

285. Hugo Bauer: Zur Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. Juni 1921.)

Das Bedürfnis nach einer rasch und zuverlässig ausführbaren Methode für die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen führte zur Ausarbeitung des vorliegenden Verfahrens, das sowohl eine rasche und gründliche Zerstörung der organischen Substanz wie auch eine bequeme und genaue titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers gestattet.

Die Titrationsverfahren, die Rupp¹⁾ für die Bestimmung des Quecksilbers ausgearbeitet hat, konnten die gestellten Forderungen nicht erfüllen. Die von Rupp angewandte Zerstörung der Substanz nach Kjeldahl durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure führt langsam, oft gar nicht zum Ziele. Von den drei titrimetrischen Bestimmungsmethoden, die Rupp ausgearbeitet hat, ist die erste, die Titration mit Rhodanammonium, nur bei Abwesenheit von Halogen ausführbar. Die zweite Methode beruht auf der Ausfällung metallischen Quecksilbers durch Formaldehyd in alkalischer Lösung, Oxydation des metallischen Niederschlags mit Jod bei Gegenwart von Jodkalium zu Quecksilberjodid-Jodkalium, $\text{HgJ}_2, 2\text{KJ}$, und Rücktitration unverbrauchten Jods. Diese Methode ist umständlich auszuführen und bei der großen Zahl der Operationen mit Fehlerquellen behaftet. Nach der dritten Methode Rupp's wird das in Lösung befindliche Quecksilbersalz durch Zusatz von Cyankalium in undissoziiertes Quecksilbercyanid übergeführt und das unverbrauchte Cyankalium alkalimetrisch zurückgemessen. Leider bot bei dieser einfachen Methode die Bestimmung des Neutralitätspunktes vor und nach der Titration solche Schwierigkeiten, daß nur recht ungenaue Resultate erhalten werden konnten.

Ein für die Aufschließung organischer Quecksilberverbindungen sehr geeignetes Verfahren ist vor kurzem von Wöber²⁾ beschrieben worden. Die Zerstörung der organischen Substanz wird hier durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd vorgenommen, während etwa übergehende flüchtige Quecksilberverbindungen in einer kleinen Vorlage aufgefangen werden.

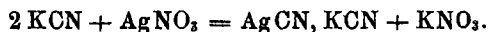
Die nach Zerstörung der organischen Quecksilberverbindung mit Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd resultierende Lösung enthält noch Carosche Säure, die bei der Titration störend wirkt. Wöber

¹⁾ Ch. Z. 32, 1077 [1908].

²⁾ Z. Ang. 33, 63 [1920].

gibt an, zur Zerstörung der Sulfomonopersäure die Lösung mit Natronlauge zu neutralisieren und kurze Zeit zu kochen. Die hierbei kaum zu vermeidende Abscheidung von basischem Quecksilbersalz macht dieses Verfahren nicht empfehlenswert.

Durch Anwendung von Ammoniak anstatt Natronlauge erreicht man nach kurzem Kochen eine ausreichende Zerstörung der Sulfomonopersäure, ohne daß ein störender Niederschlag sich bildet. Zur Titration des Quecksilbersalzes benutzt Wöber die oben angeführte zweite Methode von Rupp (Reduktion des Quecksilbers mit Formaldehyd in alkalischer Lösung und darauf folgende Oxydation mit Jod). Ändert man die so bequeme Titration des Quecksilbers mit Cyankalium (dritte Methode von Rupp) dahin ab, daß man zur Rücktitration des Cyankaliums Silbernitrat verwendet (Methode von Liebig), so läßt sich die Genauigkeit erheblich steigern. Das im Überschuß zugesetzte Cyankalium wird in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Jodkalium als Indicator¹⁾ zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Sobald alles Cyankalium durch Silbernitrat in das lösliche Silberkalium-Cyanid übergeführt ist, erzeugt der geringste Überschuß an Silbernitrat eine Trübung von Jodsilber.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen: Ein weithalsiges Jenaer Glaskölbchen, in das 0.2–0.3 g Substanz eingewogen sind, wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen eine Bohrung einen kleinen Tropftrichter aufnimmt, während die andere Bohrung zum Anschluß einer Peligot-Röhre mittels eines doppelt gebogenen Glasrohres dient. Die Größe der Peligot-Röhre, die als Vorlage zum Auffangen flüssiger Quecksilberverbindungen dient, ist so gewählt, daß durch Eingießen von 5 ccm Wasser ein genügender Abschluß erzielt wird. Durch den Tropftrichter gibt man 10 ccm konz. Schwefelsäure in das Kölbchen. Liegt die Substanz in wäßriger Lösung vor, so wendet man zweckmäßig rauchende Schwefelsäure an. Nun läßt man durch den Tropftrichter langsam 3–5 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd unter fortwährendem Umschwenken zutropfen und unterstützt die dabei auftretende Erwärmung durch Erhitzen mit einer kleinen Bunsen-Flamme. Man fährt mit dem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds und dem Erhitzen abwechselnd so lange fort, bis eine wasserhelle Lösung entstanden ist, was gewöhnlich in einigen Minuten erreicht wird. Nun spült man den Kolbeninhalt und den Inhalt der Peligot-Röhre mit wenig Wasser in ein kleines Becherglas, setzt konz. Ammoniaklösung (etwa 20–25 ccm) bis zur deutlich ammoniakalischen Reaktion zu und erhitzt in bedecktem Becherglas 3 Min. zum Sieden.

