Fällung nach W. Heintz mußte angenommen werden, daß nur eine Säure vorlag; denn sämtliche Fraktionen schmolzen bei 58 bis 60° C., nach dem wiederholten Umkrystallisieren bei 62° C.

Bei der Elementaranalyse der getrockneten Säure gaben:

I.	0,229 g	0,6297 g	CO ₂ = 74,98	Proz. C,
		0,2605 g	H ₂ O = 12,63	" H.
II.	0,227 g	0,6228 g	CO ₂ = 74,79	" C,
		0,2561 g	H ₂ O = 12,53	" H.
III.	0,2295 g	0,6302 g	CO ₂ = 74,87	" C,
		0,2571 g	H ₂ O = 12,44	" H.

Berechnet für Palmitinsäure (C₁₆H₃₂O₂):

C 75,00 Proz.

H 12,50 "

Das Fett des *Amanita pantherina* besteht sonach aus

Ölsäure,
Palmitinsäure,
Glycerin,
Phytosterin.

2. Fett aus *Boletus luridus*.

Die qualitative Zusammensetzung dieses Fettes war die gleiche wie die des Pantherschwammfettes. Der Gehalt an freier Fettsäure war noch höher als bei *Amanita pantherina* und belief sich auf 62,3 Proz. der Gesamtmenge der Fettsäuren.

Das Vorhandensein der reichlichen Mengen freier Säuren in beiden Fetten dürfte wohl auf eine spontane Spaltung der Cholesterinfette zurückzuführen sein.

Über die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe.

Von Karl Polstorff und Karl Bülow.

(Eingegangen den 16. V. 1891.)

Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Kupfergruppe wird auch bei quantitativen Bestimmungen vielfach nach derselben Methode ausgeführt, welche für die qualitative Trennung dieser Metalle

allgemein gebräuchlich ist. Es werden hiernach die Sulfide, die durch Digerieren mit Ammoniumsulfidlösung von den Sulfiden der Arsengruppe befreit sind, mit mäßig konzentrierter Salpetersäure bei Siedehitze behandelt. Diesem Verfahren haften indessen mehrere Übelstände an. Zunächst muß der Niederschlag der Sulfide völlig frei von Chlorverbindungen sein, was sich häufig, wenn Lösungen in Salzsäure oder in Königswasser anzuwenden waren, nur schwierig erreichen läßt. Sodann wird bei Anwesenheit von Bleisulfid dieses leicht zum Teil zu Bleisulfat oxydiert, welches dann beim Quecksilbersulfid zurückbleibt. Schließlich ist auch die Abtrennung der Sulfide der Arsengruppe durch Ammoniumsulfid keine bequeme und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfid keine glatte.

Eine Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd bei diesen Trennungen zu verwenden, scheint bislang nicht versucht zu sein, obgleich es bekannt ist, daß in dieser Mischung das Quecksilbersulfid sich leicht auflöst und aus einer solchen Lösung durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid wieder abgeschieden werden kann. Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, bei denen es sich meistens nicht um Trennungen verschiedener, sondern um die Isolierung einzelner Metalle handelt, hat der eine von uns diese Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd seit längeren Jahren benutzt und bei den Übungsanalysen im Laboratorium stets anwenden lassen, nachdem qualitative Versuche gezeigt hatten, daß auch die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders in Frage kommenden Metalle, wie Silber, Blei, Kupfer, Arsen und Antimon, glatt gelingt.

Es schien nun von Interesse, diese Trennungsweise auch quantitativ zu verfolgen, und haben wir deshalb die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt. Diese Versuche zeigen, daß die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden des Silbers, Bleies, Wismuts und Kupfers mit Kaliumhydroxyd enthaltendem Kaliumsulfid eine sehr scharfe ist, eine Trennung desselben vom Cadmiumsulfid jedoch nicht gelingt. Die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns gehen mit dem Quecksilbersulfid glatt in Lösung; während nun aber durch Erwärmen dieser Lösung mit Ammoniumchlorid die Trennung des Quecksilbersulfids vom Arsen und Antimon exakt erfolgt, ist uns eine Trennung desselben vom Zinn nicht geglückt.

Zu den Trennungen benutzten wir eine Mischung gleicher Volumina

Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung von äquivalentem Gehalte (15 Proz. KOH). Zur Darstellung der Kaliumsulfidlösung wurde die Kalilauge (15 Proz.) mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt, eine gleiche Menge Kalilauge zugefügt und nach mehrtägigem Stehen filtriert. Die bei den Trennungen verwendete Kalilauge und ebenso die zur Abscheidung des Quecksilbersulfids benutzte Salmiaklösung waren durch Zusatz kleiner Mengen Kalium- bzw. Ammoniumsulfid von dem stets vorhandenen Eisen befreit.

I. Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid.

