

	Pyrrolin	2.4-Dimethyl- pyrrolin	2.5-Dimethyl- pyrrolin	1.2.5-Trimethylpyrrolin		
Siedepunkt . . .	90°	121°	106°	105—120°		
Volumgewicht $d_4^{20}$ .	0.9097	0.8554	0.8369	Fraction 105—110° 0.8138	Fraction 110—115° 0.8131	Fraction 115—120° 0.8206
Brechungsindex $n_D^{20}$	1.4664	1.4493	1.4401	1.4334	1.4365	1.4422
Molekularrefraction M <sub>N</sub> . . . . .	21.02	30.43	30.61	35.48	35.73	35.81
Chloroplatinat . .	Schmp. ca. 182°	Nadelchen, Schmp. 185°	Prismen oder Rhomben, Schmp. 198°	Platten, Schmp. ca. 150°		
Chloraurat . . . .	—	—	6-seitige Prismen, Schmp. 68—69°	Rosetten, Schmp. ca. 115°		
Pikrat . . . . .	Nadeln, Schmp. 156°	Prismen, Schmp. 102—104°	Nadeln, Schmp. 105°	Nadeln, Schmp. unscharf 195—205° unter Zersetzung		
Pikrolonat . . . .	Platten, Schmp. ca. 260° unter Zersetzung	Schmp. 225°	Prismen, Schmp. 130°	Prismen, Schmp. unscharf 180—190° unter Zersetzung		

**518. Robert Cohn: Eine neue Methode zur maass- und gewichts-analytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink.**

(Eingegangen am 15. October 1901.)

**I. Maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers.**

Das Quecksilberrhodanid  $Hg(SCN)_2$  ist ein in Wasser äusserst schwer lösliches Salz, das sich ebenso wie das Quecksilbercyanid durch das Fehlen der elektrolytischen Dissociation auszeichnet und sich stets bildet, wenn Quecksilber- und Rhodan-Ionen zusammentreffen. Die Bildung dieses undissociierten Körpers ermöglicht eine maassanalytische Quecksilberbestimmung analog der Volhard'schen Silbertitration.

Versetzt man die verdünnte wässrige Lösung eines Quecksilbersalzes mit Eisenalaun und fügt nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure geringe Mengen von Rhodanalkali hinzu, so erhält man nicht die rothe Farbe des Eisenrhodanids, vielmehr bleibt die Lösung farb-

10s. Führt man aber mit dem Zusatz von Rhodanalkali fort, so färbt sich die Lösung gelb, dann hellroth, und schliesslich tritt die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids hervor. Die zugeführten Rhodan-Ionen werden nämlich von dem Quecksilber unter Bildung des undissoziierten Quecksilberrhodanids solange gebunden, bis keine Quecksilber-Ionen mehr in Lösung sind, wozu auf 1 Hg 2 SCN erforderlich sind. Wird dieser Grenzwert gerade überschritten, so können jetzt erst freie Rhodan-Ionen in der Lösung bestehen bleiben und auf den Eisenalaun unter Bildung von Eisenrhodanid einwirken.

Dass das Quecksilberrhodanid nicht ausfällt, hat seinen Grund erstens darin, dass es sowohl in Quecksilbersalzen wie in Rhodanalkali leicht löslich ist; dann aber tritt seine Bildung nicht augenblicklich ein, sondern nimmt einige Zeit in Anspruch <sup>1)</sup>. Dieser Umstand begründet es auch, dass der Farbumschlag von farblos in dunkelroth nicht momentan, sondern ganz allmählich erfolgt, sodass er als Indicator der Endreaction nicht dienen kann.

Versetzt man jedoch die Quecksilberlösung mit einem gemessenen Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium und titirt nach Zusatz von Eisenalaun und Salpetersäure mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat zurück, so lässt sich wie bei der Volhard'schen Silbertitration ein vollkommen scharfer Farbumschlag erreichen.

Leider schliesst die Rücktitration mit Silbernitrat die Anwendbarkeit der Methode auf Quecksilberchlorid oder salzsaure Lösungen aus.

