

Hexahydrometanicotin		Octohydrometanicotin	
1. Freie Base: $C_{10}H_{20}N_2$	Bei 248—250° siedendes Oel, in Wasser unlöslich, optisch-inactiv	1. Freie Base: $C_{10}H_{22}N_2$	Bei 258.5—260° siedendes Oel, in Wasser löslich, optisch-inactiv
2. Chlorhydrat: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$	Zerfliesslicher syrupöser Körper, nicht krystallisierbar. löslich in Wasser	2. Chlorhydrat: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$	Krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, löslich in Wasser, Schmp. 202°
3. Platindoppelsalz: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Fällt ölig aus, schwer krystallisierbar, gelbrothe Prismen, unt. starkem Aufblähen schmelzend, Schmp. 225°	3. Platindoppelsalz: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Fällt ölig aus, leicht krystallisierbar, dunkelrothe Blättchen, unter starkem Aufblähen schmelzend, Schmp. 202.5°
4. Gold-doppelsalz: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$	Zähes Oel, zerfliesslich, nicht krystallisierbar	4. Gold-doppelsalz: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$	Fällt ölig aus, leicht krystallisierbar, gelbe Blättchen, Schmp. 142°

Chemisches Institut der Kgl. Kriegsakademie.

591. E. Rupp: Ueber die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 25. October 1906.)

Im Verein mit L. Krauss¹⁾ war ehemals über die einfachste Titrationsweise von Mercuri-Ionen mit Rhodanammonium nach Volhard berichtet worden. Die Methode ist nur brauchbar für die stark dissociirten Quecksilbersalze der Sauerstoffsäuren, sie versagt bei den praktisch zum Theil wichtigeren Mercurihalogeniden und bei Gegenwart geringster Mengen von Chlor-Ionen.

Es konnte nun eine weitere, ähnlich einfache Methode gefunden werden, welche auch die schwach dissociirten Halogenide nebst dem Cyanid umfasst, sodass die Volumetrie des Quecksilbers Wesentliches jetzt kaum mehr zu wünschen übrig lassen dürfte.

Das Princip ist Folgendes: Das Quecksilber wird aus alkalischer Lösung durch Formaldehyd metallisch niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zu Quecksilberjodid umgesetzt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurückgemessen. Zur Ueberführung der jeweils vorliegenden Quecksilberverbindung in alkalische Lösung versetzt man dieselbe mit Jodkalium und Alkali. Das resultirende

¹⁾ Diese Berichte 35, 2015 [1902].

Quecksilberjodid-jodkalium wird durch Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich reducirt. Da Formaldehyd durch alkalifreie Jodlösung nicht angegriffen wird, so kann die nachträgliche Jodirung direct im gesäuerten Reductionsgemische vorgenommen werden. Nach einer ersten Mittheilung¹⁾, das Quecksilberchlorid betreffend, war die Reduction des Quecksilbers nach vorheriger Fällung als Oxyd vorgenommen worden. Hierbei bedarf es jedoch einer ca. $\frac{1}{4}$ -stündigen Erhitzungsdauer und der Abwesenheit von Nitrat-Ionen, die bei der Heissbehandlung in Mitleidenschaft gezogen werden. Die Ausführung gestaltet sich nunmehr folgendermaassen:

Ein geeignetes Volum der Mercurisalzlösung (ca. 0.2 g in 25–50 ccm) wird mit 1–2 g Jodkalium versetzt, sodass der anfänglich entstehende Niederschlag von Quecksilberjodid wieder in Lösung geht. Alsdann wird mit Natronlauge oder Kalilauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken eine Mischung aus 2–3 ccm reiner 40-procentiger Formaldehydlösung und 10 ccm Wasser zugesetzt. Nach 30–60 Sekunden säuert man mit Essigsäure bis zum deutlichen Geruch an und fügt ein überschüssiges Volum von $\frac{n}{10}$ -Jodlösung (25 ccm) zu. Das feinst vertheilte Quecksilber verschwindet zumeist sehr rasch, event. befördert man den Lösungsprocess durch kräftiges Schütteln. Nachdem man sich überzeugt hat, dass am Gefässboden keinerlei Quecksilberspuren mehr wahrnehmbar sind, wird der Jodüberschuss durch $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat mit oder ohne Anwendung von Stärkelösung als Indicator zurückeritirt.

Berechnung: $1 \text{ Hg} + 2 \text{ J} + 2 \text{ KJ} = \text{K}_2\text{HgJ}_4$.