A. Das Quecksilber wurde stets als Sulfid bestimmt. Diese Bestimmungswise ist entschieden die einfachste, und wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden, absolut genau. Man führt dieselbe am besten aus, indem man die stark verdünnte (250 bis 300 ccm) und genügend mit Salzsäure (15 bis 20 ccm HCl von 25 Proz.) angesäuerte Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ca. 90° erhitzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar erscheint. Dann erhitzt man einige Minuten unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag dicht und körnig wird, leitet nochmals einige Minuten Schwefelwasserstoff ein und filtriert, sobald der Niederschlag sich nach einigen Minuten abgesetzt hat. Das zum Auswaschen dienende schwefelwasserstoffhaltige Wasser versetzt man mit einigen Tropfen Salzsäure.¹

Das Quecksilber wurde als Chlorid eingewogen. Letzteres war durch wiederholtes Umkrystallisieren sorgfältig gereinigt und seine Reinheit durch nachstehende Bestimmungen festgestellt.²

	1.	2.	3.
Angewandt HgCl_2 . . .	0,2361	0,2217	0,2922
Erhalten HgS	0,2021	0,1898	0,2504
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,23607	0,2217	0,29249
<hr/>			
	= 99,98 Proz. = 100,0 Proz. = 100,10 Proz.		

¹ Es hat sich bei diesen Arbeiten herausgestellt, daß es überhaupt empfehlenswert ist, beim Auswaschen der Schwefelwasserstoffniederschläge das schwefelwasserstoffhaltige Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure bzw. Salpetersäure anzusäuern. Es wird dadurch das lästige Trübwerden der Waschwässer, selbst beim Zinnsulfid, vollständig vermieden.

² Eine Prüfung des Quecksilberchlorids ist auch nach mehrfachem Umkrystallisieren durchaus erforderlich, da dasselbe hartnäckig Verunreinigungen (Alkalichloride) zurückhält. So wurden in einem aus käuf-

B. Es wurde nun zunächst festgestellt, ob das Quecksilbersulfid aus seiner Lösung in kalihaltiger Kaliumsulfidlösung durch Salmiak quantitativ abgeschieden wird. Hierzu wurden genau eingewogene Mengen Quecksilberchlorid als Sulfid gefällt, dieses in kalihaltiger Kaliumsulfidlösung gelöst und die auf 250 bis 300 ccm verdünnte Lösung mit Salmiaklösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis auf weiteren Zusatz von Salmiak eine Ausscheidung nicht mehr erfolgte. Das Quecksilbersulfid wurde gesammelt und nach dem Auswaschen mitsamt dem Filter in einem Becherglase zunächst in der Kälte mit Salzsäure und Kaliumchlorat digeriert, bis Entfärbung eingetreten war. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Chlorgeruch völlig verschwunden und angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier durch die Dämpfe nicht mehr gefärbt wurde. Aus der filtrierten Lösung¹ wurde dann wie bei A das Quecksilber als Sulfid abgeschieden.

	1.	2.	3.
Angewandt HgCl_2 . . .	0,2313	0,2265	0,1805
Erhalten HgS	0,1978	0,1936	0,1548
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,23105	0,22614	0,18082
	= 99,89 Proz. = 99,84 Proz. = 100,19 Proz.		

Diese Bestimmungen zeigen, daß das Quecksilbersulfid aus seiner Lösung in Kaliumhydroxydkaliumsulfid durch Salmiak quantitativ gefällt wird.

II. Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Kupfer- und Arsengruppe.

1. Trennung des Quecksilbersulfids vom Bleisulfid.

a) Das Blei wurde als Nitrat eingewogen, als Sulfid gefällt und als Sulfat gewogen. Das Bleinitrat wurde aus Mennige dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Das Bleisulfid wurde

lichem Sublimat durch 4maliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Präparate nur 99,55 Proz. bzw. 99,56 Proz. HgCl_2 gefunden. Als dasselbe unter Anwendung gestörter Krystallisation 2mal aus Alkohol und 2mal aus Wasser umkrystallisiert war, wurden 100,26 Proz., 99,87 Proz. und 99,96 Proz. HgCl_2 gefunden. P.

¹ Auch beim Auswaschen solcher Filterreste empfiehlt es sich, das Wasser anzusäuern, um ein Trübwerden des Waschwassers zu vermeiden. Wahrscheinlich wird dieses Trübwerden der Waschwässer durch einen geringen Ammoniakgehalt des destillierten Wassers veranlaßt, wenigstens konnte ich jedesmal, wenn ich diese lästige Erscheinung beobachtete, in dem destillierten Wasser deutliche Ammoniakreaktion erhalten. P.

zur Umwandlung in Sulfat nach dem Trocknen in eine Porzellanschale gebracht, das Filter im Porzellantiegel verascht, die Asche mit dem Niederschlage vereinigt, beide mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure übergossen und nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst abgeraucht, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 3 bis 4 Proz. verdünnt, aufgekocht, das Bleisulfat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (3 bis 4 proz.), dann mit Alkohol ausgewaschen und das Bleisulfat nach Veraschen des Filters im Porzellantiegel und Behandeln der Asche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewogen.

Die Reinheit des Bleinitrats ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. .	0,2095	0,1487
Erhalten PbSO_4	0,19156	0,13596
Entsprechend $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.	0,20926	0,1485
	= 99,88 Proz.	= 99,88 Proz.

b) Es wurde dann eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Bleinitrat und Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag vom durchstossenen Filter mit heissem Wasser, dem eine kleine Menge der kalihaltigen Kaliumsulfidlösung zugesetzt war, in ein Becherglas gespritzt. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde kalihaltige Kaliumsulfidlösung in entsprechender Menge (20 bis 25 ccm) zugefügt, nach dem Verdünnen mit Wasser¹ aufgekocht und nach dem Absetzen das Bleisulfid auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrate wurde das Quecksilbersulfid nach I B abgeschieden und nach I A bestimmt.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. .	0,1414	0,1694	0,2167
Erhalten PbSO_4	0,12966	0,15506	0,19796
Entsprechend $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.	0,1416	0,16943	0,21625
	= 100,18 Proz.	= 100,02 Proz.	= 99,79 Proz.
Angewandt HgCl_2	0,1452	0,1511	0,1761
Erhalten HgS	0,1346	0,1293	0,1508
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,1455	0,15103	0,17613
	= 100,2 Proz.	= 99,95 Proz.	= 100,03 Proz.

