Gestehen wir also ein, dass wir über die Natur der Densitätszahlen bis jetzt absolut Nichts wissen.

Wir rechnen dann allerdings mit Grössen, deren wahre Deutung uns unbekannt ist und wir sprechen von einem Gesetz der Densitätszahlen, dessen Wirken wir wohl erkannt haben, von dem wir aber eine einigermaassen befriedigende Definition heute noch nicht geben können.

Hoffen wir, dass noch vor Ablauf dieses Jahrhunderts das Dunkel schwindet, welches über diesen Gegenstand gebreitet ist, und dass ein helles Licht Erkenntniss bringt über die eigentliche Natur der Densitätszahlen.

Zur quantitativen Bestimmung des Thalliums und des Quecksilbers.

Von

Dr. W. Feit.

Man bestimmt das Thallium gewöhnlich, indem man es als Jodür ausfällt und letzteres auf gewogenem Filter bei 110—120° trocknet und wägt. Die Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung gut übereinstimmende, aber wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Jodürs selbst in essigsäure- oder ammoniakhaltigem Wasser zu niedrige Resultate. Ferner erfordert diese Bestimmung viel Zeit, da das Thalliumjodür mehrere Stunden gebraucht, um sich klar abzusetzen, und auch das Trocknen des Filters vor und nach dem Filtriren ziemlich langwierig ist. Es wurde deshalb versucht, das Thallium volumetrisch zu bestimmen.

Die Methode beruht auf der Reaction der Thalliumoxydsalze gegen Jodkalium. Versetzt man nämlich die Lösung eines Thallisalzes mit Jodkalium, so erhält man einen grünlich schwarzen Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Thalliumjodür und Jod besteht:

Das ausgeschiedene Jod wird durch einen Ueberschuss von arseniger Säure in Jodwasserstoff übergeführt und der Ueberschuss derselben mit Jodlösung zurücktitirt.

Zur Ausführung der Analyse benutzte ich eine Lösung von arseniger Säure, welche annähernd $\frac{1}{10}$ normal war, sowie eine gegen diese Lösung genau eingestellte, annähernd $\frac{1}{50}$ normale Jodlösung. Zur Herstellung der Arsenlösung wurden 4,942 g arsenige Säure im Literkolben in überschüssigem Alkali gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat zur Marke aufgefüllt.

Die Einstellung geschah mit absolut reinem Brom, welches zu dem Zwecke in einem nach dem Füllen zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen wurde. Das Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab, dass

1 cc der Lösung 0,004884 g As_2O_3 enthielt.

0,004884 g As_2O_3 entsprechen 0,0125055 g Jod.

Nach der oben angegebenen Zersetzungsgleichung entsprechen 4 Atome Jod 2 Atomen Thallium oder 506,16 g J = 407,2 g Tl.

Demnach zeigen 0,0125055 g Jod 0,0100605 g Thallium an. Es ist also 1 cc der arsenigen Säure = 0,0100605 g Tl.

Die Jodlösung wurde durch Verdünnen einer genau gegen die arsenige Säure eingestellten, circa $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung hergestellt, so dass also 5 cc der Jodlösung genau 1 cc arseniger Säure entsprachen.

Um die Methode durchzuführen ist es am zweckmässigsten, die betreffende Substanz als Thallisulfat in Lösung zu bringen. Hat man ein anderes Thallialz, so setzt man mindestens so viel Schwefelsäure hinzu, als zur Bildung von Thallisulfat erforderlich ist. Unbedingt nothwendig ist dies, wenn man in der Lösung Thallichlorid, Bromid oder Jodid hat, da dieselben einerseits oft überschüssiges Halogen, andererseits aber ihrer Zersetzlichkeit halber leicht Chlorür, Bromür und Jodür enthalten können. Ist das Letztere der Fall, so setzt man nach dem Zugabe von Schwefelsäure so lange Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit durch freies Brom deutlich gelb geworden ist und kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden, also alles freie Brom entfernt ist; diese Operation dauert nur wenige Minuten. Man ist alsdann sicher, eine völlig oxydul-freie Lösung von Thallisulfat zu haben.

Enthält die Verbindung, wie es wohl meist der Fall ist, Oxydulsalz, so löst man sie in Wasser auf, setzt die zur Bildung von Thallisulfat nöthige Menge von Schwefelsäure hinzu, oxydirt mit Bromwasser und kocht das überschüssige Brom weg. Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so hindert das gar nicht, da auch die unlöslichen Thallialze durch Brom sehr leicht in lösliche Thallialze übergeführt werden. *) Sollte bei dem Entfernen des Broms eine Trübung infolge der Ausscheidung von Thalliumoxydhydrat entstehen, so setzt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu.