Bei der

#### Ausführung der Titration

gibt man vortheilhaft mehr Silbernitrat hinzu, als zur Entfärbung nöthig ist, und titirt diesen Ueberschuss mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium zurück; der Endpunkt der Titration ist erst dann erreicht, wenn der lichtbraune Farbenton beim Durchschütteln der Lösung einige Minuten bestehen bleibt. Ueberhaupt sind bei der Titration genau die Vorschriften einzuhalten, welche die Volhard'sche Silbertitration erfordert.

Sind zur Titration a ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium und b ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat angewandt worden, so sind zur Bindung des Quecksilbers in der titrirten Lösung  $a - b = c$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium verbraucht worden; der Quecksilbergehalt der Lösung beträgt dann zu 0.0 c g Hg, wie sich aus der aufzustellenden Titrationsgleichung ergibt:

$$\frac{\text{Hg}}{2 \text{NH}_4 \cdot \text{SCN}} = \frac{200}{2 \cdot 76} = \frac{x}{c \cdot 7.6}$$

$$x = 0.0 \text{ c.}$$

<sup>1)</sup> Lässt man die Lösung, in der das Verhältniss Hg:SCN = 1:2 ist, einige Zeit stehen, so fällt das Quecksilberrhodanid in krystallisirter Form aus.

Die beschriebene Methode lässt also an Einfachheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig und liefert, wie die folgenden Versuche zeigen, sehr gute Resultate:

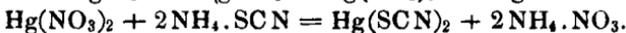
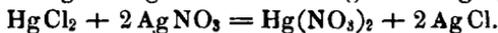
Als Analysenflüssigkeit diene eine Lösung von 0.9210 g Quecksilberoxyd in Salpetersäure, die mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt wurde und, wie eine gewichtsanalytische Bestimmung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff ergab, 0.0426 g Hg in 5 ccm enthielt.

Titrationstabelle.

Angewandte Lösung in ccm	Zugefügte ccm		Differenz = verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ -NH <sub>4</sub> .SCN	Hieraus sich ergebender Hg-Gehalt in g in 5 ccm der Lösung
	$\frac{n}{10}$ -NH <sub>4</sub> .SCN	$\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>		
5	25	20.80	4.20	<b>0.0420</b>
10	25	16.45	8.55	<b>0.0427</b>
10	25	16.50	8.50	<b>0.0425</b>
10	29.25	20.70	8.55	<b>0.0427</b>

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass in der Bildung des undissociirten Quecksilberrhodanids der Grund liegt für die Unmöglichkeit, das Chlor im Quecksilberchlorid mittels der Volhardschen Titration zu bestimmen.

Versetzt man nämlich eine Quecksilberchloridlösung mit einer gemessenen, überschüssigen Menge von  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat, so hat man genau die gleiche Menge von  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonium hinzuzufügen, bis die Eisenrhodanreaction eintritt; d. h. eine Rücktitration des überschüssigen Silbernitrats ist nicht möglich, weil das zugeetzte Rhodanammonium von den in Lösung befindlichen Quecksilber-Ionen zur Bildung des undissociirten Quecksilberrhodanids verbraucht wird. Folgende Gleichungen mögen zur Erklärung des Vorganges dienen:



## II. Maassanalytische Bestimmung des Kupfers und Zinks.

Das Quecksilberrhodanid bildet mit Alkalirhodaniden complexe Verbindungen<sup>1)</sup>, von denen die vom Typus  $\text{R}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  in Wasser leicht löslich sind und die Eigenschaft besitzen, eine Anzahl von Metallen aus ihren Salzlösungen als Quecksilberdoppelrhodanide<sup>2)</sup> in schön krystallinischer Form zu fällen. So erzeugt das Kaliumquecksilberrhodanid  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  in Kobaltsalzlösungen das tiefblau gefärbte Kobaltquecksilberrhodanid, in Kupfersalz- resp. Zinksalz-Lösungen die entsprechenden grün- resp. weiss-gefärbten Verbindungen von der Form  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Hg}(\text{SCN})_4$ .

