

Jodlösung wird anfänglich von dem mit Salzsäure versetzten Quecksilberchlorür rasch entfärbt. Sogar wenn man Stärke zugesetzt hat, geht die blaue Farbe der Jodstärke in weiss über. Gegen Ende bildet sich Quecksilberjodid, welches mit rother Farbe auftritt.

Das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Umschütteln geht gegen Ende zu langsam vor sich, um als Anzeige brauchbar zu sein. Das Auftreten von Quecksilberjodid als Pulver macht das Beobachten des Verschwindens des Niederschlages unmöglich. Setzt man Jodkalium zu, so löst sich zwar das Quecksilberjodid auf, allein es setzt sich dann auch der Rest des Chlorürs in gelbes Quecksilberjodür um. Die Enderscheinung ist ganz unbefriedigend.

Und endlich chloresaures Kali lässt weit früher den Geruch der Chlorochlorsäure (Euchlorin) wahrnehmen, ehe der Niederschlag verschwunden ist, ja er vermindert sich gar nicht sichtbar. Es ist deshalb dieses Oxydationsmittel durchaus nicht zu gebrauchen. Es kann demnach das Quecksilberoxydul bis jetzt noch nicht durch eine Oxydationsanalyse bestimmt werden.

Achstes Capitel.

Quecksilberoxyd.

a) Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist ebenfalls von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod

enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlags verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanür-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 CC. einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung

mit phosphorsaurem Natron	10,5 CC. Zehent-Kochsalzlösung,
mit Harnstoff	6 bis 6,3 CC. „
mit Kaliumeisencyanid	9,6 CC. „

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weit hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus der Concurrenz. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art angestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag

nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle mehr schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 CC. Zehent-Kochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige kleine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht concentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 CC. der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 CC. Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendtel Atome, als man CC. Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 CC. enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden.

Kochsalzlösung.	Quecksilberoxyd- lösung.	Differenz.
10 CC. =	10,2 CC.	10,2 CC.
20 „ =	19,8 „	9,6 „
30 „ =	29,3 „	9,5 „
40 „ =	39,1 „	9,8 „
50 „ =	48,8 „	9,7 „
60 „ =	58,5 „	9,7 „

Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so müsste eine Zehent-Quecksilberlösung sich mit der Zehent-Kochsalzlösung gerade auf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108,05; es mussten also 10,805 Grm. Quecksilberoxyd zum Litre gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehent-Kochsalz- lösung.	Zehent-Quecksilber- oxydlösung.
10 CC. =	10,6 CC.
20 „ =	20,8 „
30 „ =	31 „
40 „ =	41,2 „
60 „ =	61 „

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4,6 CC., für den einzelnen also im Durchschnitt 0,9 CC. Man hätte demnach als Correction für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0,9 CC. abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Correction an obiger Versuchsreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

	Gehalt an Hg O.	Gefunden.
10 CC.	0,10805	0,1048
20 „	0,21610	0,2150
30 „	0,32415	0,3252
40 „	0,43220	0,4354
60 „	0,64830	0,6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

b) Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu ver-

wenden. Das Kaliumeisencyanid ($\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3 \text{Ka Cy} = 329,33$) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalles und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehent-Lösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel Atoms ($\frac{329,33}{3 \cdot 10} = 10,977$) oder 10,977 Grm. im Litre enthalten.

Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde $\frac{1}{4}$ Litre Weingeist der Lösung zugefügt, und nun erst die Litreflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich sehr gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlag. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frischbereiteten.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte, blaue Linie (Fig. 11), wenn das Cyanid im Ueberschuss vorhanden war.

Fig. 11.

Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.



Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht constant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atomverhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welches 0,86 Grm. wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91,6 CC. Zehent-Kaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0,010005 multiplicirt geben 0,91 Grm. statt 0,86 Grm.

0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in 4 Versuchen:

- | | | | |
|----|------|-----|--------------------------|
| 1) | 49,8 | CC. | Kaliumeisencyanidlösung. |
| 2) | 50,6 | „ | „ |
| 3) | 51,2 | „ | „ |
| 4) | 50,0 | „ | „ |

Mittel: 50,4 „

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,010805 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Neuntes Capitel.

Z i n k.

a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen zwei Methoden vor, welche mir in Folge des Erscheinens des ersten Theiles dieses Werkes freundlich mitgetheilt wurden. Die erste ist von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen, und die zweite von Herrn Max Schaffner in Moresnet bei Aachen.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblich grüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnequell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist