

# Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers im Knallquecksilber

von

**M. S. Losanitsch.**

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Universität zu Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1914.)

Als ich mich im vergangenen Kriegsjahre im Kriegsarsenal zu Kraguevatz mit der Untersuchung von Knallquecksilber befaßte, worüber ich an anderer Stelle berichten werde, war ich genötigt, dasselbe öfter vollständig zu analysieren. Über die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers im Knallquecksilber liegen bisher nur Angaben von Solonina<sup>1</sup> vor, mit der Bemerkung, daß man sich ganz genau an die von ihm gegebenen Bedingungen halten muß, da man sonst ganz falsche Resultate bekommen kann. Solonina versetzt etwa 1 g Knallquecksilber mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser, dann mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt 1 Stunde, behandelt diese Mischung mit 10 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure und erwärmt noch 24 Stunden, bis zum völligen Vertreiben der Salpetersäure. Der Rückstand wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einer verkupferten Platinschale mit 0·5 bis 1 Ampere bei einer Spannung von 3 bis 3·5 Volt elektrolysiert; Versuchsdauer 20 Stunden.

Wie ersichtlich ist die Methode ziemlich umständlich und zeitraubend.

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, 5, 71.

Ausgehend von der naheliegenden Vermutung, daß die schwache Knallsäure oder ihre Umwandlungsprodukte kaum den Gang der Elektrolyse beeinträchtigen, wurde das Knallquecksilber mit soviel Salpetersäure behandelt, so daß nach seiner Zersetzung ungefähr noch soviel an freier Säure übrig bleibt, als erforderlich ist, um die Elektrolyse unter schon bewährten Verhältnissen auszuführen.

0·4 bis 0·5 g auf 75 bis 80° getrockneten Knallquecksilbers werden vorsichtig in ein angefeuchtetes Glas von 150  $cm^3$  eingetragen, mit 2·5 bis 3·5  $cm^3$  Salpetersäure (1·40) versetzt und im bedeckten Glase allmählich erwärmt, ohne zu erlauben, daß die Reaktion zu heftig wird. Unter Entwicklung dicker Dämpfe der Stickoxyde erfolgt die Auflösung binnen 10 Minuten; die Lösung wird zum gelinden Sieden erwärmt bis zum Verschwinden der roten Dämpfe und Auflösen der an den Wänden vorhandenen Partikelchen.

Bei Anwendung verdünnter Säure bleiben fast immer einige ungelöste Krystalle und die Resultate fallen zu niedrig aus.

Die Lösung wird mit Wasser auf 120  $cm^3$  verdünnt und mit einer Drahtnetzelektrode nach A. Fischer in der Kälte elektrolysiert. Im Anfange fließen 0·4 Ampere bei einer Spannung von 1·9 bis 2·0 Volt; nach etwa einer Viertelstunde steigt die Spannung auf 2·6 Volt an, die Stromstärke sinkt auf etwa 0·25 Ampere, ohne sich weiter zu ändern, und die vollständige Abscheidung des Metalls ist nach sechs Stunden beendet. Die ohne Stromunterbrechung mit Wasser gewaschene Kathode wird mit absolutem Alkohol behandelt, über geschmolzenem Kaliumhydroxyd in einer Quecksilberatmosphäre getrocknet und gewogen.

Man kann die Elektrolyse mit einem Strom von 0·12 bis 0·15 Ampere sich selbst über Nacht überlassen, nachdem, wie angegeben, die größte Menge des Metalles in 15 bis 30 Minuten niedergeschlagen worden ist. Längeres Elektrolysieren, insbesondere mit stärkeren Strömen oder auf höherer Temperatur, gibt niedrigere Werte.

Statt des theoretischen Wertes 70·42 wurden für verschiedene Präparate durch die Elektrolyse folgende Resultate gewonnen:

	1.	2.	3.
Best. als HgS...	70·42	70·47	—
Elektrolytisch...	70·39 70·43	70·37 70·38	70·42 70·37
	Mittelwert 70·39.		

Nach der beschriebenen Arbeitsweise lassen sich also recht günstige Resultate in viel kürzerer Zeit erzielen, als durch die Anwendung der von Solonina angegebenen Methode. Noch bequemer gestaltet sich die Bestimmung unter Zuhilfenahme der elektroanalytischen Schnellmethode, da die obige Lösung für dieselbe ohne weiters geeignet ist. Die Schnellfällung des Quecksilbers wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Volumen	125 $cm^3$ ,
Elektrodenform	Fischer's Netzelektrode,
Klemmenspannung	3·6 bis 4·0 Volt,
Stromstärke	4·2 Ampere,
Temperatur	begonnen kalt, zum Schluß 40°.
Tourenzahl	zirka 800,
Dauer	25 Minuten.

Zwei Versuche ergaben folgende Werte:

70·41                      70·39.

---