

sentlichen darin, daß die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird reines Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der Kapelle einziehet, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkalten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke oft hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr ausführlich und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie, bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen, nicht angewandt wird, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht.

XXV. Quecksilber.

Bestimmung des Quecksilbers und der Oxyde desselben. — Das Quecksilber bestimmt man am besten bei quantitativen Analysen, wenn man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel paßt am besten Zinnchlorür. Man kann zum Reduciren des Quecksilbers auch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durch's Zerfließen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in größeren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben hierzu gewöhnlich.

Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul, oder als Chlor- oder Bromver-

bindung enthalten ist. In der Auflösung können auch freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren zugegen sein, nur darf sie keine Salpetersäure enthalten; befindet diese sich darin, so hat man noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Es ist indessen nicht einmal nöthig, dafs die zu analysierende quecksilberhaltige Substanz auflöslich im Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure ist; aus den unlöslichen Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen, so wie aus den unlöslichen Chlorquecksilberverbindungen, nicht aber, wie sich von selbst versteht, aus den Schwefelverbindungen des Quecksilbers, kann durch Zinnchlorür das Quecksilber ebenfalls vollkommen regulinisch dargestellt werden.

Die Methoden, nach welchen man dabei verfährt, sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dafs sie dadurch vollkommen klar geworden ist; ist dies nicht der Fall, so mufs sie filtrirt worden sein. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läfst Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkugeln besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu grofsen Kugeln.

Nach dem vollständigen Erkalten giefst man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte

Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den grössten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist.

Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu grössern Kugeln vereinigen, so gießt man die Flüssigkeit von ihm ab, und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich grössere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dafs Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man muß diese dann durch Schwenken der Flüssigkeit zu benetzen suchen, wodurch sie zu Boden fallen. Die vom reducirten Quecksilber abgossenen Flüssigkeiten, so wie das Waschwasser, müssen in ein Glas gegossen werden. Oft senken sich aus ihnen Spuren von reducirtem Quecksilber, die in der Flüssigkeit suspendirt geblieben sind; diese werden dann noch sorgfältig zu der Hauptmasse des Quecksilbers hinzugefügt.

Wenn die Gefäße, in welchen die Reduction des Quecksilbers mittelst Zinnchlorür geschieht, nicht ganz rein, sondern auf der innern Seite einen höchst geringen, unscheinbaren Ueberzug von Fett haben, so erhält man bei der Reduction nicht metallisch aussehende Quecksilberkügelchen. Da dies bei Glasgefäßen in den Laboratorien häufig statt finden kann, so ist es gut, dieselben mittelst einiger Tropfen Kalilösung von allem Fett zu reinigen.

Ist Quecksilber in einer verdünnten Auflösung enthalten, so macht man diese mit Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt dann eine, durch Chlorwasserstoffsäure klar gemachte, Auflösung von Zinnchlorür hinzu; darauf kocht man das Ganze wenige Minuten. In diesem Falle

geht das reducirte Quecksilber selten zu großen Kugeln zusammen, und bildet nur einen schwarzen Niederschlag. Man trennt die klare Flüssigkeit vom Quecksilber, übergießt dies mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt es damit; es bilden sich dann gewöhnlich sogleich große Quecksilberkugeln.

Man muß den schwarzen Niederschlag nicht über 24 Stunden stehen lassen, denn später erhält man durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine große Quecksilberkugeln. Eine kleine Quantität vom gebildeten Zinnoxyd, das mit dem Quecksilber zugleich niederschlägt, bewirkt es vorzüglich, daß in einer verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich große Kugeln entstehen; es wird diese zwar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, daß man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, muß das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf gießt man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist.

Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören; befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so erhält man, selbst bei großer Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermit-

telst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfließen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauch des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter große Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaas derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure. Auch aus diesem Grunde würde die Anwendung der phosphorichten Säure der des Zinnchlorürs vorzuziehen sein, wenn man sich diese Säure nur eben so leicht wie das Zinnchlorür in großen Quantitäten verschaffen könnte.

