

362. L. Vanino und F. Treubert: Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Die allgemein gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mittels phosphoriger Säure bedingt bekanntlich ein Stehenlassen von zwölf Stunden. In diesem verhältnissmässig langen Zeitaufwand liegt ein Nachtheil der sonst einwurfsfreien, eleganten Bestimmung.

Wir hielten es daher nicht für überflüssig, uns mit der Aufgabe zu beschäftigen, eine möglichst rasch ausführbare Methode zu ermitteln, und bedienten uns zu diesem Zwecke der in letzterer Zeit zu quantitativen Bestimmungen häufiger benutzten unterphosphorigen Säure.

Die Angaben, die wir von derselben über diesen Gegenstand in der Literatur finden, sind spärlich. Die ersten Mittheilungen, die ohne Widerspruch geblieben sind und in allen späteren Hand- und Lehrbüchern wiederkehren, stammen von H. Rose. Derselbe schreibt in seinem Handbuch der analytischen Chemie (1851): »In einer Quecksilberchloridlösung, zu welcher man unterphosphorige Säure hinzugefügt hat, wird, wenn man viel von der unterphosphorigen Säure oder den Salzen derselben zugesetzt hat, metallisches Quecksilber gefällt, im entgegengesetzten Falle indessen, bei einem grossen Ueberschusse des Quecksilberchlorids, bildet sich nur Quecksilberchlorür. Dieses fällt langsam und erst nach mehreren Tagen ist die Fällung vollendet. Erwärmung beschleunigt dieselbe.« Ein einfacher, qualitativer Versuch belehrt uns, dass die Rose'schen Angaben mit den thatsächlichen Vorgängen nicht vollkommen übereinstimmen.

Quecksilberchlorid und unterphosphorige Säure bilden in allen Verhältnissen zunächst Calomel, welches je nach den Bedingungen früher oder später in metallisches Quecksilber übergeht. Weitere methodisch angestellte Versuche, die zur genaueren Prüfung der angeführten Rose'schen Sätze ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate. Versetzt man 1 ccm einer 6-procentigen Lösung mit 2 Tropfen käuflicher unterphosphoriger Säure vom spec. Gewicht 1.15, so tritt eine unvollständige Abscheidung von Calomel ein, fügt man dagegen 4 Tropfen des Reagenzes hinzu, so erfolgt in wenigen Minuten eine vollständige Fällung des Chlorides als Chlorür, wie eine Prüfung des Filtrates ergab. Bei grösserem Säurezusatz tritt in sehr kurzer Zeit, insbesondere wenn man denselben rasch hinzufügt, eine Abscheidung von elementarem Quecksilber ein. Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher sich Quecksilberchlorid mit unterphosphoriger Säure in

Calomel überführen lässt, veranlasste uns, die Bedingungen festzustellen, welche eine quantitative Bestimmung ermöglichen. Zu diesem Zwecke versetzten wir eine Sublimatlösung, welche im Liter 6.639 g feste Substanz enthielt, successive unter kreisender Bewegung mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde derselbe filtrirt und im Uebrigen wie bei der Bestimmung mittels phosphoriger Säure verfahren.

Quantitative Belege.

angewandt	gefunden	berechnet	Theorie Hg
10 ccm = 0.6639 Hg Cl ₂ = 0.5770 Hg Cl	0.5779	73.91	73.80 pCt.
10 » = 0.6639 » = 0.5770 »	0.5783	73.96	73.80 »

Die beiliegenden Resultate zeigen befriedigende Zahlen und beweisen, dass eine quantitative Bestimmung möglich ist. Allein bei dieser Art von Ausführung zeigt sich der Uebelstand, dass der Niederschlag besonders bei Gegenwart des geringsten Ueberschusses von unterphosphoriger Säure Quecksilber abscheidet.

Wir haben nun nach zahlreichen Versuchen gefunden, dass diesem vorerwähnten Uebelstande leicht abgeholfen werden kann, wenn man die Reaction bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd vornimmt.

