Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Über den Nachweis des Quecksilbers als Oxydimercuriammoniumjodid.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

Unter den Reaktionen zum Nachweis des Quecksilbers habe ich in meinen Vorlesungen über qualitative Analyse und Ausmittlung der Gifte bisher stets die Einwirkung des Chlorammoniums auf eine alkalische Quecksilberjodidjodkaliumlösung erwähnt, eine Reaktion, welche die Umkehr der Nefsky'schen ist, die zum Nachweis kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniaksalzen benutzt wird. Obgleich es mir auffiel, daß diese so einfache und naturgemäße Methode des Nachweises des Quecksilbers in keinem der ausführlichen Lehr- und Handbücher angegeben ist, welche die erwähnten analytisch-chemischen Fächer behandeln, so habe ich doch darauf verzichtet, die Empfindlichkeit der Reaktion besonders noch hervorzuheben, von der ich mich wiederholt während des praktischen Unterrichts überzeugte, wenn die — allerdings auch als weniger gut anerkannte — Reaktion mit Jodkaliumlösung dem Untersuchenden ausblieb. Nachdem nun in der neuesten Auflage von Dragendorff's Ermittlung von Giften die Umkehr der Nefsky'schen Reaktion beim Quecksilbernachweis nicht angeführt ist, muß ich annehmen, daß man überhaupt der hier zu behandelnden Methode nicht die gebührende Aufmerksamkeit schenkte oder daß das Naturgemäße der Methode nicht einmal auffiel. Die folgenden Beobachtungen sollen die Empfindlichkeit der Reaktion darthun.

Versetzt man eine Quecksilberchloridlösung mit so viel Jodkalium, daß eine klare Flüssigkeit wieder entsteht, fügt dann Natronlauge hinzu und schließlich einen Tropfen Chlorammonium, so erhält man eine Trübung von Gelb bis Braun, je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers. Der Niederschlag resp. die Trübung entsteht in Folge der Bildung von Oxydimercuriammoniumjodid:

Ist die Menge des vorhandenen Quecksilbers etwas beträchtlich, so entsteht jedesmal zunächst der rote Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher sich in der überschüssigen Jodkaliumlösung löst; in dem

anderen Falle bewirkt der Zusatz von Jodkalium zur Quecksilberchloridlösung scheinbar keine Veränderung. Dieses Verhalten des Chlorammoniums einer alkalischen Quecksilberjodidjodkaliumlösung gegenüber ergibt sich aber als notwendige Konsequenz des Nef'sler'schen Nachweises des Ammoniaks. Nach den Untersuchungen von Reihsteiner¹⁾ läßt sich mit Hilfe des Nef'sler'schen Reagens $\frac{1}{500\,000}$ Ammoniak durch die nach einer Viertelstunde eintretende schwach gelbe Trübung als äußerste Grenze erkennen. Unter der Voraussetzung, daß die bei dem Ammoniaknachweis verwendete alkalische Quecksilberjodidjodkaliumlösung, die in relativ großer Menge angewendet wird, selbst nicht lösend auf den Niederschlag einwirken würde, würde sich aus der obigen Empfindlichkeitsgrenze für den Quecksilbernachweis die Grenze $\frac{1}{42\,500}$ und für Quecksilberchlorid die Grenze circa $\frac{1}{31\,000}$ ergeben. Für das Zinnchlorür wird als Empfindlichkeitsgrenze $\frac{1}{40\,000}$ bis $\frac{1}{50\,000}$ angegeben. Ergab sich durch diese Überlegung, daß die Empfindlichkeit des Zinnchlorürs größer bleiben würde, so ergab sich aus der Eigenschaft des Oxydimercuriammoniumjodids, daß für nicht gerade zu verdünnte Lösungen des Quecksilbers die Reaktion mit Chlorammonium nach vorherigem Zusatze von Jodkalium und Natronlauge mindestens wegen der charakteristischen Färbung zur Kontrollierung der mit Zinnchlorür gefundenen Resultate dienen könne. Es blieben somit die Fragen zu erörtern: 1. wie viel Quecksilber und 2. in welcher Verdünnung sich das Quecksilber als Oxydimercuriammoniumjodid noch nachweisen lasse. An die Erörterung dieser beiden Fragen war dann die dritte geknüpft, unter welchen günstigsten Bedingungen das Quecksilber aufgefunden werden könne. Was die erste Frage betrifft, so bemerke ich schon von vornherein, daß die Bildung der Quecksilberjodammoniumverbindung charakteristischer ist als die Bildung von Calomel oder metallischem Quecksilber; in Lösungen entstand noch deutlich ein gelber oder brauner Niederschlag, wo die Reaktion mit Zinnchlorür schon fast zweifelhaft wurde. Was die zweite Frage angeht, die nach dem Grad der Verdünnung, so ergab sich, daß die Empfindlichkeitsgrenze weiter liegt, als die vorher berechnete $\frac{1}{42\,500}$ bezüglich des Quecksilbers und $\frac{1}{31\,000}$ bezüglich des Sublimats. Die dritte Frage wurde durch die Untersuchung über das Verhalten der Trübung resp. des Niederschlags gegenüber einer Jodkaliumlösung er-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, p. 353.