Hat man auf diese Weise eine saure Lösung von Thallisulfat, so setzt man in der Kälte einen Ueberschuss von Jodkalium hinzu, neutralisirt

---

*) Auf diese Weise lässt sich auch Thalliosulfid, welches man bei der Analyse ja oft vor sich hat, leicht in Thallisulfat überführen.

die freie Säure durch Natriumbicarbonat, fügt noch einen Ueberschuss des Letzteren hinzu und lässt nun aus der Bürette so viel von der Arsenlösung hinzuströmen, als dem höchsten Gehalte der Substanz an Thallium entspricht. Im ersten Augenblicke tritt keine Farbenänderung ein, doch nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich heller zu färben. Man befördert die Zersetzung durch öfteres Umschütteln. Hat man mehrere Cubikcentimeter arseniger Säure zu viel zugesetzt, so geht die Umsetzung schnell vor sich. Jedenfalls ist nach Verlauf einer Viertelstunde, meist in weit kürzerer Zeit, der Niederschlag rein gelb. Da nun beim Zurücktitriren der Niederschlag dem genauen Erkennen der Endreaction hinderlich ist, so führt man am besten sämtliche Operationen in einem Messkolben aus, füllt, wenn der Niederschlag die rein gelbe Farbe des Thalliumjodürs angenommen hat, zur Marke auf, mischt die Flüssigkeit, filtrirt durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und titrirt im aliquoten Theile mit Jodlösung und Stärke zurück; es hat dies noch den Vortheil, dass man in mehreren Partien zurücktitriren kann.

Unbedingtes Erforderniss ist, nicht eher vom Niederschlage abzufiltriren, bis derselbe von grüngrau in rein gelb übergegangen ist, da man sonst zu viel Thallium findet. Der Punkt ist jedoch so leicht zu erkennen, dass man dies als eine Fehlerquelle nicht ansehen kann. Ferner kommt es vor, dass selbst bei anhaltendem Kochen zur Entfernung des Broms die Flüssigkeit noch einen gelblichen Schein zeigt. Der hierdurch entstehende Fehler ist jedoch, wie ich mich überzeugt habe, so minimal, dass ich nicht den geringsten Einfluss auf das Resultat habe nachweisen können. Natürlich ist die Methode nicht anwendbar, wenn Metalle zugegen sind, welche ebenfalls auf arsenige Säure einwirken, sei es, dass sie reducirt werden, oder dass sie in Wasser unlösliche arsenigsaure Salze bilden. Doch lassen sich diese Metalle vorher durch Natriumbicarbonat ausscheiden. Uebrigens lässt sich ja hier an Stelle der arsenigen Säure auch Natriumthiosulfat anwenden. In diesem Falle ist die Methode nur dann nicht anwendbar, wenn Metalle zugegen sind, auf welche das Thiosulfat reducirend einwirkt, da man hier auch in saurer Lösung titriren kann.

Beleganalysen.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, ging ich vom Thalliumsulfat aus. Es wurde ein Präparat benutzt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt war. Zur Vergleichung der durch Titration erzielten Resultate

mit denen durch Fällung als Jodür wurden zwei gewichtsanalytische Bestimmungen ausgeführt:

0,2004 g ergaben 0,2585 g TlJ = 0,1594 g oder 79,56 % Tl,

0,2996 g lieferten 0,3860 g TlJ = 0,2381 g oder 79,47 % Tl.

Im Mittel also 79,52 %.

Zur volumetrischen Bestimmung wurde die Substanz im 500 cc Kolben wie oben angegeben behandelt und in 200 cc des Filtrates zurücktitrirt, nachdem in 100 cc die ungefähr nöthige Menge Jodlösung ermittelt worden.

1. 0,2047 g Substanz mit 23,0 cc As₂O₃.

Zum Zurücktitriren verbraucht 13,4 cc Jod.

$$23,0 - \frac{13,4}{2} = 16,3 \text{ cc As}_2\text{O}_3.$$

$$16,3 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 16,3 \times 0,0100605 = 0,1640 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,1640 g = 80,12 % Tl.

2. 0,1996 g Tl₂SO₄ mit 22,0 cc As₂O₃.