¹⁾ Denigès, A. ch. [7] 6, 384.

Die abgekühlte Lösung wird mit 10 ccm einer etwa $\frac{1}{5}$ -n. Cyankalium-Lösung versetzt. Man fügt 5 Tropfen einer 10-proz. Jodkalium-Lösung zu und titriert den Überschuß des Cyankaliums mit einer $\frac{1}{30}$ -n. Silbernitrat-Lösung zurück. Das Auftreten einer Trübung von Jodsilber zeigt das Ende der Titration an.

Der Titer der Cyankalium-Lösung muß jeden Tag von neuem festgestellt werden, da er langsam abnimmt. Man pipettiert zu diesem Zweck 10 ccm der Cyankalium-Lösung ab, verdünnt mit etwa 30 ccm Wasser, setzt einige Tropfen Ammoniak und 5 Tropfen 10-proz. Jodkalium-Lösung zu und titriert wie oben angegeben mit $\frac{1}{30}$ -n. Silbernitrat-Lösung. Bezeichnet man die bei dieser Einstellung verbrauchte Anzahl von ccm mit a, die bei der Rücktitration verbrauchte mit b, so gibt die Differenz $a - b$ die Anzahl der für die Titration des Quecksilbers verbrauchten ccm $\frac{1}{30}$ -n. Silbernitrat-Lösung an.

1 ccm der $\frac{1}{30}$ -n. Silbernitrat-Lösung entspricht 0.01 g Quecksilber.

Beleganalysen:

Quecksilberdiphenyl: 0.2470 g Sbst.: 13.95 ccm $\frac{1}{30}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Hg}$. Ber. Hg 56.50. Gef. Hg 56.48.

Quecksilberbenzoat: 0.2476 g Sbst.: 22.4 ccm $\frac{1}{30}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Hg}$. Ber. Hg 45.25. Gef. Hg 45.23.

Quecksilberbismitrophenol (D. R. P. 272 289): 0.2543 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{30}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. Hg 42.02. Gef. Hg 42.08.

236. Julius v. Braun und Otto Braunsdorf: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung.

(II. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Juli 1921.)

Bei der Untersuchung einer Reihe von Derivaten des Tropan-Ringes, welche die physiologisch wichtigen strukturellen Elemente des Tropa-Cocains (tertiärer basischer Stickstoff und benzoilyliertes Hydroxyl) oder Cocains (tertiärer basischer Stickstoff, benzoilyliertes Hydroxyl und esterifiziertes Carboxyl) enthalten, wurde von dem einen von uns in Gemeinschaft mit E. Müller²⁾ und K. Räth³⁾ die sehr bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß die anästhesierende Wirkung dieser Stoffe ganz allgemein eine Steigerung erfährt, wenn in dem Tropan-Ring eine Doppelbindung erzeugt wird. Nachdem wir schon früher³⁾ darauf aufmerksam gemacht hatten, daß wenigstens der

¹⁾ I. Mitteilung: B. 51, 79 [1918].

²⁾ B. 50, 235 [1917].

³⁾ B. 53, 601 [1920].