

44. F. W. Schmidt: Ueber die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei quantitativen Arbeiten tritt dem Analytiker häufig die Aufgabe entgegen, Metalle, welche als Sulfide gefällt werden, schliesslich als Oxyde zur Wägung zu bringen. Die bis jetzt zu diesem Zweck benutzten Methoden sind alle mehr oder weniger umständlich, indem meistens das betreffende Metallsulfid durch Säuren zur Auflösung gebracht wird — eine Operation, die lange Zeit in Anspruch nimmt — worauf man aus der erhaltenen Metallsalzlösung durch die gebräuchlichen Fällungsmittel das Metall wieder niederschlägt¹⁾ und in bekannter Weise in sein Oxyd verwandelt.

Sieht man ferner von der fast allgemein anwendbaren Methode von Rose, nach welcher die Metalle durch Erhitzen ihrer getrockneten und mit Schwefel vermengten Sulfide im Wasserstoffstrom bestimmt werden, ab, so ist der Gedanke naheliegend, womöglich eine directe quantitative Umwandlung der Metallsulfide in Metalloxyde aufzufinden, um so mehr als auch Rose's Methode ziemlich zeitraubend erscheint.

Ich hatte nun schon früher eine Reihe dahin zielender Versuche durchgeführt, über welche vor der Münchener chemischen Gesellschaft Bericht zu erstatten ich zu Anfang des Jahres 1889²⁾ bereits die Ehre gehabt habe. Da diese Versuche bis jetzt noch nicht zur Veröffentlichung gelangt sind, so möchte ich mir erlauben, auf ihre Ergebnisse im Folgenden zurückzukommen:

Es wurde damals zunächst trockenes, gelbes Quecksilberoxyd³⁾ bei den Bestimmungen verwendet, und zwar in der Weise, dass man das auf dem Filter ausgewaschene Metallsulfid, z. B. Schwefelkupfer, trocknete, nach dem Trocknen das Sulfid vom Filter möglichst loslöste, das Filter für sich verbrannte, die Asche desselben zu dem Niederschlag hinzugab, welcher in einem Platintiegel mit einem Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd innig vermischt worden war. Nachdem man das Ganze noch mit einer Schicht Quecksilberoxyd bedeckt hatte, wurde über dem Bunsen-Brenner anfangs gelinde, später stark und schliesslich über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Trotzdem man aber den fast constant geglühten Tiegelinhalt mehrmals von Neuem mit Quecksilberoxyd mischte und wiederum verglühte, fielen die Resultate stets zu hoch aus, und bei näherer Prüfung zeigte das erhaltene Metalloxyd verhältnissmässig bedeutende Schwefelsäure-reaction, also eine Verunreinigung durch basisches Sulfat. Daraus

¹⁾ Zumeist als Hydroxyd oder Carbonat. ²⁾ Sitzung vom 8. Februar.

³⁾ Vergl. Bunsen, Ann. d. Chem. 106, 1 ff.

geht hervor, dass im Allgemeinen die Metallsulfide beim Glühen mit trockenem gelbem Quecksilberoxyd nur sehr schwierig quantitativ¹⁾ in reine Oxyde verwandelt werden.

Um jedoch die quantitative Umwandlung in Oxyd zu erreichen, wurde daher bei weiteren Versuchen an Stelle des Quecksilberoxydes allein eine Mischung von einem Theil Mercurinitrat mit zwei Theilen gelbem Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht. Das beigemengte Mercurinitrat sollte, so war die Voraussetzung, einerseits die Oxydation des Sulfidschwefels beschleunigen, andererseits die Bildung basischer Sulfate möglichst verhindern, wie denn auch die alleinige Verwendung von gelbem Quecksilberoxyd in trockenem Zustande nur für den Fall²⁾ angezeigt ist, dass die betreffenden Metalle ungerne basische Sulfate bilden resp. letztere beim Erhitzen leicht zersetzt werden. Und thatsächlich lieferte die Anwendung obiger Mischung insofern befriedigende Resultate, als die geglühten und gewogenen Oxyde lediglich noch Spuren von Schwefelsäure enthielten und ihr Gewicht innerhalb der erlaubten Fehlergrenze lag.

I. Bestimmung von Kupfer.

Es wurde mehrfach umkrystallisirtes Kupfer - Kaliumsulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, zur Analyse benutzt. Das aus salzsaurer Lösung bei gelinder Wärme durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer wurde auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet. Das trockene Sulfid löste man vom Filter möglichst los, verbrannte das Filter für sich und brachte Sulfid sammt Filterasche in den mit der Mischung³⁾ ausgefüllten und vorher gewogenen Platintiegel, worauf man den Tiegelinhalt mittels eines Platinspatels innig vermengte. Hiernach erbitzte man vorsichtig unter dem Abzuge, anfangs mit kleiner, zuletzt mit voller Flamme, und glühte über dem Gebläse constant. Auf diese Weise ergaben⁴⁾:

¹⁾ In manchen Fällen wird sich dies durch länger fortgesetztes Erhitzen mit immer erneuten Mengen Quecksilberoxyd wohl erreichen lassen: einer derartigen praktischen Ausführung steht aber meistens der hohe Preis letzterer Substanz entgegen.

