

Goldjodid in wässrigen Lösungen durch Jodwasserstoffsäure stark verzögert wird. Ganz aufgehalten kann sie jedoch nicht werden, so dass auf diesem Wege eine absolut scharfe Bestimmungsweise für Gold kaum zu erreichen sein wird.

Freiburg i/B., Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abthlg.).

331. Erwin Rupp und Ludwig Krauss: Ueber die maassanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber.

(Eingeg. am 20. Mai 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

J. Volhard hat in seiner klassischen Abhandlung¹⁾ über die Anwendung von Schwefelcyanammonium in der Maassanalyse ermittelt, dass bei Gegenwart von Quecksilber das Silber nicht mit Rhodanammonium titrirbar ist; er konnte für die Bestimmung des Quecksilbers selbst zwar sehr angenäherte, aber nicht absolut constante Resultate erhalten. R. Cohn²⁾ erzielt betreffs der Bestimmung von Quecksilber mit Rhodanammonium vollkommen scharfe Farbenschlüsse und entsprechende Resultate, indem er die Mercurisalzlösung mit einem gemessenen Ueberschuss von $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonium, dann wieder nach Zusatz von Salpetersäure und Eisenalaun mit soviel $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat versetzt, als zur Entfärbung nöthig ist. Diesen Ueberschuss an $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat tritirt er nun mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung zurück.

Wie der Eine von uns schon vor dem Erscheinen der Publikation des Hrn. Cohn festgestellt hat, ist es auch nach der ursprünglichen directen Methode von Volhard möglich, scharfe und constante Resultate zu erhalten, wenn nicht, wie l. c. anempfohlen, die freie Salpetersäure möglichst entfernt, sondern in starkem Ueberschuss beigegeben wird.

Mit dieser Modification war es uns nun auch möglich, in ganz einfacher Weise eine gleichzeitige quantitative Ermittlung von Quecksilber und Silber auszuführen, obschon Quecksilber gerade dasjenige Metall ist, welches die Bestimmung von Silber nach Volhard an und für sich unmöglich macht. Die Ausführung der Titration erhellet aus Folgendem:

Quecksilber-Bestimmung: Als Versuchsflüssigkeit dient eine Lösung von 25.3529 g reinsten Quecksilberoxyds in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, die mit Wasser auf 1000 ccm ergänzt worden war.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 1.

²⁾ Diese Berichte 34, 3502 [1901].

1. 10 ccm dieser Lösung wurden mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt, dazu 1–2 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung, sowie eine zur vollständigen Entfärbung hinreichende Menge, ca. 30 pCt. Salpetersäure, zugesetzt. Sodann wurde mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung in der üblichen Weise bis zur bestehen bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titirt. Hierzu waren in verschiedenen Proben erforderlich 23.40–23.45 ccm Rhodanlösung.

Berechnung: $\text{Hg} = 2\text{NH}_4.\text{SCN}$
 100.15 g Hg = 76.14 g $\text{NH}_4.\text{SCN}$
 0.010015 g Hg = 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung.

Angewandt 0.2535 g HgO. Gefunden 0.2530–0.2536 g HgO = 99.80–100.03 pCt.

2. Die Titration, nach den ursprünglichen Angaben von Volhard in möglichst neutraler und stärker verdünnter Lösung wiederholt, gab einen weniger leicht erkennbaren Umschlag und erforderte an $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung 23.30–23.35 ccm, entsprechend 99.40–99.61 pCt. der angewandten Quecksilberoxyd-Menge.

3. Nach R. Cohn titirt, wurden verbraucht 23.44 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung = 100 pCt.

In praktischer Hinsicht können die Resultate von 1. und 3. wohl als übereinstimmend betrachtet werden.