<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. R. Cohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 280.

<sup>2)</sup> R. Cohn, Inaug.-Dissert., Berlin 1901, S. 29.

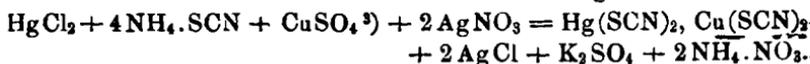
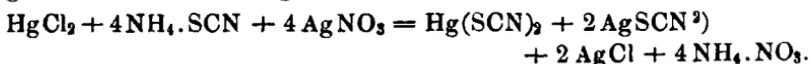
Während die Kobaltverbindung nicht genügende Unlöslichkeit besitzt, um zu einer quantitativen Abscheidung zu dienen, sind das Kupfer- und Zink-Salz in Wasser fast unlöslich und lassen sich daher zu einer quantitativen Bestimmung von Kupfer und Zink verwerthen, die man sowohl gewichtsanalytisch wie volumetrisch ausführen kann.

Das Princip der volumetrischen Methode besteht darin, dass man mittels eines gemessenen Ueberschusses einer titrirten Lösung von Kaliumquecksilberrhodanid das Kupfer resp. Zink ausfällt und die überschüssige Rhodanidlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat nach Volhard zurücktitrirt.

Die Umständlichkeit, erst das Kaliumquecksilberrhodanid darzustellen, umgeht man dadurch, dass man statt seiner als Fällungsmittel eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid und Alkalirhodanid im Molekularverhältniss 1:4 benutzt<sup>1)</sup>; man stellt dieselbe dar durch Lösen von ca. 27 g Quecksilberchlorid und 32 g Ammoniumrhodanid (resp. 40 g Kaliumrhodanid) in 1 L Wasser; im Folgenden soll diese Lösung kurz als Quecksilberlösung bezeichnet werden. Ihr Titer wird gestellt, indem man 5—10 ccm davon mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat nach Volhard titrirt; man setzt auch hier wieder einen Ueberschuss von Silbernitrat hinzu, den man mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium zurücktitrirt; nach einiger Uebung gelingt es leicht, den Endpunkt der Reaction scharf zu erkennen. Der durch mehrfache Titrations schliesslich ermittelte Titer der Lösung kann für längere Zeit als constant angesehen werden.

Man versetzt nun ein bestimmtes Volumen der zu analysirenden Kupfer- resp. Zink-Salzlösung, das man in einen trocknen Kolben hineinpipettirt hat, mit einem gemessenen Ueberschuss jener Quecksilberlösung, schüttelt den entstandenen Niederschlag kräftig durch, filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss und titrirt aliquote Theile des Filtrats mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat nach Volhard.

Die beiden auszuführenden Titrations lassen sich durch die folgenden beiden Gleichungen veranschaulichen:



Die Chlor-Ionen, die in der Quecksilberlösung enthalten sind, können also, da sie in beiden Fällen eine gleiche Menge Silbernitrat

<sup>1)</sup> Ein geringer Ueberschuss von Alkalirhodanid schadet nicht.

<sup>2)</sup> Primär bildet sich wahrscheinlich das bisher noch nicht bekannte Doppelsalz  $\text{Hg}(\text{SCN})_2, 2\text{Ag}.\text{SCN}$ , das sich jedoch unter dem Einfluss des Wassers sofort in seine Componenten spaltet.

<sup>3)</sup> Für Zink ganz entsprechend aufzustellen.

binden, bei der Titration unberücksichtigt bleiben. Beide Gleichungen lassen ferner erkennen, dass, wie schon oben bei der Quecksilbertitration näher ausgeführt wurde, nur die Rhodan-Ionen durch  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat titirt werden, die nicht an das Quecksilber gebunden sind, sodass der Berechnung des Kupfer- resp. Zink-Gehalts die Proportion  $\text{Cu}:\text{SCN} = 1:2$  zu Grunde gelegt werden muss. — Die Richtigkeit der oben angeführten Gleichungen liess sich durch experimentelle Untersuchungen beweisen.