Zum Zurücktitriren verbraucht 12,2 cc Jod.

$$22,0 - \frac{12,2}{2} = 15,9 \text{ cc As}_2\text{O}_3.$$

$$15,9 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 15,9 \times 0,0100605 = 0,1600 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,1600 g = 80,14 % Tl.

3. 0,2045 g mit 23,5 cc As₂O₃.

Zum Zurücktitriren waren erforderlich 14,4 cc Jod.

$$23,5 - \frac{14,4}{2} = 16,3 \text{ cc As}_2\text{O}_3.$$

$$16,3 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 16,3 \times 0,0100605 = 0,164 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,1640 g = 80,20 % Tl.

4. 0,3513 g mit 35,0 cc As₂O₃.

Zurücktitrirt mit 14,0 cc Jod.

$$35,0 - \frac{14,0}{2} = 28,0 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 0,2817 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,2817 g = 80,31 % Tl.

5. 0,3545 g mit 36,0 cc As₂O₃.

Zum Zurücktitriren verbraucht 15,4 cc Jod.

$$36,0 - \frac{15,4}{2} = 28,3 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 0,2847 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,2847 g = 80,31 % Tl.

6. 0,5023 g mit 50,0 cc As₂O₃.

Zum Zurücktitriren verbraucht 20,0 cc Jod.

$$50,0 - \frac{20,0}{2} = 40,0 \text{ cc As}_2\text{O}_3 = 0,40242 \text{ g Tl.}$$

Gefunden 0,40242 g = 80,11 % Tl.

Bei der Bestimmung als Jodür erhält man, wie schon erwähnt, zu niedrige Resultate. Nach dieser Methode habe ich im Durchschnitt 79,52 % Thallium gefunden, während der Durchschnitt der durch Titration erhaltenen Zahlen 80,18 ist, also 0,66 % höher. Der Thalliumgehalt meines Präparates ist nicht sicher festzustellen; sicher enthält das angewandte Salz mehr als durch Gewichtsanalyse gefunden wurde; demnach wären die nach der neuen Methode gefundenen Zahlen entweder auch noch zu niedrig, oder zu hoch. Im ersteren Falle wären also die Resultate besser, im letzteren mindestens eben so gut als die durch Gewichtsanalyse erhaltenen.

Ich glaube deshalb diese Methode der gewichtsanalytischen vorziehen zu dürfen, zumal da sie sich in circa 40 Minuten bequem ausführen lässt.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet für reines Tl_2SO_4	Gewichtsanalytisch gefunden:	
	I.	II.
81,12	79,56.	79,47.

Volumetrisch gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
80,12.	80,14.	80,20.	80,31.	80,31.	80,11.

Die bisher bekannten Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers haben entweder den Nachtheil einer sehr beschränkten Anwendungsfähigkeit oder sie sind mit Operationen verbunden, durch welche sie der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile bieten. Ich versuchte deshalb das Quecksilber nach einer Methode zu bestimmen, welche relativ einfach auszuführen und in sehr vielen Fällen anwendbar ist.

Die Methode stützt sich auf die Einwirkung von arseniger Säure auf Quecksilberoxyd, respective Oxydul. Versetzt man eine Quecksilberlösung mit einem Ueberschusse von Natronlauge, alsdann mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure, so wird, wenn man kurze Zeit kocht, das ausgeschiedene Quecksilberoxyd quantitativ zu metallischem Quecksilber reducirt, und zwar nach der Gleichung:

Das Quecksilber kann als Oxydul oder als Oxyd in Lösung sein. Enthält die zu untersuchende Substanz nur Oxydul und lässt sie sich

ohne Oxydation in Lösung bringen, so entspricht der Vorgang der Gleichung:

Meistens wird man es jedoch mit Oxydverbindungen zu thun haben, respective mit Verbindungen, bei deren Auflösung sich eine Oxydation nicht vermeiden lässt. Ist neben Oxyd auch Oxydul zugegen, so genügt es, mit überschüssiger Salpetersäure kurze Zeit zu kochen, um alles Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Gegenwart von Salpetersäure schadet bei der Bestimmung durchaus nicht.

Zur Ausführung der Bestimmung benutze ich wie zur Bestimmung des Thalliums eine Lösung von arseniger Säure und eine Jodlösung, erstere circa $\frac{1}{10}$, letztere circa $\frac{1}{50}$ normal, so dass auch hier 5 cc der Jodlösung einem Cubikcentimeter der arsenigen Säure entsprechen.

Der Titer der arsenigen Säure wurde wieder mit reinem Brom gestellt und ergab das Mittel aus mehreren Bestimmungen, dass

1 cc 0,004966 g As_2O_3 enthielt.