Lässt man nämlich auf eine mit Wasserstoffsperoxyd versetzte Chloridlösung unterphosphorige Säure einwirken, so scheidet sich ebenfalls in kürzester Zeit sämmtliches Quecksilber als Chlorür ab und dieses erweist sich selbst bei einem geringen Ueberschuss der Säure als beständig. Diese Reaction empfiehlt sich daher zur quantitativen Bestimmung besser, als die erstere.

Zur praktischen Ausführung der Methode versetzt man die Quecksilberoxydsalzlösung mit Wasserstoffsperoxyd und lässt in dieselbe vorsichtig unterphosphorige Säure einlaufen. Der sich sofort bildende Niederschlag wird nach dem vollständigen Absitzen auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältigst bis zur neutralen Reaction der ablaufenden Flüssigkeit ausgewaschen und bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Wir theilen im Nachstehenden die Resultate unserer Untersuchungen mit.

10 ccm der gebrauchten Chloridlösung enthielten ebenfalls wie bei den ersteren Untersuchungen 0.6639 g HgCl₂ = 0.577 g HgCl.

angewandt	gefunden	berechnet	Theorie Hg
0.6639 Hg Cl ₂ = 0.577 Hg Cl	0.5775 Hg Cl = 0.6646 Hg Cl ₂	73.87	73.80 pCt.
0.6639 » = 0.577 »	0.5779 » = 0.6650 »	73.93	73.80 •
0.6639 » = 0.577 »	0.5770 » = 0.6640 »	73.80	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5779 » = 0.6650 »	73.93	73.80 »
0.6639 • = 0.577 »	0.5771 » = 0.6641 »	73.82	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5783 » = 0.6655 »	73.98	73.80 »

Eine weitere Lösung enthielt $0.13546 \text{ Hg Cl}_2 = 0.11775 \text{ Hg Cl}$ in 10 ccm.

	angewandt	gefunden	berechnet	Theorie
1)	0.13546 Hg Cl_2	0.13543	73.84 Hg	73.80 pCt.
2)	$0.13546 \cdot$	0.13581	73.99 »	73.80 »

Die Brauchbarkeit der Methode ist durch vorstehende Resultate genügend bewiesen. Der Vortheil derselben liegt in der verhältnissmässig raschen Ausführbarkeit gegenüber den bisher üblichen Bestimmungen mittels phosphoriger Säure. Beachtenswerth ist, dass bei einer Quecksilbernitratlösung ein grösserer Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nöthig ist. Eine Nitratlösung von ungefähr 6 pCt. bedarf für 10 ccm ungefähr 30 ccm Wasserstoffsperoxyd, während eine gleich procentige Chloridlösung nur 10 ccm nöthig hat.

363. L. Vanino: Ueber das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaction zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismuth bei Gegenwart von Edelmetallen.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe im Laufe der vorerwähnten Reaction die Beobachtung gemacht, dass die durch unterphosphorige Säure abgeschiedenen Elemente theilweise wiederum durch Wasserstoffsperoxyd in Lösung gebracht werden können. So lösen sich glatt Kupfer, Arsen, Antimon, Wismuth, während Silber, Gold, Ruthenium, Palladium, Osmium und auch das von Vielen zu den Edelmetallen gerechnete Quecksilber ungelöst zurückbleiben.

Diese Reaction gestattet nun eine Trennung der sogen. Edelmetalle von den übrigen gegen unterphosphorige Säure reactionsfähigen Elementen sowohl in qualitativer wie auch in vielen Fällen in quantitativer Beziehung. Indem ich mir die Anwendung dieser Reaction vorbehalte, möchte ich gleich jetzt auf eine praktische Methode zum Nachweis des Arsens, Antimons und Wismuths bei Gegenwart von Edelmetallen mittels dieser Reaction hin-