Im Folgenden seien die Resultate der maassanalytischen Bestimmungen zusammengestellt:

**Kupferbestimmung.** Als Fällungsmittel diente eine Quecksilberchlorid-Kaliumrhodanid-Lösung<sup>1)</sup>, von welcher 10 ccm im Mittel<sup>2)</sup> 20.31 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat verbrauchten.

Als Analysenflüssigkeit diente eine Kupfersulfatlösung, die, wie mittels Elektrolyse festgestellt wurde, 0.0599 g Cu in 10 ccm enthielt.

10 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm der titirten Quecksilberlösung versetzt und vom Filtrat je 10 ccm titirt; diese verbrauchten im Mittel 9.14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat. Die gesammte Lösung von 35 ccm würde demnach 31.99 ccm verbrauchen. Da die in ihr enthaltenen 25 ccm Quecksilberlösung aber, für sich allein titirt, 50.78 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat beanspruchen, so entspricht die Differenz  $50.78 - 31.99 = 18.79$  ccm dem vorhandenen Kupfergehalt, indem soviel Rhodan an das Kupfer gebunden wurde, als 18.79 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat entspricht.

Der Kupfergehalt berechnet sich demnach aus der Titrationsgleichung:

$$\frac{\text{Cu}}{2 \text{ AgNO}_3} = \frac{x}{\frac{18.79 \cdot 17}{1000}}$$

$$x = 0.003175 \cdot 18.79 = 0.0597 \text{ g Cu in 10 ccm.}$$

Der Werth 0.003175 ist constant.

**Zinkbestimmung.** Als Fällungsmittel diente eine Quecksilberchlorid-Ammoniumrhodanid-Lösung<sup>3)</sup>, von welcher 5 ccm im Mittel 11.49 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat verbrauchten.

Als Analysenflüssigkeit diente eine Zinksulfatlösung, die, wie gewichtsanalytisch durch Fällen mit Natriumcarbonat festgestellt wurde, 0.0324 g Zn in 5 ccm enthielt.

5 ccm dieser Lösung wurden mit 20 ccm der Quecksilberlösung versetzt und vom Filtrat je 10 ccm titirt; diese verbrauchten im

<sup>1)</sup> s. S. 3505.

<sup>2)</sup> Hierunter ist auch im Folgenden, der Mittelwerth verschiedener Versuchsreihen zu verstehen, deren einzelne Resultate anzugeben belanglos wäre.

<sup>3)</sup> s. S. 3505.

Mittel 14.42 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat. Die gesammten 25 ccm würden demnach 36.05 ccm verbrauchen, während die in ihr enthaltenen 20 ccm Quecksilberlösung allein 45.96 ccm beanspruchen. Die Differenz = 9.91 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat entspricht somit dem vorhandenen Zinkgehalt, der sich dann aus folgender Titrationsgleichung berechnet:

$$\frac{\text{Zn}}{2\text{AgNO}_3} = \frac{x}{\frac{9.91 \cdot 17}{1000}}$$

$$x = 0.00325 \cdot 9.91 = 0.0322 \text{ g Zn in 5 ccm.}$$

Der Werth 0.00325 ist constant.

Bei der Ausführung der Titration ist höchste Genauigkeit erforderlich, da Ablesungsfehler von  $\frac{1}{10}$  ccm schon unbrauchbare Resultate liefern, weil sich der Fehler bei der Rechnung multiplicirt. Es ist daher nöthig, aus mehreren Bestimmungen den Mittelwerth zu wählen und die einzelnen Resultate durch erneutes Zufliessenlassen von  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat und Zurücktitriren mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium sorgfältig zu controlliren. Trotz alledem lässt sich eine vollständige Bestimmung bequem in 10 Minuten ausführen.

### III. Gewichtsanalytische Bestimmung der drei Metalle.

Wie schon erwähnt<sup>1)</sup> lässt sich die quantitative Abscheidung von Kupfer und Zink als Quecksilberdoppelrhodanide direct zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung dieser beiden Metalle verwenden.