Nach der Gleichung

zeigt 1 Molecül As_2O_3 2 Atome Hg an oder

$$198 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3 = 400 \text{ g Hg}.$$

Demnach entspricht

$$1 \text{ cc } \text{As}_2\text{O}_3 \text{ } 0,010032 \text{ g Hg}.$$

Um die Methode zu prüfen, ging ich vom Quecksilberchlorid aus. Ein fast chemisch reines Präparat wurde zweimal aus Wasser, zum Schlusse aus Alkohol umkrystallisirt und alsdann sorgfältig getrocknet. 10 g des reinen Salzes wurden im 500 cc Kolben mit Wasser übergossen und nach erfolgter Lösung zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung wurde stets ein bestimmtes Volumen im 500 cc Kolben mit einer zur Ausfällung des Quecksilbers mehr als genügenden Menge Natronlauge versetzt. Um hier einem allzu grossen Ueberschusse vorzubeugen, hält man sich zweckmässig eine Natronlauge von bekanntem Gehalte vorrätig und setzt mittelst einer Bürette oder Pipette etwas mehr als die berechnete Menge zu. Alsdann lässt man aus einer Bürette die arsenige Säure zufließen, und zwar stets einige Cubikcentimeter mehr als dem Gehalte an Quecksilber entspricht, erhitzt unter öfterem Umschütteln bis zum Sieden und lässt letzteres 5—10 Minuten anhalten. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtrirt vom ausgeschiedenen Quecksilber mittelst eines Faltenfilters ab. In einem aliquoten Theile des Filtrates wird der

Ueberschuss der arsenigen Säure, nachdem man die Flüssigkeit des anwesenden freien Alkalis wegen mit Salzsäure neutralisirt und dann mit Bicarbonat alkalisch gemacht hat, mit Jodlösung und Stärke zurücktitirt.

Zuweilen setzt sich das Quecksilber nicht sofort klar ab. Man kann diesem Uebelstand oft dadurch vorbeugen, dass man die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Natronlauge bis fast zum Sieden erhitzt. Doch auch dann bleibt das Quecksilber zuweilen in der Flüssigkeit suspendirt, und zwar in so feiner Vertheilung, dass man es durch Filtriren nicht von der Flüssigkeit trennen kann. Es ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, das Quecksilber abzufiltriren, sondern man kann ohne Weiteres die trübe Flüssigkeit zum Zurücktitriren verwenden, muss dann aber scharf auf die Endreaction achten, da die durch den sehr geringen Ueberschuss von Jod verursachte Bläuung infolge der Bildung von Quecksilberjodür nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass letztere Bildung nicht eher eintritt, als bis alle arsenige Säure oxydirt ist.

Beleganalysen:

1. 10 cc der Quecksilberchloridlösung, entsprechend 0,2 g HgCl_2 oder 0,1476 g Hg erforderten, wie oben angegeben behandelt, 14,8 cc arseniger Säure zur Reduction.
 $14,8 \times 0,010032 = 0,14847 \text{ g Hg.}$
2. 10 cc der Lösung erforderten 14,7 cc As_2O_3 .
 $14,7 \times 0,010032 = 0,14747 \text{ g Hg.}$
3. 10 cc der Lösung gebrauchten 14,78 cc As_2O_3 .
 $14,78 \times 0,010032 = 0,14827 \text{ g Hg.}$
4. 20 cc der Lösung, entsprechend 0,4 g HgCl_2 oder 0,2952 g Hg. Verbraucht wurden 29,7 cc As_2O_3 .
 $29,7 \times 0,010032 = 0,29795 \text{ g Hg.}$
5. 25 cc, entsprechend 0,5 g HgCl_2 oder 0,369 g Hg. Zur Reduction erforderlich 36,83 cc As_2O_3 .
 $36,83 \times 0,010032 = 0,36948 \text{ g Hg.}$

Ogleich Salpetersäure kaum irgend welchen Einfluss auf das Resultat ausüben konnte, da dieselbe durch die zugesetzte Natronlauge in Natriumnitrat übergeführt wird, so habe ich doch einige diesbezügliche Bestimmungen ausgeführt, weil man sich fast immer der Salpetersäure bedient, um Quecksilberverbindungen in Lösung zu bringen. Zu dem Zwecke

wurden 5 g reines Quecksilberoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung zum halben Liter verdünnt.