¹ Es wurde bei dieser, wie bei den nachfolgenden Trennungen stets mit ca. 250 bis 300 ccm Flüssigkeit gearbeitet.

Die Trennung des Quecksilbersulfids vom Bleisulfid erfolgt demnach völlig glatt.

2. Trennung des Quecksilbersulfids vom Silbersulfid.

Das Silber wurde als Nitrat eingewogen. Letzteres war aus reinem Metall mit der nötigen Sorgfalt hergestellt.

Silbernitrat und Quecksilberchlorid wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Sulfide vereinigt und dann wie bei II. 1. b getrennt. Das Silbersulfid wurde nach dem Trocknen von dem Filter entfernt, dieses im Tiegel verascht und die Asche samt dem Niederschlage in chlorfreier Salpetersäure gelöst. Nachdem der abgeschiedene Schwefel durch Filtration entfernt, wurde das Silber als Chlorid gefällt und gewogen.

	1.	2.	3.
Angewandt AgNO_3 . . .	0,1654	0,1220	0,190
Erhalten AgCl . . .	0,13979	0,10309	0,16029
Entsprechend AgNO_3 . . .	0,1656	0,12213	0,18989
	<hr/>		
	= 100,12 Proz.	= 100,11 Proz.	= 99,94 Proz.
Angewandt HgCl_2 . . .	0,1225	0,210	0,0934
Erhalten HgS . . .	0,1049	0,1796	0,080
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,12253	0,20979	0,09345
	<hr/>		
	= 100,03 Proz.	= 99,9 Proz.	= 100,05 Proz.

3. Trennung des Quecksilbersulfids vom Kupfersulfid.

a) Das Kupfer wurde als Sulfat eingewogen und als Sulfür bestimmt. Das Sulfat war aus metallischem Kupfer dargestellt, durch mehrmaliges Umkrystallisieren unter Anwendung gestörter Krystallisation gereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Reinheit dieses Sulfates ergab sich aus folgenden Bestimmungen:¹

¹ Nachdem die vorliegende Arbeit als Dissertation erschienen war,* machte J. Uhl** darauf aufmerksam, daß das Kupfersulfid beim Glühen im Wasserstoffstrome unter Umständen zu Metall reduziert werden kann. Ich bemerke daher, daß bei den hier mitgeteilten Bestimmungen das Glühen des Kupfersulfids unter Zusatz kleiner Mengen reinen Schwefels wiederholt wurde, bis das Gewicht völlig konstant blieb. Nach meinen Erfahrungen ist eine Reduktion zu Metall nicht zu befürchten, wenn das Kupfersulfid im Rose'schen Tiegel unter Einleiten von Wasserstoff bis zum Verschwinden des Schwefeldioxydgeruches auf ganz kleiner Flamme und erst dann einige Minuten scharf erhitzt wird. P.

* K. Bülow. Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe. Göttingen (April) 1890

** Berl. Ber. XXIII, 2153.

	1.	2.
Angewandt $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.	0,495	0,2661
Erhalten Cu_2S	0,15749	0,08489
Entsprechend $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,4955	0,2671

= 100,1 Proz. = 100,37 Proz.

b) Die Fällung und Trennung des Kupfersulfids und Quecksilbersulfids wurde wie bei II. 1. b ausgeführt. Das hierbei abgeschiedene Kupfersulfid wurde, da es Alkali zurückhalten konnte, nicht direkt durch Glühen in Sulfür übergeführt, sondern in Salpetersäure gelöst und wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt.

	1.	2.	3.
Angewandt $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,2247	0,2544	0,1756
Erhalten Cu_2S	0,07169	0,08099	0,05599
Entsprechend $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,2255	0,2548	0,17617

= 100,36 Proz. = 100,16 Proz. = 100,32 Proz.

Angewandt HgCl_2 . . .	0,1682	0,090	0,1108
Erhalten HgS	0,1443	0,0769	0,0946
Entsprechend HgCl_2 . .	0,16855	0,08982	0,1105

= 100,2 Proz. = 99,8 Proz. = 99,73 Proz.

4. Trennung des Quecksilbersulfids vom Wismutsulfid.

a) Das Wismut wurde als Oxyd eingewogen, als Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt. Das Wismutoxyd wurde dargestellt, indem man mehrfach aus Salpetersäure umkrystallisiertes Trinitrat durch heißes Wasser zersetzte und das gut ausgewaschene basische Nitrat glühte. Vor der Einwägung wurde das Wismutoxyd nochmals im Porzellantiegel durchgeglüht. Bei der Fällung des Wismutkarbonates wurde die heiße salpetersaure Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann ein heißes Gemisch von Ammoniak und Ammoniumkarbonat im möglichst geringen Überschuß zugefügt und die Flüssigkeit noch einige Minuten im bedeckten Becherglase gekocht. Zur Überführung des Karbonates in Oxyd wurde der getrocknete Niederschlag so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die Reste des Niederschlages auf dem Filter in heißer, mäßig konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel verdampft und der Rückstand durch schwaches Glühen zersetzt. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht und nach anfangs schwachem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz geblüht.