ledigt. Die Menge der zugesetzten Jodkaliumlösung ist von Einfluß auf die Empfindlichkeit.

Die zu den Versuchen verwendete Quecksilberlösung enthielt 0,122 g Quecksilberchlorid und 2 g Jodkalium zum Liter gelöst. Die Natronlauge war bereitet aus 100 Teilen konzentrierter Natronlauge (spez. Gew. 1,34) und 100 Teilen Wasser, die Salmiaklösung aus 10 Teilen Salmiak und 50 Teilen Wasser.

I. Versuchsreihe.

Angewendete HgCl_2 -Lösung	Entsprechende HgCl_2 -Menge	Natronlauge	Chlor- ammonium	Beobachtung
0,4 ccm	0,0000488 g	6 Tropfen	1 Tropfen	Starke Trübung momentan und bei Anwendung von 0,1 ccm noch starke Ausscheidung.
0,4 "	0,0000488 "	6 "	1 "	
0,3 "	0,0000366 "	6 "	1 "	
0,3 "	0,0000366 "	6 "	1 "	
0,2 "	0,0000244 "	3 "	1 "	
0,2 "	0,0000244 "	3 "	1 "	
0,1 "	0,0000122 "	3 "	1 "	
0,1 "	0,0000122 "	3 "	1 "	

II. Versuchsreihe.

50 ccm der obigen Quecksilberjodidjodkaliumlösung wurden mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt. Bei Anwendung von 0,4 ccm (entsprechend 0,0000122 g HgCl_2), 0,3 ccm (entsprechend 0,00000919 g HgCl_2), 0,2 ccm (entsprechend 0,0000061 g HgCl_2) und 0,1 ccm (entsprechend 0,00000306 g HgCl_2) der verdünnten Quecksilberlösung, 6 Tropfen Natronlauge und 1 Tropfen Salmiaklösung war mit Sicherheit keine Trübung zu beobachten. Als aber in 15 mm weiten Reagenzröhren circa 2 ccm Natronlauge, welche mit einem Tropfen Salmiaklösung versetzt war, vorsichtig mit 1 oder $\frac{1}{2}$ ccm verdünnter Quecksilberlösung überschichtet wurden, machte sich alsbald eine milchig-weiße Trübung bemerkbar. Bei Prüfung von 0,3 ccm verdünnter Quecksilberlösung in derselben Weise war bei scharfer Beobachtung die Trübung ebenfalls bemerkbar, jedoch wirkte hier die Spiegelung der Flüssigkeiten störend.

III. Versuchsreihe.

Während sich aus der ersten und zweiten Versuchsreihe ergibt, daß sehr kleine Mengen Quecksilber, welche sich in verhältnismäßig

konzentrierter Lösung befinden, noch mit Sicherheit nachgewiesen werden können, ergibt sich aus der dritten Versuchsreihe, welche kleinsten Mengen Quecksilber in verdünnten Lösungen sich nachweisen lassen. Die in der Zusammenstellung verzeichneten Kubikcentimeter der konzentrierteren (s. o.) Quecksilberlösung wurden in 38 mm weiten Cylindern zu 50 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt und dann mit 15 ccm einer ammoniakalischen Natronlauge versetzt, welche aus 80 ccm der obigen Natronlauge und 12 Tropfen der obigen Salmiaklösung bereitet war.

