Diese Titration lässt sich zur Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen verwenden, die man mit konz. HNO_3 , konz. H_2SO_4 oder einem Gemisch beider verbrennt. Nach Abdampfen der salpetrigen Säure und Verdünnen titriert man das Hg^{++} mit NaCl — also auch in schwefelsaurer Lösung —.

Trennung von Quecksilber und Kupfer mittels Natriumnitroprussid. Da dieses Salz aus Cuprilösungen das schwerlösliche Kupfersalz ausfällt, dagegen Quecksilber nicht, wenn überschüssige Cl^- -Ionen zugegen sind, so lässt es sich zur Trennung beider Metalle verwenden. Es zeigte sich, dass die Reaktion zwischen Cu^{++} und Nitroprussid-Ionen ausserordentlich empfindlich ist und eine quantitative Abscheidung des Kupfers gestattet. Belegzahlen werden einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten. Schleicher.

Über die Bestimmung von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure macht L. W. Winkler¹⁾ in seinen Beiträgen zur Gewichtsanalyse V²⁾ neue Angaben. Es handelt sich um eine eingehende Prüfung der gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung obiger Säuren.

Bei Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure wurde eine angenähert $\frac{n}{10}$ -HCl verwendet von genau bekanntem Gehalt (Einleiten von reinem trockenem HCl-Gas in dest. Wasser und Bestimmung der Gewichtszunahme). Von dieser wurden 100, 50, 10 und 1 *ccm* entnommen und mit $n\text{-AgNO}_3$ gefällt (s. w. u.), und zwar bei den drei letzteren Proben nach Verdünnen auf 100 *ccm*. Vom Fällungsmittel wurde 1 *ccm* im Überschuss verwendet. Das Mittel aus je sechs Bestimmungen jeder Probenmenge zeigte bei den grösseren derselben ein Mehr, bei den kleineren ein Weniger der berechneten Menge an AgCl, so dass sich folgende Verbesserungswerte ergeben:

für Gewicht des Niederschlags	Verbesserungswert
1,50 g	— 0,9 mg
1,00 "	— 0,8 "
0,50 "	— 0,3 "
0,40 "	— 0,1 "
0,30 "	+ 0,1 "
0,20 "	+ 0,2 "
0,02 "	+ 0,2 "

Das bei 132° getrocknete Chlorsilber enthält nur Spuren von Wasser. Eine gewogene Probe ergab nach Schmelzen und Erkalten einen Gewichtsverlust von 0,02 %.

Die Gegenwart fremder Salze stört die Bestimmung nicht wesentlich. Zu 50 *ccm* obiger Salzsäure wurden 50 *ccm* Wasser und 0,5, 1,0 und 3,0 g fremder Salze zugesetzt und zur Fällung 6,0 *ccm* $n\text{-AgNO}_3$ ver-

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 31, 101 (1918). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 57, 234, 326 (1918).

wendet. Die fremden Salze waren das salpetersaure Ammonium, Kalium, Natrium, Kalzium, Strontium, Baryum, Magnesium, Zink, Mangan, Aluminium und Eisen, schwefelsaures Kalium und Kupfer sowie Kaliumchlorat. Beim $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ wurde zuvor mit 10 *ccm* $\frac{n}{1}$ - HNO_3 angesäuert, in Gegenwart von 1,0 *g* Mohrschem Salz wurden dann noch einige *ccm* H_2O_2 zugesetzt. Die Abscheidung von Fe vor der Fällung ist also zwecklos.

Weiterhin wurde festgestellt, dass 25 oder 50 *ccm* $n\text{-HNO}_3$ bei 100 *ccm* Gesamtvolumen nicht stören, überschüssiges AgNO_3 nach dem Fällen in Mengen von 0,5, 1,0 und 3,00 *g* zugesetzt, beeinflusst ebenfalls nicht wesentlich. Der Einfluss des Tageslichtes ist ebenfalls unwesentlich; es genügt, den Niederschlag vor direktem Sonnenlicht zu schützen.

Dagegen wirkt die Gegenwart von Quecksilber störend, indem sich eine in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung von AgCl und dem in Lösung befindlichen Merkurinitrat bildet.

