 | 2 492 |
| Italien | 1 004 | 1 990 |
| Österreich und Ungarn | 908 | } 86 |
| Übriges Europa | 14 | |
| Europa | 3 172 | 4568 |
| Asien | 16 | 75 |
| Ver. Staaten | 670 | 384 |
| Mexiko | 166 | 81 |
| Amerika | 836 | 465 |
| Gesamt-Produktion | 4 024 | 5 108 |
| Wert in Millionen RM. | 19,740 | 74,340 |
| Wert je kg RM. | 4,87 | 14,57 |

3. Ausgangsmaterialien.

Zinnober, HgS. Weitaus wichtigstes Mineral mit theoretisch 86,2% Hg. Farbe cochenille- bis scharlachrot mit Diamantglanz.

Spez. Gewicht (6,7 bis) 8,2. Härte 2 bis 2,5. Kristallisiert hexagonal.

Begleiter fast stets gediegen Quecksilber, ferner häufig Pyrit und Markasit, daneben auch andere Schwefel-, ferner Arsen- und Antimonminerale, gediegener Schwefel und Bitumen („Quecksilberlebererz“). Gangart: Kalkstein, Kalkschiefer, Sandstein, Serpentin, Andesit, Basalt u. a.

Bildet aus Thermen abgesetzte Imprägnationslagerstätten in Gestalt meist derber, seltener kristalliner Gang- und Spaltenausfüllungen oder Imprägnierungen in sehr feiner Verteilung.

Gediegen Quecksilber, Hg. Kommt stets mit Zinnober als dessen Zersetzungsprodukt vor und daher unter denselben Verhältnissen wie dieser (Eigenschaften s. unten).

Bedeutend seltener als die genannten Quecksilberminerale und hüttenmännisch ohne jede Bedeutung sind: Quecksilberhornerz (HgCl), Coccinit (HgJ), Selenquecksilber (HgSe) und dessen Verbindungen mit Pb, Cu und S, z. B. der Onofrit, HgSe + 4 HgS.

Auch manche andere Erze sind Hg-haltig, so z. B. Fahlerze (mit bis 19% Hg) und manche Zinkblenden, z. B. die von Bensberg, bei deren Abröstung sich das Hg in angereichertem Zustande in den Flugstäuben bzw. im Bleikammerschlamm wiederfindet, aus denen es gewonnen werden kann.

Die Quecksilbererze sind meist sehr arm. Am reichsten sind noch die von Almadén mit 2,5 bis 15% (im Durchschnitt 11%) Hg; die von Idria und vom Monte Amiata enthalten nur 0,6 bis 0,7% Hg, die von Kalifornien 0,5 bis über 1% Hg. Erze mit 3% Hg gelten schon als „reich“.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Quecksilber.

Silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall.

Schmelzp.: $-38,9^{\circ}$. Siedep.: bei Atmosphärendruck 357° , verdampft jedoch schon bei Zimmertemperatur in erheblichem Maße. Kleine Mengen Pb oder Sn vermindern die Flüchtigkeit, Pt erhöht sie.

Spez. Gewicht: bei 0° 13,6, beim Schmelzp. 13,7 (flüssig) bzw. 14,2 $^{\circ}$ (fest), 1 cbm Dampf (357°) wiegt 3,9091 kg.

Spez. Wärme: $c_p = 0,03336 - 6,9 \cdot 10^{-6} t^{\circ}$ (fl.) bzw. 0,0341 (bei -40° , fest).

Schmelzwärme: 2,84 cal/g; Verdampfungswärme: 31,28 cal./g (0°).

Leitfähigkeit für Wärme: 67,7% von der des Ag; für Elektrizität: 1,6% von der des Ag.

Festes Quecksilber kristallisiert rhomboëdrisch, ist hämmer- und dehnbar und läßt sich mit dem Messer schneiden. Flüssiges Quecksilber neigt stark zur Tropfenbildung, doch genügen schon geringe Spuren von gelösten Verunreinigungen, um es zum Haften an der Unterlage zu bringen.

