Der theoretische Thiosulfatwert für 10 ccm Wismutlösung würde also unter Zugrundelegung obiger Formeln

für I = 132,34 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung

" II = 88,23 "

" III = 44,11 " betragen.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, werden in mineralsaurer und essigsaurer Lösung Jodwerte erhalten, welche auf die Bildung eines sauren Wismutjodates hinweisen. Bei Heißfällung und auch bei Fällungen mit alkalischen Zusätzen entstehen basische Jodate wechselnder Zusammensetzung. Eine mittlere Grenze ist unerreichbar infolge der Nichtexistenzfähigkeit neutraler Wismutsalzlösungen.

Chem. Univers.-Laborat. (Ph. Abt.) Freiburg i. B.

Ueber die Titrimetrie von Merkuro- und von Merkuro- + Merkurisalzlösungen.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 27. VII. 1903.)

Merkurisalze mit Ausschluß des Chlorides sind gleich dem Silber mit Rhodanammonlösung direkt titrierbar, wie von mir gemeinsam mit Herrn Apotheker L. Krauß in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft¹⁾ dargetan worden ist.

Wir suchten nun in gleicher Weise auch die Bestimmung von Merkurosallösungen durchzuführen, indem diese in stark salpetersaurem Zustande unter Zusatz von Eisenalaunlösung mit Rhodanammon auf Eintritt der Eisenrhodanidfärbung titriert wurden. Wider Erwarten erwies sich dieser direkte Weg als nicht begehbar, indem Merkurosalze mit Rhodanammon unter Abscheidung von Quecksilber reagieren, das den Titrationsflüssigkeiten eine grauschwarze Farbe erteilt und die Endreaktion vollkommen verwischt.

Dies und die ungefähren Titrationswerte geben zu erkennen, daß die Umsetzungen im Sinne der Gleichung

verläuft.

Es blieb nun noch der Ausweg, das Merkuronitrat durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure in Merkurinitrat zu verwandeln und letzteres dann mit $\frac{n}{10}$ Rhodanlösung zu titrieren.

Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm einer Merkuronitratlösung (enthaltend 0,1812 g Hg) auf dem Wasserbade mit 10 ccm konzentrierter

¹⁾ Band 35, 2015.

Salpetersäure im offenen Kolben erhitzt und nach dem Erkalten in bekannter Weise mit $\frac{n}{10}$ Rhodanlösung titriert, allein es gelang auf diese Weise infolge der recht bedeutenden Flüchtigkeit des Merkuro-nitrates nicht, konstante Resultate zu erhalten. Erst nachdem die Proben in einem gut schließenden und verbundenen Stöpselglase $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten die gebildete salpetrige Säure durch $\frac{1}{2}$ stündiges Durchleiten von Luft entfernt worden, waren die Resultate genau und konstant. Unterläßt man es, die salpetrige Säure zu verjagen, so ist die Endreaktion keine scharfe und die Resultate werden ungenau, wie solches von den Silber-titrationen her bekannt ist.

Angew. Menge Hg	Art und Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{n}{10}$ Rhodanl.	Gefundene Menge Hg	%
0,1812	1 Std. auf dem Wasser- bade im offenen Kolben	14,28 ccm	0,1430	78,9
0,1812	"	14,64 "	0,1466	80,9
0,1812	$\frac{1}{2}$ Std. auf HO^{a} -Bad im Kjeldahl-Kolben	16,29 "	0,1631	90,0
0,1812	"	15,72 "	0,1574	86,8
0,1812	$\frac{1}{2}$ Std. im verschlossenen Stöpselglase	18,07 "	0,1809	99,8
0,1812	"	18,09 "	0,1811	99,9

Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{HgNO}_3 &= \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} = 2 \text{NH}_4 \cdot \text{CNS} \\ 131,15 \quad \text{g} &= 162,15 \quad \text{g} = 100,15 \quad \text{g} = 76,14 \quad \text{g} \\ 0,013115 \text{ " } &= 0,016215 \text{ " } = 0,010015 \text{ " } = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Lösung.} \end{aligned}$$