Durch Reduction auf nassem Wege bestimmt man die Menge des Quecksilbers in einer zu untersuchenden Substanz am besten und genauesten. Andere Methoden erfüllen nur sehr unvollkommen diesen Zweck. Das Oxyd kann z. B. aus Auflösungen durch Alkalien nicht ganz vollständig gefällt werden.

Man bestimmt oft die Menge des Quecksilbers in einer Substanz, indem man es von den andern Bestandtheilen abdestillirt. Diese Methode erfordert indessen sehr viele Vorsicht, und giebt selbst bei der größten Behutsamkeit nicht so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege vermittelt Zinnchlorür. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, und dann, wenn das Quecksilber darin als Oxyd, oder als Sauerstoffsalz oder Schwefelmetall enthalten ist, mit kohlensaurem Kali oder mit reinem Kalke gemengt. Das Kali greift zu sehr das Glas an, weshalb Kalk vorzuziehen ist; am besten ist es

aber, Kalk und Kali gemeinschaftlich anzuwenden, wobei indessen berücksichtigt werden muß, ob noch andere Bestandtheile im Rückstande quantitativ bestimmt werden sollen. Man zieht darauf den Hals der Retorte zu einer feinen Röhre aus, die indessen nicht zu dünn sein darf; darauf leitet man ihn in eine kleine Vorlage, die so viel Wasser enthält, daß die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. Würde man den Retortenhals etwas unter Wasser bringen, so könnte dies leicht in die Retorte steigen, wenn die Hitze beim Destilliren auch nur auf einen Augenblick gemildert würde. Ist die Retorte sehr klein, so kann die Destillation über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; besser ist es indessen, einen kleinen Ofen anzuwenden, doch muß man dann Sorge tragen, keine starke Hitze zu geben, bei welcher das Glas weich wird oder gar schmilzt.

Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden der Vorlage unter dem Wasser. Hat man während der Operation die Vorlage auch noch von Außen kalt erhalten, so braucht man nicht zu befürchten, daß eine wägbare Menge Quecksilber als Dampf verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei der Kugel ab, und spült die Quecksilberkügelchen, die noch im Retortenhalse sitzen, mit Wasser in die Vorlage. Das Quecksilber wird darauf an der Luft getrocknet und gewogen.

War die Quecksilberverbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür, so ereignet es sich fast immer, daß durch die Hitze ein Theil davon verflüchtigt wird, ehe noch die alkalische Substanz die Zersetzung bewirken konnte, besonders wenn sie nur unvollkommen damit gemengt ist. In diesen Fällen ist es gut, die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie mit dem Alkali gemengt ist, mit Wasser stark zu befeuchten und etwas stehen zu lassen. Es entsteht dadurch

eine Zersetzung, und Quecksilberoxyd scheidet sich aus; dieses wird schon durch die Hitze allein in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. — Man braucht dies nicht zu befürchten, wenn das Quecksilber als Oxyd oder als Schwefelmetall in der Substanz enthalten ist.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, daß man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur, beim Zutritt der Luft, verändert, so muß das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch bloß das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber entweder unmittelbar durch Zinnchlorür, oder man behandelt die Flüssigkeit, wenn zu viel Salpetersäure vorhanden ist, zuerst mit Schwefelwasserstoffgas.

Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so muß das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten Fällen dadurch, daß man die trockne Substanz oder die Auflösung derselben mit Salpetersäure heiß digerirt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyd werden die Quecksilberoxyde am besten auf folgende Weise getrennt: Man

fällt aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber. War das Quecksilber als Oxydul vorhanden, so ist es gut, dieses vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in Oxyd zu verwandeln. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüßt, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume, zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge des Schwefelkupfers, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden.

Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird.