Die Bestimmung von Quecksilberchlorid mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung ist auch unter diesen Bedingungen nicht möglich, da, wie schon Volhard l. c. anführt, lange, bevor eine dem Quecksilber äquivalente Rhodanmenge zugesetzt ist, eine bleibende Röthung eintritt, welche bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung nur sehr allmählich und nicht entsprechend der Vermehrung des Reagens an Intensität zunimmt. Der Grund hierfür ist einfach in der geringen Dissociation von Sublimat im Gegensatz zu der von Mercurisalzen der Sauerstoffsäuren zu suchen.

Versuche, Sublimatlösungen in der Weise mittelst $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung zu bestimmen, dass mit Natronlauge gefällt, das Oxyd auf dem Asbestfilter durch Auswaschen von Chlorionen befreit und sodann in das Nitrat übergeführt wurde, ergaben in Folge der in verdünnten Lösungen sehr merklichen Löslichkeit von Quecksilberoxyd zu niedrige Werthe.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass ein Versuch, die Quecksilberchlorid-Alkali-Fällung ohne Entfernung des gebildeten Alkalichlorids in Salpetersäure zu lösen und mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung zu titiren, ebenso resultatlos verlief, wie die directe Titration, da sich hierbei auch bei grossem Salpetersäure-Ueberschuss stets das wenig dissociirte Quecksilberchlorid bildet.

Quecksilber und Silber. 10 ccm der mehrfach angewandten Mercurisalzlösung und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung wurden wie oben mit Wasser, Eisenalaun und Salpetersäure versetzt und dann in der üblichen Weise mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung bis zum Erscheinen der charakteristischen Endreaction titrirt, die hier mit derselben Schärfe, wie bei den Einzeltitrationen, eintritt. Die Rhodanlösung erzeugt zunächst keine Fällung, ein Beweis, dass das Quecksilber zuerst in Rhodanid übergeführt wird, welches sich anfangs in noch unverändertem Mercurinitrat auflöst, während das Silber erst in zweiter Linie gefällt wird.

Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung: 33.45 ccm für Silber und Quecksilber (berechnet 33.44 ccm).

10 ccm obiger Mercurinitratlösung und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbrauchten 43.48 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung (berechnet 43.44 ccm).

20 ccm der Mercurinitratlösung und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbrauchten 56.92 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung (berechnet 56.88 ccm).

Nachdem so die Summe beider Componenten ermittelt worden war, wurde in einer Mischung von je 10 ccm der beiden Lösungen das Silber nach Gay-Lussac mit $\frac{1}{10}$ -Natriumchloridlösung titrirt, indem die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatze von Chlornatriumlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt wurde. Es wurden an $\frac{1}{10}$ -Natriumchloridlösung verbraucht 10.01 ccm.

Berechnung: 10.01 ccm $\frac{1}{10}$ -NaCl = 0.10803 g Ag.

0.10803 g Ag = 10.01 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung.

Folglich durch Quecksilber verbraucht 33.45—10.01 ccm = 23.44 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung.

Angewandt 0.2535 g HgO. Gefunden 0.2535 g HgO = 100 pCt.

» 0.1079 g Ag. » 0.1080 g Ag = 100.09 pCt.

Versuche, eine Einzelcomponente auf anderem Wege zur Bestimmung zu bringen, ergaben weniger günstige Resultate; so wurde z. B. versucht, das Quecksilber durch Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Salzzückstandes zu verjagen, um das Silber nach dem Lösen in Salpetersäure nochmals nach Volhard zu bestimmen. Hierzu muss bemerkt werden, dass der Silber-Rückstand nur unvollkommen in Lösung zu bringen ist, da beim Glühen im Porzellantiegel sich leicht Silbersilicate bilden.

Die Cyanid-Methode zur Trennung von Silber und Quecksilber ist zur titrimetrischen Bestimmung unbrauchbar, da Quecksilbercyanid als gleichfalls wenig dissociirtes Quecksilbersalz sich ebensowenig wie das Quecksilberchlorid mit Rhodanlösung umsetzt und auch gegen heisse concentrirte Salpetersäure höchst beständig und dadurch nicht in Nitrat überführbar ist.

Chemisches Universitätslaboratorium (philos. Abt.) Freiburg i. B.