6. 20 cc dieser Lösung, enthaltend 0,2 g HgO oder 0,1852 g Hg erforderten 18,5 cc As_2O_3 .

$$18,5 \times 0,010032 = 0,18559 \text{ g Hg.}$$

7. 20 cc gebrauchten 18,43 cc As_2O_3 .

$$18,43 \times 0,010032 = 0,18489 \text{ g Hg.}$$

Für reines Quecksilberchlorid berechnen sich 73,80 % Hg.

Gefunden wurden:

I.	II.	III.	IV.	V.
74,23.	73,73.	74,13.	74,49.	73,89.

Reines Quecksilberoxyd enthält 92,59 % Hg.

Gefunden:

VI.	VII.
92,79.	92,45.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Methode keine sehr scharf übereinstimmenden Zahlen gibt, doch würde dies sich vielleicht durch Anwendung einer noch verdünnteren Lösung von arseniger Säure erreichen lassen, da eine geringe Differenz in der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter schon bedeutend auf das Resultat einwirkt.

Nach der hier beschriebenen Methode lässt sich nicht arbeiten bei Substanzen, welche Chlor enthalten und zugleich mit Salpetersäure in Lösung gebracht, respective oxydirt werden müssen, da das in diesem Falle auftretende freie Chlor mit Natronlauge Salze der Sauerstoffsäuren des Chlors bildet, welche auf die arsenige Säure oxydirend einwirken. Eine Entfernung des Chlors (und der Stickstoffoxyde) durch Eindampfen auf dem Wasserbade ist stets mit Verlusten an Quecksilber verbunden.*) In der quantitativen Analyse bekommt man das Quecksilber häufig als Sulfid, da letzteres in Folge seiner Unlöslichkeit in Salpetersäure leicht von den anderen Schwermetallsulfiden getrennt werden kann.

Um in diesen so häufig vorkommenden Fällen das Quecksilber in der oben beschriebenen Weise bestimmen zu können, dürfte sich folgendes Verfahren empfehlen:

Man löst die chlorhaltige Substanz unter Erwärmung in Salpetersäure, respective das Sulfid in Königswasser, setzt einen Ueberschuss von Natriumbicarbonat und darauf Jodkalium bis zur Wiederauflösung des

---

*) R. Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. 1, p. 322.

Quecksilberjodids hinzu. Die durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbt man durch einige Tropfen einer verdünnten Natriumsulfitlösung oder durch arsenige Säure, setzt Stärkelösung hinzu und lässt nun tropfenweise eine sehr verdünnte Jodlösung hinzufliessen bis zur beginnenden Bläuung. Alsdann verfährt man wie oben angegeben.

Aschersleben, im December 1888.

Ersatz für das Chlorcalciumrohr bei Elementaranalysen.

Von

Jos. Preusser.

Der von Sigismund Schmitz in dieser Zeitschrift, Jahrgang 1884 Seite 515, beschriebene Apparat, welcher zur Wasseraufnahme bei Verbrennungen an Stelle des Chlorcalciums glasige Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, erfordert, dass das bei der Verbrennung gebildete Wasser zuerst zur Phosphorsäure und erst im zweiten Schenkel zur Schwefelsäure gelangt.

Obwohl sich mit dem Schmitz'schen Apparate, welcher sich zur Zeit einer allgemeinen Anwendung erfreut, eine grosse Anzahl von Verbrennungen ausführen lassen, so lag doch die Frage nahe, warum zuerst die immerhin theure Phosphorsäure und erst in zweiter Linie die billige Schwefelsäure angegriffen wird. Ein einfaches Umdrehen des Schmitz'schen Absorptionsrohres — dass also das gebildete Wasser zuerst die Schwefelsäure durchläuft — ist nicht ausführbar, da die im äusseren Raume, welcher durch den inneren Cylinder und die äussere Wandung gebildet wird, befindliche Schwefelsäure durch den Gasstrom in den schmalen inneren Cylinder getrieben wird und dadurch in die Verbindungsröhre der beiden Schenkel fliesst.

Ich habe daher an dem Absorptionsrohr eine Abänderung vorgenommen, wie sie aus Fig. 13 ersichtlich ist, indem ich der im ersten Schenkel befindlichen Einrichtung die Form einer gewöhnlichen Waschflasche gab.

Der die Schwefelsäure enthaltende Schenkel — nunmehr der erste — ist etwas bauchiger geblasen als seither, um dem inneren Cylinder, der am unteren Ende kugelförmig aufgeblasen ist, mehr Raum zu geben. In den inneren Raum, welcher mit Schwefelsäure beschickt wird, ist eine