Besitzt starke Legierbarkeit mit anderen Metallen; ohne Bildung von Verbindungen unbegrenzt mischbar in flüssigem Zustand mit Cd, Zn, Pb, Bi, Sn, Sb; mit Au, Ag, Cu, Mg, den Alkali- und Erdalkalimetallen bildet es spröde Verbindungen; mit den Metallen der Eisengruppe und Al nicht oder kaum legierbar. Die Legierungen („Amalgame“) sind (abgesehen von denen der Edelmetalle, s. Bd. I) hüttenmännisch nur so weit von Interesse, als der Einfluß des Quecksilbers auf das bei der Gewinnung verwendete Material in Betracht kommt. Die Trennung auch von den Metallen, mit denen es Verbindungen bildet, erfolgt leicht auf Grund des vergleichsweise sehr niedrigen Siedepunktes durch Abdestillieren.

Chemisch besitzt das Hg in seinem Verhalten gegenüber den meisten Reagenzien den Edelmetallen nahekommende Eigenschaften. In trockener Luft oxydiert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bedeckt es sich bei Siedetemperatur nach einiger Zeit mit am Licht leicht wieder zerfallendem HgO. An feuchter Luft entsteht allmählich Hg₂O; unreines Hg reagiert bedeutend stärker und oxydiert sich auch in Abwesenheit von H₂O.

Schwefelwasserstoff reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart von O_2 , sonst erst bei 550° unter Bildung von Hg_2S . Chlor greift schon bei gewöhnlicher Temperatur an und erzeugt $HgCl$ bzw. $HgCl_2$, auch in Abwesenheit von H_2O . HCl -Gas reagiert nicht oder, in Gegenwart von O_2 , nur sehr langsam.

In verdünnter HCl oder H_2SO_4 unlöslich, löslich in verdünnter HNO_3 , in kochender konz. H_2SO_4 und in Königswasser.

Mit Schwefel ist das Vereinigungsbestreben verhältnismäßig gering, jedoch größer als das des Ag .

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

Quecksilberoxyd, HgO , spielt in der Metallurgie kaum eine Rolle, da es, ähnlich wie Silberoxyd, sich schon bei recht niedriger Temperatur zu zersetzen beginnt: $2 HgO \rightleftharpoons 2 Hg + O_2$, vor allem in Gegenwart von O_2 aufnehmenden Stoffen (S , SO_2 , C-Verbindungen).

Dissoziationsstemperatur ungefähr 445° . Zersetzung, vor allem des feuchten Produktes, im Sonnenlicht bereits bei Zimmertemperatur.

Farbe gelb und rot, doch handelt es sich wahrscheinlich nicht um zwei Modifikationen, sondern nur um Farbunterschiede, die durch verschiedene Teilchengröße bedingt sind.

Reduktion von gelbem HgO durch H_2 beginnt bei 50° , die von rotem bei 115° , bei 230° vollständig; CO reduziert gelbes, trockenes HgO schon bei 0° nach 6 Std. vollständig, rotes bei 95° ; mit feuchtem HgO reagiert CO nicht. Wenig löslich in Wasser, $NaOH$ - und KOH -Lösung, leichter in konz. Erdalkali- und Alkalichloridlösungen, in Lösungen von Silbersalzen. Leicht löslich in HNO_3 , HCl und ammoniakalischen Ammonsalzlösungen.

Die andere Oxydationsstufe, das Quecksilberoxydul, Hg_2O , kommt hier nicht in Betracht.

c) Verbindungen mit Schwefel.

Quecksilbersulfid, HgS . Als Zinnober (s. oben) wichtigste Hg -Verbindung. Neben dieser roten hexagonalen Modifikation kommt noch eine schwarze, labile (Metacinnabarit) vor. Roter Zinnober wird am Licht (im feuchten Zustande) und beim Erhitzen auf 320° schwarz, beim Abkühlen wieder rot, wenn nicht die Temperatur bis 410° gesteigert wurde. Sublimiert bei Luftabschluss ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen von ca. 300° ab, die Dampfspannung erreicht bei 580° Atmosphärendruck.

An der Luft erhitzt beginnt Oxydation je nach der Korngröße zwischen 230 und 300° , wird lebhaft bei 350 bis 400° unter Bildung von SO_2 und dampfförmigem Hg :



Bei höherer Temperatur findet die Reaktion hauptsächlich in der Dampfphase statt; neben SO_2 entsteht dann in zunächst steigendem Maße SO_3 . Bei langsamem Erhitzen erhält man bei 350 bis 400° auch $HgSO_4$ und Hg_2SO_4 , doch spielen diese bei normalem Betrieb nur eine untergeordnete Rolle.