Man entwickelt nun Chlor, und leitet dies über die Schwefelmetalle; es wird hierzu ganz derselbe Apparat angewandt, der S. 97. abgebildet und beschrieben ist, doch muß man in die Flasche *a*, statt des Chlornatriums, ein Gemenge von Chlornatrium und Braunstein legen, aus welchem Chlorgas entwickelt wird, wenn man nach und nach durch den Trichter *b* concentrirte Schwefelsäure, die mit ungefähr einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, in die Flasche gießt. Durch das Chlorcalcium der Röhre *d* wird das Chlorgas vollständig von aller Feuchtigkeit befreit.

Wenn der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr

mässig. Es entwickelt sich zuerst Chlorschwefel, der in die Flasche herabfließt und durch's Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet. Die Metalle verbinden sich ebenfalls mit dem Chlor, und das flüchtige Quecksilberchlorid kann vollständig durch bloße Erwärmung vom Chlorkupfer getrennt werden. Es setzen sich nicht weit von dem rechten Winkel der Glasröhre spiefsige Krystalle an, die aus Quecksilberchlorid bestehen, und eine Glasröhre von sehr geringem Durchmesser bald verstopfen würden; man sucht sie durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter von der Kugel *e* abzutreiben, und hört, wenn sich keine neue Krystalle mehr sublimiren, mit der Erwärmung der Glaskugel *e* auf.

Nach dem völligen Erkalten derselben schneidet man mit einer Feile den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden; diese spült man dann mit Wasser in die Flasche, und löst sie in der darin befindlichen Flüssigkeit auf. Darauf verschließt man die Flasche mit dem Glasstöpsel und stellt sie an einen mässig erwärmten Ort; nach dem Erkalten wird der ungelöste Schwefel von der Flüssigkeit abfiltrirt. Wenn man sehr lange das Chlorgas entwickelt hat, ist manchmal aller Schwefel aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt worden. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird, wenn sie nach freiem Chlor riecht, so lange beim Zutritt der Luft erwärmt, bis sie geruchlos ist; darauf fällt man aus ihr das Quecksilber durch eine Auflösung von Zinnchlorür.

In der Kugel *e* ist nur das Chlorkupfer enthalten; man kann aus dem Gewichte desselben nicht den Gehalt an Kupfer berechnen, weil es eine Mischung von Kupferchlorid und Kupferchlorür nach unbestimmten Verhältnissen ist. Je größer die Hitze beim Erwärmen der Kugel gewesen ist, desto größer ist die Menge des Kupferchlorürs. Man taucht die Glasröhre mit der Kugel *e* in Wasser, zu welchem Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden

ist; es scheidet sich dann zuerst Kupferchlorür ab, doch wird es beim Zutritt der Luft und bei der Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure bald in Kupferchlorid verwandelt und aufgelöst, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Zu dieser Auflösung setzt man nun eine Auflösung von reinem Kali, wodurch beim Erwärmen das Kupferoxyd vollständig gefällt wird.

Auf diese Weise erfährt man den Gehalt an Quecksilber und an Kupfer in der Menge der Schwefelmetalle, die zum Versuche angewandt worden ist; man berechnet danach die Menge beider Metalle in der ganzen Quantität der Schwefelmetalle, die auf einem gewogenen Filtrum gesammelt wurde.

Auf eine einfachere Weise kann man in Auflösungen Kupferoxyd von Quecksilberoxyden auf die Weise trennen, daß man beide als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas fällt, diese an einem mäßig erwärmten Ort trocknet, und nun in einer Retorte das Schwefelquecksilber und einen Theil Schwefel vom Schwefelkupfer durch Glühen verjagt, wobei Schwefelkupfer im Minimum von Schwefel zurückbleibt, das, wenn es so viel wie möglich beim Ausschluß der Luft erkaltet ist, gewogen und aus ihm die Menge von Kupfer berechnet wird. Die Menge des Schwefelquecksilbers ist in diesem Falle aber schwer zu bestimmen, weshalb die andere Methode, obgleich sie weniger einfach ist, doch vorgezogen werden muß.