²⁾ Wie bei der Antimonbestimmung nach Bunsen, I. c.

³⁾ 6 g der Mischung hinterliessen, für sich geglüht, einen Rückstand von 0.006 g, weshalb für je 1 g verbrauchter Mischung 0.001 g in Abrechnung gelangte

⁴⁾ Diese Bestimmungen und die folgenden von Zink mittels der Mischung, $1 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{HgO}$, hat damals Hr. Dr. H. Bremer auf meine Veranlassung ausgeführt. — Mehrere Versuche, bei denen der noch feuchte Niederschlag sammt Filter ohne Weiteres in den Tiegel gebracht und mit der Mischung behandelt wurde, schlugen fehl, indem sie stets zu niedrige Resultate ergaben. — Der Berechnung wurden folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt: $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{K} = 39$, $\text{Cu} = 63.1$, ferner bei den Zinkbestimmungen $\text{Zn} = 65.2$.

Angewandt $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ g	Gefunden Cu O g	Gefunden Cu O pCt.	Berechnet pCt.	Abweichung von der Theorie pCt.
1) 1.0080	0.1803	17.88	17.94	— 0.06
2) 1.4704	0.2645	17.99	17.94	+ 0.05
3) 0.6753	0.1208	17.88	17.94	— 0.06
4) 0.8062	0.1443	17.90	17.94	— 0.04

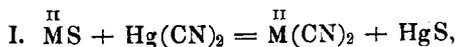
II. Bestimmung von Zink.

Zur Analyse diente mehrmals umkrystallisiertes Zink-Kaliumsulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, welches nach dem Abwägen in Wasser gelöst und dann in rhodanwasserstoffsaurer Lösung bei 70° 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Mit dem gut vermittelt rhodanammonhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelzink verfuhr man weiter wie bei den Kupfer-Bestimmungen, aber es wurde nicht über dem Gebläse, sondern auf einem Dreibrenner bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Vor dem letzten Glühen gab man jedesmal noch 1 g der Mischung in den Tiegel und erhielt so aus:

Angewandt $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ g	Gefunden Zn O g	Gefunden Zn O pCt.	Berechnet pCt.	Abweichung von der Theorie pCt.
1) 0.6060	0.1115	18.40	18.32	+ 0.08
2) 1.0445	0.1897	18.17	18.32	— 0.15
3) 1.2055	0.2215	18.39	18.32	+ 0.07
4) 0.9665	0.1780	18.42	18.32	+ 0.10

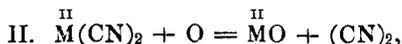
Doch auch dieses Verfahren entsprach nach meinem Dafürhalten nicht ganz den Anforderungen, die man an eine Methode »zur directen Umwandlung der Metall-Sulfide in -Oxyde« zu stellen berechtigt ist, weshalb die Versuche von Neuem aufgenommen wurden, indem eine kalt gesättigte Auflösung von Quecksilbercyanid in Ammoniakflüssigkeit als Reagens in Anwendung kam.

Zu dem Gedanken, warum ich gerade eine solche ammoniakalische Quecksilbercyanid-Lösung für zweckdienlich erachtete, führte mich folgende Ueberlegung: Es war zu hoffen, dass bei Gegenwart von Ammoniak das noch feuchte Metallsulfid, welches in frisch gefälltem Zustande in Folge seiner voluminösen Beschaffenheit ja viel reactionsfähiger sein muss denn als getrocknete Masse, mit dem Quecksilbercyanid leicht sich umsetzt, nach der Gleichung:



und dass beim Verglühen des nach dem Eindunsten bleibenden Rückstandes das gebildete Metallcyanid in Metalloxyd übergeführt wird,

während zugleich das flüchtige Schwefelquecksilber mit dem Ueberschuss an Reagens entweicht, um reines Metalloxyd zurückzulassen. Letzteren Vorgang könnte man am einfachsten derart formuliren:



wobei das frei gewordene Cyan entweder als solches ¹⁾ entweicht oder weiterhin zu Kohlendioxyd, neben Stickstoff verbrannt würde.