Zu diesem Zweck versetzt man die wässrige, angesäuerte<sup>2)</sup> Lösung des zu analysirenden Kupfer- resp. Zink-Salzes unter Umrühren in der Kälte mit einem Ueberschuss der Quecksilberlösung und prüft die über dem schnell zu Boden sinkenden Niederschlag stehende Flüssigkeit mittels einiger Tropfen des Fällungsmittels auf Vollständigkeit der Fällung. Ist dies der Fall, so lässt man den Niederschlag ca. zwei Stunden in der Kälte stehen, filtrirt ihn sodann und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus.

Bei der Kupferbestimmung verascht man das Filter nebst Niederschlag im Porzellantiegel; selbstverständlich geschieht dies wegen der entweichenden Quecksilberdämpfe unter dem Digestorium. Handelt es sich um grössere Mengen von Kupfer, so führt man den Tiegelinhalt durch Reduction im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefel in Kupfersulfür über; kleinere Mengen hingegen oxydirt man

<sup>1)</sup> s. S. 3505.

<sup>2)</sup> Ein Säuregehalt der Lösung beeinträchtigt die Fällung nicht bis auf Salpetersäure, die nur in geringer Menge vorhanden sein darf.

durch Glühen mit reinem Quecksilberoxyd und berechnet das Kupfer in der Annahme, dass man hierbei reines Kupferoxyd erhält<sup>1)</sup>).

Bei der Zinkbestimmung benutzt man das letztere Verfahren mit Vortheil, hat jedoch das Filter vorher zu eliminiren, da etwa durch Reduction entstehendes Zink sonst verflüchtigt werden könnte.

Die Brauchbarkeit der Methode sei durch folgende Resultate bewiesen:

10 ccm einer Kupfersulfatlösung lieferten 0.0750 g CuO, d. h. sie enthalten	0.0599 g Cu.
20 ccm derselben Lösung lieferten 0.1490 g Cu <sub>2</sub> S, d. h. 10 ccm enthalten . . . . .	0.0595 g Cu.
Eine elektrolytische Bestimmung ergab in 10 ccm . . . . .	0.0599 g Cu.
25 ccm einer Zinksulfatlösung lieferten 0.2025 g ZnO, d. h. sie enthalten	0.1625 g Zn.
25 ccm derselben Lösung, mit Natriumcarbonat gefällt und als Zinkoxyd bestimmt, ergaben einen Gehalt von . . . . .	0.1620 g Zn.
Eine Lösung von 0.2486 g reinem Zinksulfat lieferte . . . . .	0.0711 g ZnO;
theoretisch enthält sie . . . . .	0,0702 g ZnO.

Es liegt auf der Hand, dass sich auf entsprechende Weise, nur durch Umkehrung der Methode, eine quantitative Quecksilberbestimmung ausführen lässt.

Zu dem Zweck versetzt man die zu analysirende Quecksilbersalzlösung mit einer wässrigen Lösung von Zinksulfat und Alkalirhodanid im Molekularverhältniss 1 : 4 und behandelt den entstandenen Niederschlag von Zinkquecksilberrhodanid genau so, wie oben bei der Zinkbestimmung angegeben ist. Der Quecksilbergehalt berechnet sich sodann aus dem gefundenen Zinkoxyd; hat man  $a$  g ZnO erhalten, so enthält die Lösung  $\frac{1000 \cdot a}{405}$  g Quecksilber.

Spätere Untersuchungen sollen feststellen, ob die angegebenen Methoden zur Trennung einzelner Metalle, wie z. B. von Zink und Nickel, Zink und Eisen, Quecksilber und Kupfer etc. verwerthbar sind.

Berlin, August 1901.

<sup>1)</sup> Eine quantitative Ueberführung in Kupferoxyd gelingt nicht; denn der Glührückstand ergab nach Oxydation mit Salpetersäure noch eine, wenn auch sehr unbedeutende Schwefelsäurereaction; für die Berechnung des Kupfers ist dies jedoch belanglos.