Sind die Oxyde im trocknen Zustande vorhanden, und nicht noch mit andern Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mischung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Bleioxyd. — Auf dieselbe Weise, wie das Kupferoxyd, kann

auch das Bleioxyd von den Quecksilberoxyden getrennt werden; es ist diese Methode unstreitig der vorzuziehen, nach welcher das Bleioxyd durch Schwefelsäure von den Quecksilberoxyden geschieden wird. Hat man die Oxyde dieser beiden Metalle aus der verdünnten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so braucht man den erhaltenen Niederschlag nicht im luftleeren Raume zu trocknen; es kann dies beim Zutritt der Luft geschehen, weil Schwefelblei und Schwefelquecksilber sich nicht an der Luft oxydiren, was beim Schwefelkupfer der Fall ist. Bei der Zersetzung des Schwefelbleies und Schwefelquecksilbers durch Chlor muß man darauf sehen, daß die Kugel *e* nur sehr gelinde erwärmt wird, weil durch zu starke Hitze etwas Chlorblei mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt werden könnte.

Man kann schon aus dem Gewichte des gebildeten Chlorbleies die Menge des Bleioxyds in der untersuchten Verbindung bestimmen, was beim Chlorkupfer nicht angeht. Es wird der Theil der Glasröhre abgeschnitten, in welchem sich das Quecksilberchlorid sublimirt hat; darauf wägt man die Kugel *e* mit dem darin befindlichen Chlorblei, löst alsdann dieses auf, und wägt die getrocknete leere Glaskugel wieder, um so das Gewicht des Chlorbleies zu erfahren, woraus man das des Bleioxyds berechnet.

Hat man eine trockne Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann die Analyse noch auf eine leichtere Weise ausgeführt werden. Man übergießt die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man verdampft darauf bei sehr gelinder Wärme die überschüssige Chlorwasserstoffsäure, und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das Queck-

silberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückläßt. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, mit Alkohol ausgesüßt, darauf getrocknet und gewogen. Die alkoholische Auflösung des Quecksilberchlorids vermischt man mit Wasser, dunstet den Alkohol bei sehr gelinder Wärme ab, und fällt dann das Quecksilber durch Zinnchlorür.

Wenn Bleioxyd und Quecksilberoxyd in einer Auflösung mit einer Säure verbunden sind, die sich durch Chlorwasserstoffsäure austreiben läßt, so kann diese Methode ebenfalls angewandt werden. Man versetzt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft diese völlig, und behandelt den Rückstand mit Alkohol.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd. — Es ist keine sichere Methode, um Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd von den Quecksilberoxyden, oder metallisches Wismuth und Cadmium vom Quecksilber genau zu trennen, bekannt. Da diese beiden Oxyde durch Zinnchlorür und phosphorichte Säure nicht reducirt werden, so könnte man auf diese Weise in der zu analysirenden Substanz das Quecksilberoxyd bestimmen. Phosphorichte Säure ist in diesen Fällen dem Zinnchlorür vorzuziehen, weil man aus der vom reducirten Quecksilber getrennten Flüssigkeit das Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und dann auf eine Weise bestimmen kann, die im Vorhergehenden angegeben ist.

Trennung der Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Das Quecksilber kann aus seinen Auflösungen, es mag nun darin als Oxyd, Oxydul oder Chlorquecksilber enthalten sein, vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, wenn auch die Auflösung sauer ist. Hierdurch kann man die Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des

Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie von den Erden und Alkalien, trennen, weil diese durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung nicht gefällt werden können.

In den Oxydauflösungen entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Oxyd- und Chloridauflösungen hingegen bildet sich reines, schwarzes Schwefelquecksilber erst nach längerem Strömen des Schwefelwasserstoffgases; im Anfange entstehen Verbindungen des Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber von weißer Farbe, die durch mehr Schwefelwasserstoffgas vollständig in Schwefelquecksilber verwandelt werden.