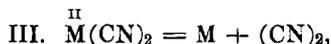
In der That bewiesen die nun angestellten Versuche die Richtigkeit des soeben entwickelten Grundgedankens. Denn bei der Einwirkung ammoniakalischer Quecksilbercyanidlösung z. B. auf Schwefelzink zeigt sich sofort ein der ersten Gleichung entsprechender Reactionsverlauf, da die weisse Farbe des Zinksulfides bald in Braun umschlägt und schliesslich in Schwarz übergeht:



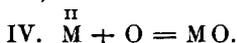
Ferner hinterlässt das gebildete Reactionsgemisch, gemäss der zweiten Gleichung, nach dem Eintrocknen und Verglühen vollkommen reines Zinkoxyd:



Betreffs der Interpretation des Vorganges, welcher beim Verglühen des Reactionsgemisches stattfindet, liesse sich die zweite Gleichung noch weiter dahin ausführen, dass intermediär Metall gebildet wird



das aber dieses, weil es sich in sehr fein vertheiltem, schwammförmigem Zustande befindet, sofort verbrennt



Die angedeutete Erscheinung ²⁾ konnte sehr schön bei einer Kupferbestimmung beobachtet werden; das beim Verglühen im bedeckten Platintiegel entstandene, schwammartige, rothe Metall verglimmte, als der Deckel des Tiegels gelüftet wurde, wie Zunder zu schwarzem Oxyd. Ausserdem tritt die Bildung von Metall stets ein

¹⁾ Bei den Bestimmungen soll eine Entzündung der entweichenden Gase nicht vorkommen, wenn der Process richtig geleitet wird.

²⁾ Bei den Zinkbestimmungen liess sich nie eine Erscheinung beobachten, welche auf eine intermediäre Bildung von Metall hingewiesen hätte. Es wurde daher mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandeltes Zinksulfid in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Der Versuch lieferte jedoch insofern kein Resultat, als unter dieser Bedingung die Reaction einen anderen Verlauf zu nehmen scheint, indem der im Stickstoffstrome erhaltene Glührückstand mit verdünnter Salzsäure noch Schwefelwasserstoff entwickelte. Vielleicht blieb auch, da das Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre vorgenommen wurde, beim Versuch die erzielte Temperatur zu niedrig, so dass die Umsetzung beim Abbrechen des Versuches noch nicht vollendet war.

bei den Bestimmungen von Wismuth, wo dieser Umstand das sonst so einfache und glatte Verfahren etwas modificirt.

Uebrigens ist die Thatsache der durchaus quantitativen Umsetzung bei allen ausgeführten Bestimmungen von grosser Wichtigkeit, weil dadurch bewiesen wird, dass ein gleichzeitiges Entstehen von Mercurirhodanid, welches anfänglich befürchtet wurde, nicht stattfindet. Diese Bildung von Mercurirhodanid hätte nämlich den ganzen Process erschweren, eventuell ein Scheitern der Methode herbeiführen können, denn dasselbe giebt bekanntlich beim Glühen schwer flüchtiges Mellon. So aber verläuft die Reaction vollkommen in analoger Richtung, wie jene, die beim Auflösen von Metallsulfiden in Cyanalkaliumlösung häufig eintritt: das betreffende Sulfid geht unverändert in Lösung, ohne dass Rhodankalium gebildet wird, da beim Ansäuern das Sulfid sich wieder als solches abscheidet.

Desgleichen erledigt sich ein anderer Einwurf in geradezu eleganter Weise. Man war immerhin, trotz des thatsächlich glatten Verlaufes der Reaction, berechtigt anzunehmen, dass das überschüssige Reagens wegen seines Gehaltes an Quecksilbercyanid beim Verglühen die Entstehung von Paracyan veranlassen würde, welches letztere man nur durch sehr starkes und lange andauerndes Erhitzen über dem Gebläse zu entfernen im Stande ist. Nun hinterlässt aber, obwohl Quecksilbercyanid beim Verglühen einen braunschwarzen Rückstand von Paracyan liefert, eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid beim Eindampfen und Verglühen überhaupt keinen Rückstand, eine bisher völlig unbekannte Erscheinung, so dass der gemachte Einwurf von selbst wegfällt.

Zum Beweis wurden in zwei Versuchen je 10 ccm der kalt gesättigten Auflösung von Quecksilbercyanid ¹⁾ in Ammoniakflüssigkeit im gewogenen Porcellantiegel auf der Asbestplatte zur Trockne verdampft und dann verglüht:

Gewicht des Tiegels	Gewicht des Tiegels nach dem Verglühen von je 10 ccm Reagens	Differenz
g	g	g
1) 12.6409	12.6410	0.0001
2) 12.4890	12.4890	0.0000
		Mittel 0.00005

¹⁾ Das verwendete Quecksilbercyanid war vor der Auflösung dreimal umkrystallisirt worden, da aus der Lösung des käuflichen Quecksilbercyanids in Ammoniak Flocken sich abschieden. Jedoch lässt sich auch eine Lösung des käuflichen Salzes zu den Bestimmungen verwenden, wenn man den Rück-

Es bildet sich also beim Eindampfen und Verglühen einer ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung kein Paracyan. Dabei ist noch zu bemerken, dass während der ganzen Operation eine dunklere Färbung der verglühenden Substanz durchaus nicht Platz greift.