200.4 g Hg = 2 J; 0.01002 g Hg = 1 ccm $\frac{n}{10}$ -J.

Controllversuche: 0.2 g HgCl_2 in 50 ccm Wasser + 1 g KJ + 10 ccm *n*-Lauge + 2 ccm Formol + 10 ccm Eisessig + 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod. Verbrauch an letzterem 14.72–14.76 ccm, im Mittel 14.74 ccm.

Angewandt 0.2 g HgCl_2 = 100 pCt; gefunden 0.19973 g HgCl_2 = 99.86 pCt.

10 ccm einer 2-procentigen, salpetersauren Mercurinitratlösung + 30 ccm Wasser + 2 g KJ + 25 ccm *n*-Lauge + 2 ccm Formol + 15 ccm Eisessig + 25 ccm $\frac{n}{10}$ -J. Jodverbrauch 14.32, 14.30, 14.31 ccm; im Mittel 14.31 ccm $\frac{n}{10}$. Nach der Rhodanmethode erforderten 10 ccm derselben Lösung 14.30 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung.

Gefunden nach der Rhodanmethode 0.1430 g Hg = 100 pCt.

• » » Jodmethode 0.1431 » » = 100.09 »

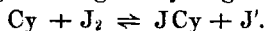
An Einzelheiten wäre noch anzufügen, dass eine Säuerung der Reductionsgemische mit Mineralsäure an Stelle von Essigsäure nicht angezeigt ist, da hierbei Unterwerthe von einigen Procenten auftreten können.

¹⁾ Archiv der Pharm. 243, 300.

Bei der Bestimmung von Mercurinitratlösungen nach der Jodmethode mag es vorkommen, dass bei entsprechendem Gehalte an freier Salpetersäure nach dem Jodkaliumzusatz sich etwas freies Jod abspaltet. Da dieses bei der nachfolgenden Alkalisierung in Jodid und Hypojodit übergeführt und letzteres durch den Formaldehyd gleichfalls zu Jodid reducirt wird, so braucht hierauf nicht besonders geachtet zu werden.

Der Bestimmung von Mercurverbindungen hat eine Ueberführung in die Mercuriform voranzugehen. Bei den Halogeniden wird man sich hierzu des Broms bedienen. Für Mercurio-Nitrat und -Sulfat erwies es sich als zweckdienlich und am einfachsten, die betr. Lösung mit der entsprechenden Säure anzusäuern und hierauf mit Permanganatlösung (1 = 20) bis zu bestehenbleibender Röthung zu versetzen. Spuren überschüssigen Permanganats werden hernach durch das Jodid bezw. den Formaldehyd unschädlich gemacht. Dasselbe Oxydationsverfahren empfiehlt sich auch zur Entfernung etwa vorhandener salpetriger Säure und zur Vorbereitung von Mercurosalzen zur Titration nach der Rhodanmethode. Ein etwaiger Ueberschuss von Permanganat wird hierbei am besten mit etwas Ferrosulfatpulver weggenommen. Nicht empfehlenswerth hierfür ist Oxalsäure, wovon ein Ueberschuss Veranlassung zur Bildung unlöslichen Mercurioxalates geben kann.

Bei Bestimmung des Quecksilbers in Mercuricyanidlösungen säuert man nach der Reduction in alkalischer Lösung die essigsäure Jodlösung nach dem Verschwinden des metallischen Quecksilbers noch mit etwas Schwefelsäure an, ehe mit Thiosulfat titirt wird. Es empfiehlt sich dies insofern, als im Momente der Einwirkung von Jod auf die cyanionenhaltige Lösung Jodcyan gebildet wird:



Man erkennt dies an der ungewöhnlich starken Aufhellung der Jodlösung. Das Jodcyan wird durch Wasserstoff-Ionen im Sinne der umgekehrten Gleichung wieder zerlegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges ist jedoch in essigsaurer Lösung der niedrigen Concentration der Wasserstoff-Ionen entsprechend eine verhältnissmässig geringe, in mineralsaurer Lösung hingegen eine sehr grosse.

Es wurde im Verein mit Hrn. Dr. Horn obiges Titrationsprincip noch auf einige andere Metalle ausgedehnt. Ferner wird versucht werden, dasselbe der volumetrischen Zuckerbestimmung mit Knapp'scher und Sachsse'scher Lösung nutzbar zu machen.

Pharmaceut.-chemisch. Institut Marburg.