Bei einer Prüfung des Wismutoxydes wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.
Angewandt Bi_2O_3 . . .	0,2266	0,3470
Erhalten Bi_2O_3 . . .	0,2264	0,3469
	<hr/>	
	= 99,91 Proz. = 99,97 Proz.	

b) Bei der Trennung der beiden Metalle wurden Quecksilberchlorid und Wismutoxyd durch konzentrierte Salzsäure in Lösung gebracht. Dann wurde vorsichtig mit heissem Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Hauptmenge der Metalle ausgefällt war. Hierauf wurde stark mit heissem Wasser verdünnt, bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Sulfide nach II. 1. b. getrennt. Das abgeschiedene Wismutsulfid wurde samt dem Filter im Becherglase mit ziemlich konzentrierter Salpetersäure erwärmt, bis völlige Lösung erfolgt war, dann wurde filtriert und die Filterreste mit heisser verdünnter Salpetersäure vollständig ausgewaschen. Nachdem aus dem Filtrat die Salpetersäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade zum größten Teil entfernt war, wurde das Wismut als Karbonat gefällt.

	1.	2.	3.
Angewandt Bi_2O_3 . . .	0,2850	0,2461	0,1053
Erhalten Bi_2O_3 . . .	0,2845	0,2462	0,1051
	<hr/>		
	= 99,82 Proz. = 100,04 Proz. = 99,81 Proz.		
Angewandt HgCl_2 . . .	0,2109	0,1079	0,2469
Erhalten HgS . . .	0,1807	0,0923	0,2113
Entsprechend HgCl_2 . .	0,21107	0,1078	0,2468
	<hr/>		
	= 100,08 Proz. = 99,92 Proz. = 99,90 Proz.		

5. Trennung des Quecksilbersulfids vom Cadmiumsulfid.

a) Das Cadmium wurde als Oxyd eingewogen. Um dieses in reinem Zustande zu erhalten, wurde Cadmiumsulfat durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und dann durch Eingießen in überschüssige heisse Ammoniumkarbonatlösung in Karbonat übergeführt. Das Karbonat wurde nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und diese Lösung wieder in überschüssige heisse Lösung von Ammoniumkarbonat eingegossen. Das jetzt erhaltene Cadmiumkarbonat wurde sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Vor dem Abwägen wurde das Cadmiumoxyd stets noch einmal im Porzellantiegel durchgeglüht. Bei den Bestimmungen wurde die siedende

Cadmiumlösung (Nitrat) mit Dinatriumkarbonatlösung im möglichst geringen Überschufs versetzt, noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, der Niederschlag dann gut ausgewaschen und getrocknet. Das trockene Cadmiumkarbonat wurde so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die Reste des Niederschlages auf dem Filter in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel verdampft und der Rückstand durch schwaches Glühen zersetzt. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht und nach anfänglich schwachem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Reinheit des verwendeten Cadmiumoxydes und die Brauchbarkeit der Abscheidungsweise zeigten folgende Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt CdO	0,2430	0,097
Erhalten CdO	0,2433	0,0968
	<hr/>	<hr/>
	= 100,10 Proz.	= 99,80 Proz.

b) Zur Trennung der beiden Metalle wurden Cadmiumoxyd und Quecksilberchlorid in verdünnter Salpetersäure gelöst, die genügend verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der Niederschlag in der unter II. l. b. angegebenen Weise mit der Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung behandelt. Hierbei zeigte sich aber, daß der in dieser Mischung unlösliche Teil des Niederschlages nicht, wie wir erwartet hatten, die gelbe Färbung des Cadmiumsulfids annahm, sondern selbst beim längeren Digerieren mit größeren Mengen der Kaliumsulfidkaliumhydroxydmischung eine dunkelbraune Färbung beibehielt. Es wurde also offenbar ein Teil des Quecksilbersulfids von dem Cadmiumsulfid zurückgehalten. Eine weitere Untersuchung dieses Rückstandes zeigte denn auch, daß derselbe noch bedeutende Mengen Quecksilbersulfid enthielt, und mehrfache Wiederholung des Versuches ergab stets das gleiche Resultat. Ob hier Verbindungen der beiden Sulfide in bestimmten Verhältnissen vorliegen, ist noch nicht entschieden,¹ jedenfalls sind die Mengen des Quecksilbersulfids, welche beim Cadmiumsulfid zurückbleiben können, sehr bedeutend, und ist die Bindung eine ziemlich feste, denn, wie weitere Versuche zeigten, läßt sich auch durch Kochen dieser Niederschläge mit Salpetersäure das Cadmiumsulfid nicht vom Quecksilbersulfid trennen. Bei den folgenden Versuchen fanden Queck-

¹ Der eine von uns wird versuchen, dies durch weitere Untersuchungen festzustellen.

silber und Cadmium in äquivalenten Mengen Verwendung. Es wurden 2,71 g Quecksilberchlorid und 1,28 g Cadmiumoxyd genau abgewogen, ersteres in Wasser, letzteres in Salpetersäure gelöst und jede der beiden Lösungen mit Wasser auf 1 l verdünnt. Je 100 ccm dieser Lösungen wurden gemischt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Sulfide nach II. 1. b. behandelt. Es wurden erhalten:

	1.	2.
Angewandt HgCl_2	0,271	0,271
Erhalten HgS	0,0936	0,0918
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,1093	0,1072
<hr/>		
		= 40,30 Proz. = 39,60 Proz.