Obige Fällungen wurden wie folgt ausgeführt: Die kalte, 100 *ccm* betragende Lösung wird mit 5 *ccm* $n\text{-HNO}_3$ angesäuert und mit $n\text{-AgNO}_3$ in mäßigem Überschuss versetzt. Man lässt 1 Stunde stehen, erhitzt zum Aufkochen und bringt tagsdrauf den Niederschlag auf einen Wattebausch im Kelchtrichter. Hierbei giesst man zunächst die Flüssigkeit durch den Wattebausch, verteilt den zurückbleibenden Niederschlag mit einer sehr kleinen Federfahne und den anfänglichen Waschwasseranteilen und bringt ihn erst dann auf die Watte. Als Waschwasser dient 50 *ccm* kaltes dest. Wasser, das mit 2—3 Tropfen starker HNO_3 angesäuert ist, dann wäscht man mit 50 *ccm* kaltem Wasser, das einige Tropfen starker Essigsäure enthält. Der Niederschlag wird abgesaugt und bei 132° getrocknet.

Für die Untersuchungen zur Bestimmung der Bromwasserstoffsäure wurde durch Umkristallisieren gereinigtes KBr zu einer annähernd $\frac{n}{10}$ -Lösung in Wasser gelöst und mit dieser Lösung die Fällung mit AgNO_3 sowohl nach Art der Ausführung wie nach Zahl und Grösse der Proben genau wie oben bei Chlorwasserstoffsäure vollzogen. Es ergaben sich folgende Verbesserungswerte:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswert
1,50 <i>g</i>	— 0,6 <i>mg</i>
1,00 «	— 0,5 «
0,50 «	— 0,3 «
0,40 «	— 0,2 «
0,30 «	— 0,1 «
0,20 «	± 0,0 «
0,02 «	± 0,0 «

Gewichtsverlust des getrockneten Niederschlages nach dem Schmelzen: 0,014 $\frac{1}{10}$. In Bezug auf einen Überschuss an HNO_3 und

an AgNO_3 wurden die gleichen unwesentlichen Einflüsse festgestellt wie bei HCl .

Zur Bestimmung von Jodwasserstoffsäure wurde eine aus reinstem KJ hergestellte Lösung von etwa $\frac{2}{10}$ -Gehalt verwendet und davon Proben in gleicher Grösse und Anzahl wie oben mit AgNO_3 gefällt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit 5 *ccm* $\frac{2}{1}$ HNO_3 angesäuert und nach weiterer $\frac{1}{2}$ Stunde aufgekocht.

Die erhaltenen Verbesserungswerte sind:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswert
1,50 g	— 0,6 mg
1,00 «	— 0,2 «
0,50 «	+ 0,2 «
0,40 «	+ 0,3 «
0,30 «	+ 0,4 «
0,20 «	+ 0,5 «
0,02 «	+ 0,6 «

Der bei 132° getrocknete Niederschlag zeigte nach dem Schmelzen einen Gewichtsverlust von 0,02 $\frac{0}{0}$. In Bezug auf einen Überschuss an HNO_3 oder AgNO_3 gilt das Gleiche wie oben.

Bei der Fällung des Jods als Palladojodid zeigten sich bei verschiedener Konzentration und verschiedener Temperatur Unterschiede in der Form des Niederschlages. Als Fällungsmittel diente eine Palladochloridlösung mit 0,5 g Palladium in 100 *ccm*, hergestellt durch Lösen von metallischem Palladium in 5 *ccm* starker HNO_3 , Eindampfen der Lösung auf dem Dampfbad, Aufnehmen in 10 *ccm* starker HCl und dreimaligem Eintrocknen. Schliesslich wurde mit 10 *ccm* 10 $\frac{0}{0}$ iger HCl unter Zusatz von 1 *ccm* starkem Weingeist aufgenommen, auf 100 *ccm* verdünnt und tagsdrauf filtriert.

Aus sehr verdünnten chloridfreien Alkalijodidlösungen scheidet sich Palladojodid nicht ab, sondern bleibt kolloidal in Lösung. Aus heisser Lösung fällt der Niederschlag pulvrig und leicht filtrierbar, aus kalter flockig, das Filter verstopfend. Grosse Mengen Palladojodid (0,1 g) fällt man daher aus heisser, Milligramme davon aus kalter Lösung.