Diese merkwürdige und bis dahin, wie gesagt, noch nicht beobachtete Thatsache liess die Vermuthung aufkommen, dass beim Auflösen von Quecksilbercyanid in Ammoniakflüssigkeit eine bestimmte Verbindung sich bildet, um so mehr, als nach längerem Stehen sogar aus einer kalt gesättigten ammoniakalischen Lösung des Quecksilbercyanides schöne Krystalle sich abschieden. Nimmt man aber die Sättigung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit Quecksilbercyanid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade vor, dann schiessen bei Winterkälte prächtige, mehrere Centimeter lange Krystalle aus der Flüssigkeit an; dieselben besitzen jedoch ein nur vergängliches Dasein; sobald ihre Mutterlauge mildere Temperatur erreicht hat, zerfliessen sie theilweise und hinterlassen kleinere, flächenreiche und harte Krystalle. Letztere sind ebenfalls nur beständig, wenn man dieselben unter ihrer Mutterlauge verweilen lässt; an der Luft verlieren sie rasch Ammoniak, selbst wenn die Krystalle in einer gut schliessenden Stöpselflasche aufbewahrt werden. So nahm ein Präparat im Wägeröhrchen innerhalb 14 Tagen um 0.043 g ab und zeigte am nächstfolgenden Tage eine weitere Differenz von 0.003 g¹⁾.

Durch diese verhältnissmässig grosse Unbeständigkeit wird natürlich die Analyse der Substanz bedeutend erschwert und es handelte sich nun vor Allem darum, diejenigen Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Zusammensetzung des Productes eine constante bleibt. Wiederholte Versuche führten schliesslich dazu, die nach dem Waschen mit Ammoniak auf dem Conus abgesaugten und zwischen Filtrirpapier möglichst trocken gepressten Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre bis zur Gewichtsconstanz liegen zu lassen.

Weitere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Krystalle, indem beim Kochen der Substanz mit Natronlauge auch ein Theil des Cyans in Ammoniak umgewandelt wurde und letzteres, das Gesamtergebniss mehr oder weniger erhöhend,

stand, den die Flüssigkeit beim Eindunsten und Verglühen hinterlässt, jedesmal in Abrechnung bringt. So ergaben je 10 ccm der ammoniakalischen Lösung des mir zur Verfügung stehenden käuflichen Quecksilbercyanids 0.0018 g Rückstand (Mittel aus zwei Versuchen). Der Rückstand besteht aus weissen Flöckchen. — Zu den Bestimmungen sind übrigens durchschnittlich nur zwei ccm Reagens nothwendig.

¹⁾ Daraus würde folgen, dass die Substanz bei längerem Liegen gleichmässig alles Ammoniak nach und nach verliert, denn $0.003 \times 14 = 0.042$ (statt 0.043)!

mit dem wirklich vorhandenen Ammoniak in die vorgelegte Salzsäure zugleich übergang. Es wurde daher, um den Ammoniakgehalt der Krystalle festzustellen, auf verschiedene Weise verfahren:

Zur Bestimmung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur diente ein Apparat, der im Grossen und Ganzen den gebräuchlichen Trockenvorrichtungen gleicht. Derselbe bestand aus einer tubulirten Glasglocke, die auf einer luftdicht aufgeschliffenen Glasplatte ruht; der Tubus der Glocke ist verschlossen durch einen einfach durchbohrten Stopfen aus Kautschuk, durch dessen Bohrung ein mit Hahn versehenes Trichterrohr geht, um mittelst dieses in eine in der Glocke befindliche Krystallisirschale Kalilauge einfliessen lassen zu können; die Krystallisirschale, welche die zu analysirende Substanz aufnahm, stand auf einem fächerförmig abgetheilten Porcellengefäss, in dem sich die zur Absorption des frei werdenden Ammoniaks bestimmte Schwefelsäure befand.

Versuch I. 0.7609 g der Substanz wurden in die Krystallisirschale abgewogen, welche 80 ccm Wasser enthielt; darauf stellte man die Schale sofort auf das Porcellengefäss, das mit 10 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt war, und deckte die Glasglocke darüber. Nun wurde durch das Hahnenrohr 5 g Aetzkali, gelöst in 10 ccm Wasser, zugegeben und die Reaction als beendet betrachtet, wenn die Substanz sich vollständig gelöst hatte, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Beim Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge¹⁾ ergab sich ein Ammoniakgehalt von 6.28 pCt.²⁾

Versuch II. Derselbe wurde in dem gleichen Apparat wie I ausgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Porcellengefäss eine beliebige Menge concentrirter Schwefelsäure enthielt, und auf dieses ein grösseres Uhrglas mit 0.5974 g der Krystalle aufgelegt wurde. Nachdem man die Glasglocke übergestülpt hatte, blieb das Uhrglas sammt Krystalle mehrere Tage liegen, bis schliesslich Gewichtskonstanz eingetreten war. Die concentrirte Schwefelsäure wird jetzt in einen Rundkolben gespült und das gelöste Ammoniak in gewohnter Weise durch Destillation sowie Auffangen in $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bestimmt; man fand so 6.25 pCt. Ammoniak. Es wurde derartig verfahren, damit der auf dem Uhrglase befindliche Rückstand ohne Weiteres zur Bestimmung des Quecksilbers Verwendung finden konnte. Man löste daher die auf dem Uhrglase zurückgebliebenen Krystalle in Wasser, fällte das Quecksilber nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff und wog es als Schwefelquecksilber; es ergaben sich 74.02 pCt. Quecksilber.