Man vermeide es, die Titrationsproben allzusehr zu verdünnen, da alle Manipulationen sich umso rascher abwickeln in je größerer Konzentration gearbeitet wird. Das Ausblasen der Oxydationsgemische mit Luft wird in der Erhitzungsflasche vorgenommen, indem diese mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wird, durch den zwei Glasröhren führen, die eine kurz unter dem Kork, die andere am Flaschenboden endigend. Man verbindet sodann deren erstere mit einer gelinde saugenden Wasserstrahlpumpe oder die letztere mit irgend einer Gebläsevorrichtung. Nach ca. 20 Minuten wird die eintauchende Glasröhre quantitativ abgespritzt, die Flüssigkeit mit 2 ccm einer gesättigten oder 5 ccm einer 10% igen Eisenaunlösung und ev. noch soviel Salpetersäure versetzt bis die Lösung farblos, also die Hydrolyse des Indikators genügend zurückgedrängt ist. Hierauf wird mit $\frac{n}{10}$ -Rhodan auf deutliche Endreaktion titriert.

In der vorangegangenen Arbeit über Metalltitrationen mittelst Jodsäure ist gezeigt worden, daß sowohl Merkuro- wie Merkurinitrat als Jodat bestimmbar ist, — somit auch Mischungen der beiden.

Durch Kombination einer Jodatbestimmung von $\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{++}$ mit einer Bestimmung allen Quecksilbers als Hg^{++} mittelst Rhodan nach erfolgter Oxydation ist nun die Möglichkeit gegeben in einer Lösung beider Quecksilbernitratre die vorhandenen Mengen von Merkuro- und Merkuriionen zu berechnen.

I. Summenbestimmung von $\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{++}$.

Es wurden je 5 ccm einer mäßig salpetersauren Merkuronitrat- und Merkurinitratlösung mit 25 ccm Kaliumjodatlösung bekannten Jodwertes gemischt, das Volum auf 100 ccm ergänzt und nach 3 Stunden in 50 ccm des Hg-frei befundenen Filtrates der Alkalijodatüberschuß in bekannter Weise zurückgemessen.

Wie sich ergab waren in toto 97,61—97,81 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat durch Hg verbraucht worden.

Angewandt waren:

5 ccm HgNO_3 -Lösung	= 0,0906 g Hg^+	= 27,13 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat
5 " $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ "	= 0,1172 " Hg^{++}	= 70,42 " " "
" (0,003335 g Hg^+ bez. 0,001669 g Hg^{++})	= 1,00 " " "	" " " "
Berechneter Gesamtwert:	70,42 + 27,13 = 97,55	" " "
Gefundener Gesamtwert:	97,6—97,81 ccm	= 100,06—100,26 %

II. Summenbestimmung als Hg^{++} .

Ebenfalls je 5 ccm der beiden Quecksilberlösungen wurden mit ca. 20 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salpetersäure in ein Stöpselglas von ca. 125 ccm Inhalt gespült, wie oben angegeben $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Luft ausgeblasen und schließlich mit Rhodanzehntellösung titriert, wovon 20,75 ccm erforderlich waren = 100,05 % des theoret. Verbrauchs von 20,74 ccm, (0,010015 g Hg^{++} = 1 ccm $\frac{n}{10}$ Rhod., vorhandenes Hg = 0,1172 + 0,0906 = 0,2078 g).

Berechnung auf Grund der gefundenen Titrationswerte:

20,75 ccm $\frac{n}{10}$ Rhodan = 0,2079 g Hg^{++} ; 0,2079 g Hg^{++} in Jodathiosulfatwert umgerechnet = 124,6 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat (0,001669 g Hg^{++} = 1 ccm). Es entfällt daher die Differenz von

$$124,6 - 97,71 = 26,89 \text{ ccm auf vorhandenes } \text{Hg}^+ \\ \text{von } 97,71 - 26,89 = 70,82 \text{ " " " } \text{Hg}^{++}$$

Gefunden:	Angewandt:
Hg^+ 0,08968 g	0,0906 g
Hg^{++} 0,1181 "	0,1172 "

Die stark saure Beschaffenheit der oxydierten Proben ließ uns davon Abstand nehmen den Hg^{++} -Summenwert nach der Jodatmethode zu bestimmen, abgesehen davon, daß die Rhodantitration eine kürzere Zeitdauer erfordert.

Chem. Univers.-Laborat. (Ph. Abt.) Freiburg i. B.