Drei verschieden grosse Problemengen einer KJ -Lösung in sechsfacher Ausführung und mit je 1,0 g NaCl versetzt, zeigten alle etwa den gleichen Verlust an PdJ_2 , so dass der Verbesserungswert unabhängig von der Niederschlagsmenge + 0,1 mg beträgt. Die Filtration erfolgte 24 Stunden nach der Fällung; als Waschflüssigkeit dienten 50 *ccm* kalten Wassers.

Die Gegenwart von 10 oder 20 g NaCl bei der Fällung von ca. 104,2 oder von ca. 10,3 mg PdJ_2 zeigte keine Störung, doch musste hier die Fällung in der Kälte vorgenommen werden, da die heisse Salzlösung 1—2 mg PdJ_2 löst und auch beim Erkalten in Lösung hält.

Auch andere Chloride, wie KCl , CaCl_2 , MgCl_2 haben nur einen geringen, verkleinernden Einfluss. Auf den Chlorgehalt bezogen, ergeben sich folgende Verbesserungswerte:

100 ccm enthalten Chlor	Verbesserungswert
0,5—5,0 g	+ 0,1 mg
8,0 <	+ 0,2 <
10,0 <	+ 0,4 <
12,0 <	+ 0,6 <

Bei einem Zusatz von 10 ccm $\frac{1}{10}$ HCl fallen statt 10,44 mg PdJ_2 nur 10,2 mg.

Die Gegenwart von Bromiden ist jedoch zu vermeiden, da einerseits Palladobromid mit ausfällt, andererseits aber das Jodid in Alkalibromid löslich ist. Im besten Falle heben sich beide Fehler auf. Nur bei Gegenwart von einigen Zehntelgrammen Brom ist das Ergebnis zufriedenstellend.

Sulfate und Nitrate sind fast wirkungslos. Zur Jodbestimmung als PdJ_2 verfährt man wie folgt:

Überwiegt Jod neben Chlor, so wird so weit verdünnt, dass aus 100 ccm der neutralen Lösung etwa 0,1 g PdJ_2 zu erwarten sind. Man löst in solchen 100 ccm 1,0 g NaCl und fällt unter Umschwenken mit 10 ccm der obigen Palladochloridlösung. Man erhitzt und erhält im Sieden, bis der anfänglich flockige Niederschlag pulverförmig ist. Nach 24 Stdn. wird filtriert, mit 100 ccm kaltem Wasser gewaschen und bei 132° getrocknet.

Ist die Jodmenge gering, so werden 100 ccm der mit HCl eben angesäuerten Lösung mit 1 ccm PdCl_2 -Lösung versetzt und bei gelegentlichem Umschwenken (bis zum anderen Tage bei Zimmerwärme stehen gelassen; bei sehr geringen Jodmengen wartet man zwei Tage. Der flockige Niederschlag wird wie oben behandelt. Schleicher.

Nachweis des Broms. Eine charakteristische Bromreaktion hat G. Denigès¹⁾ in hydrierten Strychninderivaten gefunden, die mit diesem Halogen Verbindungen von purpurroter Farbe und charakteristischem Absorptionsspektrum geben. Das Reagens wird wie folgt bereitet: 5 ccm einer 1 $\frac{0}{10}$ igen wässrigen Lösung von Strychninsulfat, 5 ccm HCl (1,19) und 4 bis 5 g amalgamiertes oder chemisch reines Zink werden kurz gekocht, während 5 bis 10 Minuten abkühlen lassen, unter fließendem Wasser abgekühlt; alsdann wird die Flüssigkeit abgegossen. 1 ccm dieser Lösung zu einer nicht über 1 $\frac{0}{100}$ igen wässrigen Bromlösung zugefügt und geschüttelt, erzeugt eine mit der Verdünnung abnehmende purpurrote Farbe, die einen Absorptionsstreifen im Gelben ($\lambda = 550$) besitzt, der bei grösseren Konzentrationen ins Grüne und Blaue wandert. Die Erkennungsgrenze liegt bei 0,01 mg in 100 ccm Lösung, doch ist es bei diesen Verdünnungen ratsam, vor

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 9, 542, (1912).