¹⁾ Das zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge benutzte Aetzkali erwies sich bei spektroskopischer Prüfung stark cäsiumhaltig.

²⁾ Mehrere in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben ein ähnliches Resultat.

Versuch III bestand darin, dass man die wässrige Lösung von 0.6792 g der Krystalle in einem Rundkolben, welcher mit einem Liebig'schen Kühler und Volhard'scher Vorlage — letztere enthielt die $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure — verbunden war, so lange erhitzte, bis das Salz auszukrystallisiren begann; beim Zurücktitriren fand man einen Ammoniakgehalt von 6.20 pCt.

Es folgt daraus für die Zusammensetzung der Krystalle die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: Hg 74.34, NH_3 6.31.

Gef. » » 74.02, » 6.28, 6.25, 6.20.

Zugleich beweisen die Versuche II und III die leichte und vollkommene Abspaltung des Ammoniaks, welche sich auch schon dadurch bemerkbar macht, dass die frisch bereiteten Krystalle einen intensiven Geruch nach Ammoniak besitzen. Von den Eigenschaften der Krystalle ist noch zu bemerken, dass dieselben in Wasser schwer löslich sind; ihre wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort schwarz gefällt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure aber entsteht durch dieses Reagens anfangs eine gelbe, dann eine weisse Fällung, die schliesslich, namentlich rasch beim Verdünnen mit Wasser, schwarz wird; vielleicht beansprucht die Bildung eines gelben Niederschlages beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung des ammoniakalischen Quecksilbercyanides ²⁾ deshalb weiteres Interesse, da Sulfoeyanide des Quecksilbers, welche den weissen Sulfochloriden entsprechen würden, bis jetzt nicht bekannt sind. Ich möchte mir daher das Studium des ammoniakalischen Quecksilbercyanides, welches ausserdem mit Ammoniakadditionsproducten anderer Metalle schön krystallisirende Verbindungen liefert, vorbehalten und die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses Gebiet zur eingehenden Bearbeitung überlassen zu wollen.

Was nun die Ausführung der quantitativen Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid anbetrifft, so ist dieselbe eine sehr einfache: das abfiltrirte und ausgewaschene Metallsulfid wird noch feucht sammt Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht, mit so viel von dem Reagens übergossen, dass Filter und Niederschlag eben davon bedeckt werden, worauf man auf einer

¹⁾ R. Varet erhielt (Compt. rend. 112, 1312 ff.) beim Ueberleiten von Ammoniak über gepulvertes Quecksilbercyanid — anfangs bei 100°, später bei gewöhnlicher Temperatur — farbloses, amorphes $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$; er übersah jedoch, dass diese Substanz, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, krystallinisch wird, was sich wohl daraus erklärt, dass nur eine mit Quecksilbercyanid übersättigte ammoniakalische Lösung Krystalle niederfallen lässt.

²⁾ Einmal wurde hierbei ein schön rother, pulveriger Niederschlag erhalten.

Asbest- oder Eisenplatte, welche am besten durch die kleinen Flämmchen eines Gasofens erwärmt wird, zur Trockne verdampft; die trockene Masse erhitzt man alsdann mittelst des Bunsen-Brenners anfangs gelinde, später stark, und glüht, wenn keine Dämpfe mehr entweichen, bis zur Gewichtsconstanz, eventuell über dem Gebläse.

I. Bestimmungen von Kupfer.

Zur Verwendung kam mehrmals umkrystallisirtes Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, dessen stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser gefällt wurde.

Das Auswaschen des abfiltrirten Schwefelkupfers geschah mittelst mit Salzsäure schwach angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser, indem es sich zeigte, dass bei Anwendung von reinem Schwefelwasserstoffwasser das Schwefelkupfer beim Auswaschen leicht durchs Filter ging.

Es ergaben:

Angewandt $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g	Gefunden Cu O g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 0.8332	0.2658	0.2645	+ 0.0013 ¹⁾
2) 0.7007	0.2224	0.2228	— 0.0004
3) 1.0209	0.3244	0.3247	— 0.0003 ²⁾
4) 1.4031	0.4455	0.4455	± 0.0000

Das geglühte Kupferoxyd, welches bei diesen Bestimmungen erhalten wurde, löste sich vollkommen in Salzsäure; in der salzsauren Lösung konnten nur minimale Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die Methode der directen quantitativen Umwandlung des Kupfersulfides in Kupferoxyd mit Hilfe von ammoniakalischem Quecksilbercyanid ist demnach nicht allein durch grosse Einfachheit der Ausführung, sondern auch durch ihre Genauigkeit ausgezeichnet ³⁾.