Angewendete HgCl ₂ -Lösung	Entsprechende HgCl ₂ -Menge	Beobachtung
10 ccm	0,00122 g	Während des Einfließens der Natronlauge entstand die Trübung mit abnehmender Intensität bei den verschiedenen Versuchen.
10 "	0,00122 "	
9 "	0,001098 "	
9 "	0,001098 "	
8 "	0,000976 "	
8 "	0,000976 "	
7 "	0,000854 "	
7 "	0,000854 "	

Bei Anwendung von 6 ccm und 5 ccm Quecksilberlösung entstand bisweilen Trübung, bisweilen blieb dieselbe aus. Bei Anwendung von 7 ccm Lösung blieb die Trübung niemals aus. Die Empfindlichkeitsgrenze will ich daher aus der bei Anwendung von 7 ccm Sublimatlösung gemachten Beobachtung ableiten. Es ergibt sich diese Grenze aus der Gleichung:

$$0,000854 : 50 = 1 : x \quad (= 58548).$$

Für metallisches Quecksilber ist dann die Empfindlichkeitsgrenze:

$$a) \quad 135,5 : 100 = 1 : x \quad (= 0,7380)$$

$$b) \quad 0,7380 : 58548 = 1 : y \quad (= 79336).$$

Ausführung der Prüfung.

Will man eine verdünnte wässrige oder angesäuerte Lösung auf Quecksilber prüfen, so versetzt man einen Teil derselben mit wenig Jodkaliumlösung, fügt nun etwas Natronlauge und etwas Chlorammoniumlösung hinzu. Die Menge der Natronlauge richtet sich nach der Verdünnung der Quecksilberlösung und der angewendeten Menge. In der Regel genügen einige Kubikcentimeter (circa 5 ccm); bei sehr ver-

dünnten Lösungen prüft man entweder mit Tropfen (Versuchsreihe I) oder durch Übersichten (Versuchsreihe II). Die Jodkaliummenge darf nur in geringem Überschufs vorhanden sein, da eine konzentriertere Jodkaliumlösung resp. ein Überschufs des Jodkaliums lösend auf das Oxydimercuriammoniumjodid einwirkt. Entsteht keine Trübung oder keine Zone, so ist dieses ein Zeichen, daß kein Quecksilber zugegen war, vorausgesetzt, daß die Quecksilbermenge nicht außerhalb der Empfindlichkeitsgrenze lag.

Um zu erproben, ob auch bei Gegenwart organischer Substanzen die Methode brauchbar sei, wurde folgende Vorprüfung ausgeführt:

Blut, welches mit etwa 10 Teilen Wasser versetzt war, wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert. Von der filtrierten chlorfreien Lösung wurden verschieden große Mengen mit 7 ccm konzentrierter Quecksilberjodidjodkaliumlösung (s. o.) und so viel destilliertem Wasser versetzt, daß das Ganze 50 ccm betrug. Auf Zusatz von Natronlauge trat sofort Dunkelfärbung ein und nach kurzer Zeit entstand stets eine Trübung. Dunkelfärbung trat auch ein, wenn das Oxydationsgemisch allein mit Natronlauge versetzt wurde, jedoch blieb die Trübung jedesmal aus. In Folge dieser günstigen Resultate ist zu vermuten, daß nach der erwähnten Art das Quecksilber auch in dem Harn sich unmittelbar nachweisen läßt, nachdem die organische Substanz vorher mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert worden war. Bei den obigen Vorprüfungen war ein Zusatz von Salmiak nicht einmal nötig, da bei der Oxydation des Blutes der organische Stickstoff zu Ammoniak schon oxydiert wurde.

Über die Empfindlichkeit des Mangannachweises mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

Früher hatte ich schon an anderen Orten darauf hingewiesen, daß kleine Mengen von Mangan sich durch die Ausscheidung oder Dunkelfärbung zu erkennen geben, welche entsteht, wenn Wasserstoffsuperoxyd zu einer alkalischen oder ammoniakalischen Manganlösung zugesetzt wird, selbst dann, wenn vorher die Flüssigkeit vollständig farblos war. Dieses Verhalten ist darum beachtenswert, weil in der qualitativen Analyse in den meisten Fällen die anderen schärfsten