Die mit den Filtern veraschten Niederschläge hinterliessen nur einen der Filterasche entsprechenden Rückstand, das Quecksilbersulfid war also frei von Cadmiumsulfid. Bei diesen Versuchen war somit die Hauptmenge des Quecksilbersulfids beim Cadmiumsulfid zurückgeblieben. Diese Sulfide wurden nun mit völlig chlorfreier, mässig konzentrierter Salpetersäure im Becherglase anhaltend gekocht und in der filtrierten Lösung das Cadmium bestimmt. Es wurden erhalten bei 1. 0,0907 CdO = 70,86 Proz., bei 2. 0,0966 CdO = 75,47 Proz. Die beim Kochen mit Salpetersäure gebliebenen Rückstände wurden in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der völlig ausgewaschene Niederschlag wiederum mit Salpetersäure gekocht und in der erhaltenen Lösung das Cadmium bestimmt. Es wurden erhalten bei 1. 0,0206 CdO = 16,09 Proz., bei 2. 0,0266 CdO = 20,78 Proz. Also auch jetzt war noch ein Teil des Cadmiumsulfids beim Quecksilbersulfid zurückgeblieben.

Die hier erhaltenen Resultate mußten auffallend erscheinen, da bislang die Trennung des Cadmiumsulfids vom Quecksilbersulfid durch Kochen mit mässig konzentrierter Salpetersäure für zuverlässig galt.¹ Wir haben deshalb weitere Versuche über die Brauchbarkeit dieser Methode angestellt, indem wir die durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Cadmiumnitratlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge direkt mit Salpetersäure kochten. Auch hier blieb ein großer Teil des Cadmiumsulfids ungelöst. Der Rückstand wurde in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag wieder mit mässig

¹ Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl., S. 613.

konzentrierter Salpetersäure gekocht. Auch jetzt war das Cadmium noch nicht völlig in Lösung gebracht, denn als das zurückbleibende Quecksilbersulfid im Porzellantiegel verbrannt wurde, hinterließ es nicht unerhebliche Mengen Cadmiumoxyd. Es wurden hierbei abgetrennt durch Kochen mit Salpetersäure:

beim 1. Male	70,46 Proz.	70,00 Proz.
beim 2. Male	26,09 „	26,25 „
es blieben beim Hg zurück	3,35 „	3,74 „
<hr/>		
CdO	99,90 Proz.	99,99 Proz.

Es mußte nun noch versucht werden, ob das Verhalten des Cadmiums durch andere Metalle, wie Kupfer und Blei, beeinflusst wird, die Trennung desselben vom Quecksilber nach den beiden Methoden also bei Anwesenheit dieser Metalle besser erfolgt. Hierzu wurden genau abgewogene Mengen Quecksilberchlorid (ca. 0,2 g) mit entsprechenden, nicht genau gewogenen Mengen Cadmiumoxyd, Kupfersulfat und Bleinitrat in Lösung gebracht und die Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Solche Niederschläge wurden dann α nach II. 1. b mit der Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd behandelt; β mit mäßig konzentrierter Salpetersäure gekocht. Es zeigte sich, daß allerdings bei α größere Mengen von Quecksilbersulfid in Lösung gegangen (91,8 bezw. 95,8 Proz.) und bei β geringere Mengen Cadmiumsulfid beim Quecksilbersulfid zurückgeblieben waren als bei Abwesenheit von anderen Metallen der Kupfergruppe, von einer quantitativen Trennung aber auch hier nicht die Rede sein konnte.¹

Es gelingt also weder das Quecksilbersulfid vom Cadmiumsulfid durch Digerieren mit einer Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung, noch das Cadmiumsulfid vom Quecksilbersulfid durch Kochen mit mäßig konzentrierter Salpetersäure quantitativ zu trennen.

Cadmiumsulfid und Quecksilbersulfid scheinen sich demnach zu einer ziemlich widerstandsfähigen Verbindung vereinigen zu können. Es sei noch daran erinnert, daß Rosenblatt² durch Kaliumthiokarbonat das Quecksilbersulfid wohl von den Sulfiden des Bleies, Kupfers und Wismuts, nicht aber vom Cadmiumsulfid trennen konnte.

Bei der großen Analogie der Cadmium- und Zinkverbindungen

¹ Ausführlicher in Bülow's Dissertation.

² Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXVI, 15.

mußte es von Interesse erscheinen, festzustellen, ob auch das Zinksulfid mit Quecksilbersulfid eine durch kalihaltige Kaliumsulfidlösung nicht zerlegbare Verbindung liefert. Diese Versuche wurden, da sie für die analytische Chemie nicht von Wichtigkeit sind, zunächst nur qualitativ angestellt.