II. Bestimmungen von Zink.

Für die Bestimmungen von Zink hat sich die Fällung mit Schwefelammonium aus zweierlei Gründen als wenig empfehlenswerth

¹⁾ Die Bestimmungen 1) und 2) wurden von Praktikanten des Laboratoriums ausgeführt, welche eben erst angefangen hatten, quantitativ zu arbeiten; dieselben legen hinlänglich Zeugniß ab von der Brauchbarkeit und leichten Ausführbarkeit der Methode.

²⁾ Bestimmung 3) wurde im Platintiegel, die übrigen im Porcellantiegel vorgenommen.

³⁾ Ueber die quantitativen Bestimmungen des Kupfers, Zinks und Wismuths mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid habe ich schon 1892 in der Sitzung vom 17. Juni der Münchener chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht.

erwiesen. Einerseits ist der Niederschlag von Schwefelzink, der vermittelst gelbem Schwefelammon erhalten wird, schleimig und deshalb nur schwer filtrierbar, andererseits muss man, um genaue Resultate zu erhalten, den Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Reagens und dem Verglühen bleibt, mit reiner schwefelsäurefreier Salpetersäure im Tiegel wieder in Lösung bringen, die entstandene Lösung abdampfen und wiederum verglühen. Damit nun ein wiederholtes Abwägen von Substanz erspart würde, kamen bei den Zinkbestimmungen Lösungen von bekanntem Gehalt zur Verwendung, und zwar benutzte man solche von Zinkammoniumsulfat, $\text{ZuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, resp. Zinkkaliumsulfat, $\text{ZuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Es ergaben:

Angewandte Substanz	Gefunden Zn O g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 10 ccm der Lösung I	0.5619	0.5607	+ 0.0012
2) 10 ccm der Lösung I	0.5612	0.5607	+ 0.0005
3) 10 ccm der Lösung I	0.5611	0.5607	+ 0.0004
4) 10 ccm der Lösung II	0.1068	0.1075	- 0.0007
5) 10 ccm der Lösung II	0.1075	0.1075	\pm 0.0000

Die geglühten Oxyde lösten sich leicht in Salzsäure und die salzsaure Lösung zeigte jedesmal geringe Schwefelsäurereaction. Letzteres wird wahrscheinlich dadurch veranlasst, dass beim Ausfällen einer Zinksalzlösung mit gelbem Schwefelammonium neben dem Schwefelzink auch noch Schwefel mit niederfällt. Dieses Mitfallen von Schwefel ist wahrscheinlich die Ursache davon, dass nach dem Verglühen des mit dem Reagens behandelten Schwefelammoniumniederschlags eine weitere Behandlung des Glührückstandes mit Salpetersäure nothwendig wird. Wenigstens lassen die folgenden Versuche, bei welchen das Zink aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei 70° gefällt wurde, eine solche Vermuthung gerechtfertigt erscheinen; denn das mit Schwefelwasserstoff gefällte Zinksulfid setzt sich bei der Behandlung mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und darauf folgendem Glühen des Trockenrückstandes vollkommen glatt um, es hinterbleibt hierbei Zinkoxyd von grosser Reinheit, welches leicht und klar von Salzsäure gelöst wird, ohne dass in der salzsauren Lösung auch nur spurenweise Schwefelsäure nachweisbar wäre.

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung ¹⁾ bei 70° gelingt übrigens, wie viele

¹⁾ Vergl. Cl. Zimmermann, Ann. d. Chem. 199, 1. Als Hauptbedingung zum Gelingen der quantitativen Ausfällung des Zinksulfides bezeichnet Zimmermann die absolut neutrale Reaction der zu analysirenden Zinksalz-Lösung.

Versuche dargethan haben, am besten, wenn ungefähr auf 0.1 g in Lösung vorhandenes Zinkoxyd 0.5 g Rhodanammon angewandt werden und die Lösung nicht mehr als $\frac{1}{4}$ pCt. Rhodanammon enthält. Von den zahlreichen Bestimmungen mögen folgende drei Erwähnung finden: Versuch I., zu welchem mehrfach umkrystallisiertes schwefelsaures Zink, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, diente, wurde im Platintiegel ausgeführt, die beiden anderen im Porcellantiegel, und es wurde stets über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Es ergaben:

Angewandte Substanz	Gefunden ZnO g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 1.0036 g Salz . . .	0.2832	0.2837	— 0.0005
2) 5 ccm der Lösung I.	0.2802	0.2803	— 0.0001
3) 10 » » » II.	0.1073	0.1075	— 0.0002 ¹⁾

Für den Fall also, dass das Zink durch Schwefelwasserstoff aus seiner Lösung niedergeschlagen wurde — vielfach wird auch die Fällung aus ameisensaurer ²⁾, statt rhodanwasserstoffsaurer Lösung als sehr zweckdienlich erachtet — liefert die Methode ebenso vorzügliche Resultate, wie bei den Bestimmungen des Kupfers.