Weiß man gewiß, daß in der Auflösung nur Oxyd oder Chlorid, und nicht auch Oxydul vorhanden war, so kann man wohl aus der Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers die Menge des Quecksilbers berechnen; es darf aber auch in diesem Falle nicht Eisenoxyd in der Auflösung vorhanden sein, denn dadurch wird bewirkt, daß Schwefel sich mit dem Schwefelquecksilber ausscheidet. Das erhaltene Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme so lange getrocknet, bis es bei wiederholten Wägungen nichts an Gewicht verliert.

Das Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das aus Quecksilberoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, kann nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt werden, weil schon bei sehr gelinder Hitze ein Theil davon sich in Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel und in Quecksilber zersetzen kann. Da nun das regulinische Quecksilber schon bei sehr gelinder Hitze merklich flüchtig ist, so verliert der Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel beim Trocknen immer an Gewicht, wenn man auch dazu nur sehr gelinde Wärme anwendet.

Weiß man nicht mit völliger Sicherheit, daß man durch Schwefelwasserstoffgas reines Schwefelquecksilber

im Maximum von Schwefel erhalten hat, oder will man nicht aus dem Gewichte desselben die Menge des Quecksilbers bestimmen, so muß das erhaltene Schwefelquecksilber noch ferner untersucht werden.

Die beste Methode, welche man dann befolgen kann, ist folgende: Das Schwefelquecksilber wird auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papiere gesammelt und ausgesüßt; darauf bringt man es feucht mit dem Filtrum in eine ziemlich große Flasche, die zwar eine etwas weite Mündung haben muß, aber doch mit einem gläsernen Stöpsel muß verschlossen werden können. Hierin übergießt man es mit nur wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so daß ungefähr die Flasche bis zum zwölften Theil ihres Volumens damit angefüllt ist. Alsdann leitet man einen langsamen Strom von Chlor durch die Flüssigkeit, wodurch nach und nach das Schwefelquecksilber vollständig zersetzt wird. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Chlor, und bildet damit Quecksilberchlorid, das von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein anderer Theil desselben aber ungelöst bleibt, und sich erst dann gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere Zeit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen ließe. Man hört indessen mit der Chlorentwicklung auf, wenn der ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat; man nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es sorgfältig mit Wasser ab, und setzt das Gefäß einer sehr gelinden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor verschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, süßt diesen aus, und reducirt aus der filtrirten Auflösung das Quecksilber durch Zinnchlorür.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpetersäure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt worden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür

ungenau wird. Man leitet dann durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, und behandelt das erhaltene Schwefelquecksilber auf die eben angeführte Weise.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen, ohne dafs durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels in der Kälte Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut, das auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch Chlor in Quecksilberchlorid zu verwandeln, und dieses durch Zinnchlorür zu reduciren, um die Menge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Quecksilber zu berechnen, giebt ein weniger genaues Resultat.

Bestimmung der Mengen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich enthalten, und sollen die Mengen von beiden bestimmt werden, so setzt man zu der Flüssigkeit, die aber, vorzüglich wenn sie sauer ist, mit vielem Wasser verdünnt werden muß, Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür gefällt wird. Man filtrirt dieses auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei höchst gelinder Wärme so lange, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, wägt es, und berechnet daraus die Menge des Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds.

Beim Füllen des Quecksilberchlorürs muß man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlor-

rür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man muß ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber muß man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei regulinisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

XXVI. Rhodium.

Bestimmung des Rhodiums. — Das Rhodium, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 454.), am besten auf die Weise bestimmt, daß man die Auflösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß versetzt, die Flüssigkeit eintrocknet, und die trockne Masse in einem Platintiegel glüht. Nach Auflösung derselben bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches man auf ein Filtrum bringt, und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und dann mit Wasser wäscht; es wird mit dem Filtrum geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt, wo-