Es wurden einige Dezigramme Zinksulfat und Quecksilbersulfid in Wasser gelöst, die verdünnte Lösung mit Natriumacetat versetzt und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit reichlichen Mengen der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxydmischung digeriert und hierbei ein grau gefärbter Rückstand erhalten. Wurde dieser nach gutem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure gekocht, so ging das Zinksulfid in Lösung, während erhebliche Mengen von schwarzem Quecksilbersulfid ungelöst blieben. In der That zeigen also Cadmiumsulfid und Zinksulfid dem Quecksilbersulfid gegenüber ein ähnliches Verhalten.

6. Trennung des Quecksilbersulfids vom Arsensulfid.

a) Das Arsen wurde als Trioxyd eingewogen, als Magnesiumammoniumarseniat gefällt und als Magnesiumpyroarseniat ausgewogen.

Reines Arsentrioxyd wurde für diese Bestimmungen in folgender Weise dargestellt: Kautliches Arsenikglas wurde zunächst durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure in Arsensäure übergeführt und letztere durch vorsichtiges Erhitzen möglichst von Salpetersäure befreit. In die verdünnte wässrige Lösung dieser Arsensäure wurde vorsichtig Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das vorhandene Antimon eben ausgefällt war, aus der filtrierten Flüssigkeit durch anhaltendes Erwärmen der Schwefelwasserstoff völlig entfernt und dieselbe dann mit Schwefeldioxyd gesättigt. Beim längeren Stehen scheidet sich ein ganz reines Arsentrioxyd in kleinen glänzenden Krystallen aus.

Bei den Bestimmungen des Arsens wurde das in bekannter Weise abgeschiedene Magnesiumammoniumarseniat, nachdem es einige Male mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen war, stets wieder in möglichst wenig Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Um das Magnesiumammoniumarseniat in Pyroarseniat überzuführen, wurde der getrocknete Niederschlag so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die am Filter haftenden Reste des Niederschlages in verdünnter heißer Salpetersäure gelöst, diese Lösung im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand durch

schwaches Glühen zersetzt; dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht, dieser längere Zeit auf ganz kleiner Flamme erhitzt, allmählich die Flamme verstärkt und schließlich bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die zur Kontrolle angestellte Prüfung des Arsentrioxys ergab folgende Zahlen:

	1.	2.
Angewandt As_2O_3 . . .	0,2673	0,1173
Erhalten $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. .	0,4182	0,1834
Entsprechend As_2O_3 . .	0,2671	0,11714
	<hr/>	
	= 99,92 Proz. = 99,86 Proz.	

b) Bei der Trennung des Arsens vom Quecksilber wurden Arsentrioxyd und Quecksilberchlorid in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst verdampft, der Rückstand in etwa 300 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 24 stündigem Stehen wurde der Niederschlag gesammelt, das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt und beim längeren Stehen noch ausfallende Reste des Arsensulfids später mit der inzwischen vom Quecksilbersulfid abgetrennten Hauptmenge vereinigt.

Das Filter wurde durchstoßen, der Niederschlag mit heißem Wasser, dem einige Tropfen der Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung zugesetzt waren, in ein Becherglas gespritzt und mit der genannten Mischung digeriert, bis völlige Lösung erfolgt war. Dann wurde mit Wasser etwas verdünnt, aufgekocht und Salmiaklösung zugefügt, bis eine Ausscheidung von Quecksilbersulfid nicht mehr erfolgte.

Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Quecksilbersulfid sich zusammengeballt und abgesetzt hatte, das nun abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nach I. B. weiter verarbeitet, aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure das Arsen als Pentasulfid gefällt und dieses nach längerem Stehen auf einem Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter in heißem Ammoniumsulfid gelöst, die Lösung in einer tiefen Porzellanschale fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert¹ und die mit Ammoniak übersättigte Lösung der Arsensäure

¹ Es ist zweckmäßig, Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst längere Zeit in der Kälte einwirken zu lassen. Die Oxydation des Arsensulfids (ebenso auch des Antimonsulfids) erfolgt dann viel glatter, als beim direkten Erwärmen.

mit ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung gefällt. Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Werte erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandt As_2O_3 . . .	0,2114	0,1240	0,1978
Erhalten $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. . .	0,3304	0,1940	0,3089
Entsprechend As_2O_3 . . .	0,21103	0,12391	0,1973
	= 99,83 Proz.	= 99,93 Proz.	= 99,75 Proz.
Angewandt HgCl_2 . . .	0,1734	0,2887	0,1742
Erhalten HgS	0,1484	0,2474	0,1493
Entsprechend HgCl_2 . . .	0,17334	0,28898	0,17439
	= 99,96 Proz.	= 100,09 Proz.	= 100,11 Proz.

7. Trennung des Quecksilbersulfids vom Antimonsulfid.

a) Das Antimon wurde als Trioxyd eingewogen. Dieses war aus einem durch mehrmalige Destillation gereinigten Antimontrichlorid in bekannter Weise dargestellt. Vor der Abwägung wurde das Antimonoxyd im Porzellanschiffchen im trockenen Kohlensäurestrome schwach erhitzt. Bei den Bestimmungen wurde das gut ausgewaschene Antimonpentasulfid getrocknet, die Hauptmenge in ein Porzellanschiffchen gebracht und im Kohlensäurestrome bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die dem Filter anhaftenden Reste des Antimonsulfids wurden in heißem Ammoniumsulfid gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgendes Glühen in Antimontetraoxyd übergeführt.