III. Bestimmungen von Wismuth.

Diese Bestimmungen gestalten sich in sofern etwas umständlicher wie die Bestimmungen des Kupfers und Zinks, als beim Verglühen des mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandelten Schwefelwismuths neben dem Oxyd stets Metall entsteht; letzteres ist um so leichter erklärlich, weil durch Ammoniumsalze allein schon Wismuthsalze beim Erhitzen reducirt werden. Eine kleine Modifi-

¹⁾ Letztere Analyse wurde mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Namentlich wurde die Aufmerksamkeit auf eine eventuelle Verflüchtigung von metallischem Zink gerichtet; aber etwas Derartiges liess sich weder qualitativ noch quantitativ nachweisen.

Ausserdem löste man den constanz geglühten Tiegelinhalt in reiner schwefelsäurefreier Salpetersäure, worin er klar in Lösung ging, verdampfte darauf zur Trockne, verglühte nochmals und erhitzte über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz: nach 2-stündigem heftigen Glühen war hierbei der Gewichtsverlust gegenüber dem anfangs erhaltenen Resultat 0.0003 g, indem das Zinkoxyd vor dem Lösen in Salpetersäure 0.1076 g gewogen hatte. Gerade wie bei Kupferbestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid erhielten auch Anfänger in der quantitativen Analyse bei den Zinkbestimmungen nach derselben Methode durchweg gute Resultate.

²⁾ Vergl. W. Hampe, Chemiker-Zeitung 9, 543.

cation genügt jedoch, um die Methode auch für Wismuth zu einer leicht ausführbaren zu machen.

Wenn nämlich das mit dem Reagens übergossene Schwefelwismuth zur Trockne abgedampft worden, erhitzt man den Trockenrückstand über kleiner Flamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Verglimmern der Masse aufgehört hat, löst dann den Tiegelinhalt in reiner, schwefelsäurefreier Salpetersäure. Hierauf verdampft man auf der Asbest- oder Eisenplatte die Säure vollständig, erhitzt noch einige Zeit mit kleiner Flamme, verglüht vorsichtig, glüht auf dem Bunsen-Brenner, später über dem Gebläse, wobei das Wismuthoxyd zu einer schön bernsteingelben Masse schmilzt. Sobald die Schmelzung eingetreten, ist auch das Gewicht des Wismuthoxydes constant geworden; es löst sich jetzt das Wismuthoxyd klar in Salzsäure und die salzsaure Lösung giebt keine Spur einer Schwefelsäure-Reaction ¹⁾.

Auf diese Weise ergaben:

Angewandt $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g	Gefunden Bi_2O_3 g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 1.3680	0.6542	0.6549	— 0.0007
2) 0.7482	0.3583	0.3583	± 0.0000 ²⁾

Zur Analyse benutzte man durch Umkrystallisiren gereinigtes salpetersaures Wismuth; es wurde die abgewogene Substanz mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, so dass klare Lösung eintrat, worauf man mit überschüssigem Schwefelwasserstoff fällte, u. s. f. Abgesehen von der Behandlung des Glührückstandes mit Salpetersäure ist die Methode der quantitativen Umwandlung des Wismuthsulfides in Wismuthoxyd vermittelt ammoniakalischem Quecksilbercyanid ebenso bequem und genau wie die Bestimmungen des Kupfers und Zinks.

IV. Bestimmungen von Eisen.

Auf meine Veranlassung untersuchte Hr. von der Linde auch das Verhalten von frisch gefälltem Eisensulfür gegen ammoniakalisches Quecksilbercyanid. Zu diesem Zweck löste er 2.5 g Blumendraht in

¹⁾ Das Schmelzen des erhaltenen Wismuthoxydes über dem Gebläse wird deshalb nothwendig, weil nur dadurch das zugleich entstandene basische Wismuthsulfat vollständig zersetzt wird. Diese grosse Beständigkeit der basischen Wismuthsalze beim Erhitzen ist für Wismuth sehr charakteristisch. Wismuthoxyd kann über dem Bunsen-Brenner nicht zum Schmelzen gebracht werden; doch schmilzt das einmal in der Gebläseflamme geschmolzene Wismuthoxyd dann auch in der Bunsen-Flamme.

²⁾ Das Atomgewicht des Wismuths wurde hierbei zu 207.5 angenommen (0 = 16).

verdünnter, schwefelsäurefreier Salpetersäure; die erhaltene Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt und je 10 ccm derselben zur Analyse verwendet. Beim directen Eindampfen und Verglühen hinterliessen die 10 ccm Ferrinitratlösung 0.1422 g resp. 0.1423 g Ferrioxyd, während sich 0.1427 g¹⁾ berechnen. Bei den Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid fügte man Salmiak, hierauf Ammoniak zu den 10 ccm Ferrinitrat hinzu, bis Trübung eintrat, und fällte schliesslich in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit überschüssigem Schwefelammon. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde filtrirt, mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, alsdann das ausgewaschene Sulfid sammt Filter in den gewogenen Tiegel gebracht, mit dem Reagens über-gossen, eingedampft und verglüht.

