Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS.¹

Unter der obigen Überschrift hat H. MORAWITZ vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift² eine Arbeit veröffentlicht, die einer kritischen Besprechung bedarf. MORAWITZ bezieht sich am Anfang auf eine von dem Verfasser dieser Notiz vorgeschlagene Methode,³ die darin besteht, daß man eine neutrale Mercurichloridlösung mit einem geringen Überschuß von Cyanwasserstoffsäure behandelt und dann die freigemachte Chlorwasserstoffsäure mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxyd unter Anwendung von p-Nitrophenol titriert. Er bemerkt zuerst, daß er nach diesem Verfahren keinen scharfen Endpunkt erhalten konnte, und schlägt eine Abänderung vor, die darin besteht, daß er erstens die Kaliumhydroxydlösung durch eine Kaliumcyanidlösung ersetzt und zweitens vor der Titration zu der Mercurichloridlösung ein Gemisch von $\frac{1}{50}$ -norm. Salzsäure und Nitrophenol als „Katalysatorlösung“ hinzufügt!! MORAWITZ sagt nicht, welche Reaktion katalysiert werden soll. Es ist in der Tat schwierig für den Leser, diese wichtige Lücke auszufüllen, und noch schwieriger ist es zu verstehen, wie „10 Tropfen ca. $\frac{1}{50}$ -norm. HCl, die mit p-Nitrophenol gesättigt war“, irgend eine Reaktion wirksamer katalysieren könnten, als die größere Salzsäuremenge, die durch die Reaktion

frei gemacht wird.

Ob nun zu der Mercurichloridlösung, wie bei meinem Verfahren, Cyanwasserstoffsäure hinzugefügt wird, oder, wie MORAWITZ in seiner „Verbesserung“ vorschlägt, Salzsäure und Kaliumcyanid, worin

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 456.

³ *Amer. Chem. Journ.* **30** (1903), 187.

kann möglicherweise der Unterschied bestehen, wenn nicht darin, daß MORAWITZ in der Tat ein neues Verfahren veröffentlicht hat. — Nachdem nun die Cyanwasserstoffsäure durch Zusatz von Salzsäure und Kaliumcyanid in die Lösung gebracht ist, bleibt noch übrig, die freie Chlorwasserstoffsäure zu titrieren. Hier zeigt sich die Originalität des neuen Verfahrens, die darin besteht, daß die Säure mit einer Kaliumcyanidlösung von bekanntem Gehalt titriert wird, anstatt mit der einfacheren Kaliumhydroxydlösung.

Man kommt schliesslich natürlich zu genau der gleichen Zusammensetzung der Lösung, die man nach der ursprünglich von mir vorgeschlagenen Methode erhalten hätte; trotzdem findet aber MORAWITZ bei dem einen Verfahren (natürlich dem seinigen) einen scharfen Endpunkt, nicht aber bei dem anderen.

Es wäre kaum nötig, auf die hypothetische Säure $\text{H}_2\text{Hg}(\text{CN})_2$ einzugehen, wenn nicht aus dem Grunde, um zu zeigen, daß, wenn sie, wie MORAWITZ annimmt, bei meinem Titrationsverfahren entsteht und den Endpunkt verschlechtert, dann nur ein chemisches Wunder ihre Bildung und üble Einwirkung auf den Endpunkt bei seinem Verfahren verhindern könnte.

Tatsächlich hat sich die ältere Methode auch bei anderen Chemikern — ausser dem Verfasser — als sehr zufriedenstellend erwiesen und es liegt deswegen kein Grund vor, Kaliumcyanid als neue acidimetrische Flüssigkeit in Anwendung zu bringen.

Saint Louis, Chem. Laboratorium der Universität, 19. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1909.