Die Reinheit des angewandten Antimonoxys ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt Sb_2O_3 . . .	0,0843 (Sb_2O_3)	0,1807 (Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3 . . .	0,0965 = 0,08267	0,2031 = 0,17399
„ Sb_2O_4 . . .	0,002 = 0,00189	0,0073 = 0,00691
Entsprechend Sb_2O_3 . . .	0,08456	0,1809
	= 100,30 Proz.	= 100,10 Proz.

b. Bei den Trennungen wurden Antimonoxyd und Quecksilberchlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kaliumchlorat oxydiert, nach dem Verjagen des freien Chlors etwas Weinsäure zugefügt, die mit Wasser genügend verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag wie unter II. 6. b. behandelt. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandt Sb_2O_3 .	0,110 (Sb_2O_3)	0,2118 (Sb_2O_3)	0,0979 (Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3 . .	0,1217 = 0,10426	0,2399 = 0,2055	0,1075 = 0,09209
„ Sb_2O_4 . .	0,0063 = 0,0059	0,0070 = 0,0066	0,0066 = 0,00625
Entsprechend Sb_2O_3	0,11016	0,2121	0,09834
	= 100,14 Proz.	= 100,14 Proz.	= 100,44 Pz.
Angewandt HgCl_2 .	0,2697	0,2028	0,1703
Erhalten HgS . . .	0,2308	0,1738	0,1460
Entsprechend HgCl_2 .	0,26959	0,20301	0,1705
	= 99,95 Proz.	= 100,10 Proz.	100,14 Proz.

8. Trennung des Quecksilbersulfids vom Zinnsulfid.

a. Verwendet wurde eine aus reinem Metall hergestellte Lösung von Zinnchlorid. Um das Zinn in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurde granuliertes Bankazinn durch Behandlung mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt, diese gut ausgewaschen, getrocknet und schwach gegläht. Das erhaltene Zinndioxyd wurde mit entsprechenden Mengen Kaliumcyanid und etwas Soda gemischt und durch Glühen im hessischen Tiegel zu Metall reduziert. Der Metallregulus wurde granuliert und dann noch einmal den eben beschriebenen Operationen unterworfen. Der aus der zweiten Reduktionsschmelze erhaltene Regulus wurde im Porzellantiegel unter etwas Kaliumcyanid und Soda umgeschmolzen und dann granuliert. Bei den Bestimmungen wurden je 100 ccm einer aus diesem Zinn hergestellten Chloridlösung benutzt, welche im Liter ca. 1,5 g des Metalles enthielt. Die Niederschläge des Zinndisulfids wurden in bekannter Weise durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt.

Die Reinheit des Zinns ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt Sn	0,15251	0,15251
Erhalten SnO_3	0,19429	0,19389
Entsprechend Sn . . .	0,1528	0,15244
	= 100,19 Proz.	= 99,95 Proz.

b) Als nun versucht wurde, Quecksilbersulfid vom Zinndisulfid in der beim Arsensulfid (II. 6. b) beschriebenen Weise zu trennen, zeigte sich, daß das Gemisch der beiden Sulfide durch die Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung leicht und glatt gelöst wurde. Aus dieser Flüssigkeit wurde aber beim Erwärmen mit Salmiak neben Quecksilbersulfid stets Zinndisulfid in erheblicher Menge abgeschieden,

und auch durch nochmaliges Lösen dieses Niederschlages in Kaliumsulfid- Kaliumhydroxydmischung und erneute Fällung mit Salmiak gelang es nicht, das Quecksilbersulfid rein zu erhalten. Es blieben bei 3 Versuchen auch jetzt noch 1 bis 7,5 Proz. des Zinns beim Quecksilbersulfid. Weiter aber zeigte sich, daß auch die Fällung des Quecksilbersulfids keine vollständige ist, sondern ein Teil desselben mit dem Zinndisulfid in Lösung bleibt. Das aus den Filtraten durch Salzsäure abgeschiedene Zinndisulfid zeigte eine dunkle Färbung, und stets fielen die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Bei letzteren wurde der durch Salmiak abgeschiedene Niederschlag in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag auf gewogenem Filter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nachdem dann durch Abrösten im Porzellantiegel die Menge des vorhandenen Zinns ermittelt war, wurde dieses auf Zinndisulfid berechnet und von der Gesamtmenge des Niederschlages abgezogen. Da nach Barfoed¹ aus Lösungen des Zinntetrachlorids durch Schwefelwasserstoff neben Zinndisulfid auch Metazinnssäure und nach Scheerer² unter Umständen auch ein Hydrat des Zinndisulfids abgeschieden wird, so sind diese Quecksilberbestimmungen allerdings nicht genau, es erschien indessen nicht geboten, genauere Bestimmungen auszuführen, da die großen Verluste an Quecksilber (es wurden nur 84 bis 95 Proz. wiedererhalten) nicht durch diese Fehlerquellen bedingt sein konnten. Übrigens hat auch Wilm³ beobachtet, daß Quecksilbersulfid bei Anwesenheit von Zinndisulfid in Schwefelammonium löslich ist.

Wir haben die Versuche in mehrfach abgeänderter Weise (Zusatz von Ammoniumsulfid, Anwendung von Kaliumpolysulfid etc.)⁴ wiederholt, dieselben bestätigten aber nur, daß eine quantitative Trennung des Quecksilbersulfids und Zinndisulfids nach der hier versuchten Methode nicht zu erreichen ist.