Es wurde so gefunden:

Angewandte Substanz	Gef. Fe ₂ O ₃ g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 10 ccm der Lösung	0.1431	0.1427	+0.0004
2) 10 ccm der Lösung	0.1430	0.1427	+0.0003
3) 10 ccm der Lösung	0.1427	0.1427	±0.0000
4) 10 ccm der Lösung	0.1427	0.1427	±0.0000
5) 10 ccm der Lösung	0.1421	0.1427	-0.0006

Die Analysen beweisen zur Genüge die Brauchbarkeit der Methode auch für Eisen und lassen eine allgemeinere Anwendbarkeit derselben für solche Metalle, welche als Sulfide gefällt und als Oxyde zur Wägung gebracht werden, erhoffen. Es wäre dies namentlich von Wichtigkeit bei Bestimmungen von Cobalt und Nickel, indem genau und vollständig einwurfsfreie Methoden zur quantitativen Bestimmung der beiden Metalle bis jetzt fehlen.²⁾

Die Untersuchung, welche Hr. von der Linde fortsetzt, soll, ausser auf Cobalt und Nickel, noch auf Mangan, Blei und einige

¹⁾ Da O = 16, ist Fe = 55.9 zu setzen.

²⁾ Die einzige Methode z. B. für Nickel, welche in jeder Hinsicht genaue Resultate liefert, ist die directe Umwandlung des Metalles in Oxyd durch Auflösen des abgewogenen Nickels in reiner, schwefelsäurefreier Salpetersäure, Eindampfen der Nitratlösung und Verglühen des Eindampfungsrückstandes. Da aber sowohl Ni(OH)₂, als auch Ni(OH)₃ in Wasser spurenweise löslich sind, ausserdem beide Niederschläge hartnäckig Alkalisalze zurückhalten und bei der Reduction der glühenden Nickeloxycide im Wasserstoffstrom stets Nickel in geringer Menge verflüchtigt wird, hat diese Methode nur sehr beschränkte Brauchbarkeit; vielleicht könnte sie durch Combination mit einer elektrolytischen Fällung des Nickels aus dessen Salzlösungen zu einer allgemein verwendbaren gemacht werden, was natürlich noch genauerer Untersuchung bedarf.

seltenere Metalle ausgedehnt werden; daran sollen sich weitere Versuche anschliessen, um die Frage zu entscheiden, ob vielleicht das ammoniakalische Quecksilbercyanid in irgend einer Weise zur Aufschliessung natürlich vorkommender Schwefelmetalle und damit zu einer vereinfachten quantitativen Analyse der letzteren sich verwenden lässt.

Bern. Universitätslaboratorium, Januar 1894.

45. P. Friedländer und O. Reinhardt: Ueber Naphtochinonchlorimide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Vor einiger Zeit theilte der eine von uns die Beobachtung mit¹⁾, dass 1.4-Naphtylendiamin in salzsaurer Lösung sich analog gegen Chlorkalk verhält wie 1.4-Phenylendiamin und hierbei in ein Naphtochinondichlordiimid, $C_{10}H_6(NCl)_2$, übergeht, das in seinem Verhalten dem Chinondichlordiimid, $C_6H_4(NCl)_2$, durchaus entspricht.

Ein dem Chlorchinonimid, $C_6H_4O(NCl)$, analoges Derivat der Naphtalinreihe war jedoch bis jetzt noch nicht bekannt, da nach den Angaben von R. Hirsch²⁾ 1.4-Amidonaphtol mit Chlorkalk eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10} \cdot HCl \cdot O_3$ liefert.

Diese Angabe ist jedoch nicht ganz correct; überdies finden sich in Lehrbüchern³⁾ darüber Reactionen angegeben, die nur durch Missverstehen anderer Arbeiten entstanden sein können.

Es scheint deshalb angezeigt, kurz den Sachverhalt durch Mittheilung nachstehender Versuche, bei denen wir durch Hrn. B. Jankelewicz unterstützt wurden, klar zu stellen. Es ergibt sich aus ihnen, dass Naphtochinonchlorimid auf demselben Wege dargestellt werden kann wie Chinonchlorimid, dass es aber in manchen Reactionen von letzterem beträchtlich abweicht, so namentlich in der Unfähigkeit, Farbstoffcondensationen zu geben, zu denen das Benzolderivat in so hervorragendem Maasse befähigt ist.

Weitere Versuche zeigten dann, dass in der Naphtalinreihe, dem β -Naphtochinon entsprechend, auch Orthochlorchinonimide sowohl 1.2 wie 2.1, existenzfähig, wenn auch ziemlich unbeständig sind. End-

1) Diese Berichte 22, 590.

2) Diese Berichte 23, 1910.

3) Z. B. V. v. Richter, Organ. Chem., 6. Aufl., 1891, S. 1000.