Schließlich haben wir noch einige Trennungen des Quecksilbers nach der beschriebenen Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Metalle der Arsen- und Kupfergruppe ausgeführt, wobei natürlich Cadmium und Zinn unberücksichtigt bleiben mußten. Es wurden hierbei folgende Resultate erhalten.

¹ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., VII, 261.

² Journ. f. prakt. Chem., N. F. 3, 472.

³ Berl. Ber., XX, C. 232, aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 1887, (1) 60.

⁴ Ausführlich in Bülow's Dissertation.

9. Trennung des Quecksilbersulfids von Arsensulfid, Bleisulfid und Silbersulfid.

	1.	2.
Angewandt HgCl_2 . . .	0,1799	0,1505
Erhalten HgS	0,1539	0,1287
Entsprechend HgCl_2 . .	0,17977	0,15033
	= 99,93 Proz.	= 99,89 Proz.
Angewandt As_2O_3	0,2056	0,1252
Erhalten $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. . .	0,3215	0,1957
Entsprechend As_2O_3 . .	0,20534	0,1250
	= 99,93 Proz.	= 99,86 Proz.
Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. .	0,2449	0,190
Erhalten PbSO_4	0,22389	0,17409
Entsprechend $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.	0,24457	0,19017
	= 99,86 Proz.	= 100,09 Proz.
Angewandt AgNO_3	0,1545	0,1848
Erhalten AgCl	0,13009	0,15569
Entsprechend AgNO_3 . .	0,1541	0,18444
	= 99,75 Proz.	= 99,80 Proz.

10. Trennung des Quecksilbersulfids von Antimonsulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid.

	1.	2.
Angewandt HgCl_2	0,1920	0,1391
Erhalten HgS	0,1642	0,1188
Entsprechend HgCl_2 . .	0,1918	0,1388
	= 99,90 Proz.	= 99,78 Proz.
Angewandt Sb_2O_3	0,185	(Sb_2O_3) 0,1660 (Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3	0,2098 = 0,1797	0,1890 = 0,1619
„ Sb_2O_4	0,0059 = 0,0055	0,0045 = 0,0042
Entsprechend Sb_2O_3 . .	0,1852	0,1661
	= 100,10 Proz.	= 100,07 Proz.
Angewandt Bi_2O_3	0,1626	0,2689
Erhalten Bi_2O_3	0,1629	0,2691
	= 100,18 Proz.	= 100,07 Proz.
Angewandt $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,1398	0,1606
Erhalten Cu_2S	0,04439	0,05119
Entsprechend $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,13967	0,16107
	= 99,91 Proz.	= 100,28 Proz.

Die von uns angestellten Versuche haben also ergeben, daß sich das Quecksilbersulfid von Bleisulfid, Silbersulfid, Wismutsulfid, Kupfer-

sulfid, Arsenpentasulfid und Antimonpentasulfid in einfacher und glatter Weise trennen läßt, indem man den Niederschlag der Sulfide mit einer Mischung gleicher Volumina Kaliumsulfid-(KSK) und Kaliumhydroxylösung von äquivalentem Gehalte digeriert. Es bleiben hierbei die Sulfide von Blei, Silber, Wismut und Kupfer völlig ungelöst, während das Quecksilbersulfid mit den Sulfiden des Arsens und Antimons vollständig in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid nur das Quecksilbersulfid, und zwar quantitativ, abgeschieden.

Bei Anwesenheit von Cadmium oder Zinn dagegen ist diese Methode nicht anwendbar.

Nachdem durch die vorstehend beschriebenen Versuche festgestellt war, daß das Quecksilber von Cadmium und Zinn nach dem von Bülow und mir benutzten Verfahren nicht getrennt werden kann, habe ich versucht, das Quecksilber nach der Methode von H. Rose, also durch Abscheidung als Chlortür vermittelt Phosphorigsäure, von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe zu trennen. H. Rose hat gezeigt,¹ daß das Quecksilber von einzelnen Metallen dieser Gruppen durch Phosphorigsäure quantitativ geschieden werden kann, bei gleichzeitiger Anwesenheit der sämtlichen hier in Frage kommenden Metalle ist mir indessen die Trennung bislang nicht gelungen. Bei den zahlreichen und in mehrfach modifizierter Weise angestellten Versuchen wurde zwar das Quecksilberchlortür frei von anderen Metallen zur Abscheidung gebracht, aber stets fielen die Quecksilberbestimmungen um mehrere Prozent zu niedrig aus, wurde also ein Teil des Quecksilbers in der Lösung zurückgehalten. Es hat den Anschein, als ob eines der Metallchloride lösend auf das Quecksilberchlortür einwirke, oder vielleicht auch die völlige Reduktion des Quecksilberchlorids verhindere. Ich bin deshalb augenblicklich damit beschäftigt, das Verhalten eines jeden dieser Metallchloride bei der Fällung des Quecksilbers mit Phosphorigsäure genau zu prüfen. Es erscheint dies um so mehr geboten, als H. Rose (a. a. O.) Trennungen vom Zinn nicht ausgeführt, die Trennungen von Cadmium, Arsen und Antimon wahrscheinlich nur qualitativ angestellt und bei der Trennung von Wismut um fast 0,8 Proz. zu niedrige Werte erhalten hat.

Göttingen, 12. Mai 1891.

Polstorff.

¹ Poggendorff's Annalen CX (1860), 529.