

## Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe.

Von

Carl von Uslar.<sup>1)</sup>

Polstorff und Bülow haben gezeigt,<sup>2)</sup> dass das Quecksilber von Blei, Silber, Wismuth und Kupfer, sowie von Arsen und Antimon in sehr scharfer und bequemer Weise getrennt werden kann, indem man die Sulfide dieser Metalle mit einer Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Lösung behandelt.

Es bleiben dann die Sulfide der ersten vier Metalle völlig ungelöst zurück, während das Quecksilbersulfid mit den Sulfiden des Arsens und des Antimons glatt in Lösung geht. Aus dieser Lösung kann dann das Quecksilbersulfid durch Zusatz von Chlorammonium quantitativ abgetrennt werden, während Arsen und Antimon vollständig in Lösung bleiben. Für die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium sowohl, wie vom Zinn erwies sich diese Methode als unbrauchbar. Es wurde bei Anwesenheit von Cadmiumsulfid das Quecksilbersulfid durch die Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Mischung nur höchst unvollständig gelöst

---

<sup>1)</sup> Kaum ist ein Jahr verflossen, seitdem wir den Tod Professor L. von Uslar's zu beklagen hatten, so folgt der Sohn dem Vater in ein frühes Grab. Carl von Uslar ist 1861 zu Göttingen geboren. Hier genoss er auch seine Erziehung. Im Jahre 1889 machte er an der Georgia Augusta sein pharmaceutisches Staatsexamen. Sein Lieblingsfach war die Chemie. Seine Lehrer, von denen er mir am meisten erzählt hat, waren die Herren Polstorff, Victor Meyer, Wallach und Wolffhügel. In der letzten Zeit hatte er angefangen, sich mit physiologisch-chemischen Fragen zu beschäftigen und hier begegneten sich unsere Interessen. Die Errichtung eines gemeinsamen Laboratoriums, längst geplant, war bereits in Angriff genommen, als eine eben so plötzliche als schwere Erkrankung seinem Leben ein Ende machte. Dr. Blachstein.

<sup>2)</sup> Archiv der Pharm. 229, 292.

und aus der Lösung des Zinndisulfids und Quecksilbersulfids in der genannten Mischung durch Erwärmen mit Salmiak neben Quecksilbersulfid stets Zinnsulfid in nicht unbedeutender Menge abgeschieden, während gleichzeitig ein Theil des Quecksilbersulfids mit dem Rest des Zinnsulfides in Lösung blieb.

Nachdem sich durch diese Untersuchung herausgestellt hatte, dass die sonst sehr bequeme Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid bei Anwesenheit von Cadmium und Zinn nicht ausführbar ist, hat Polstorff versucht, das Quecksilber von den Metallen der Kupfer- und Arsen-Gruppe nach der Methode von H. Rose, also durch Abscheidung als Chlorür mittelst phosphoriger Säure, zu trennen.

H. Rose hat gezeigt,<sup>1)</sup> dass das Quecksilber von einzelnen Metallen dieser Gruppen durch phosphorige Säure quantitativ geschieden werden kann, bei Anwesenheit der sämtlichen hier in Frage kommenden Metalle ist Polstorff<sup>2)</sup> indessen die Trennung bislang nicht gelungen.

Bei den zahlreichen und in mehrfach modificirter Weise angestellten Versuchen wurde zwar das Quecksilberchlorür frei von anderen Metallen zur Abscheidung gebracht, aber stets fielen die Quecksilberbestimmungen um mehrere Procente zu niedrig aus, es wurde also ein Theil des Quecksilbers in der Lösung zurückgehalten. Es hat den Anschein, als ob eines der Metallchloride lösend auf das Quecksilberchlorür einwirke, oder auch vielleicht die völlige Reduction des Quecksilberchlorides verhindere.<sup>3)</sup> Es erschien daher wünschenswerth, das Verhalten eines jeden dieser Metallchloride bei der Fällung des Quecksilbers mit phosphoriger Säure genau zu prüfen. Es erschien dieses um so mehr geboten, als H. Rose die Trennungen nur bei einem Theil der hier in Frage kommenden Metalle quantitativ verfolgt zu haben scheint und weil er bei einzelnen Metallen keine befriedigenden Resultate erhielt.

H. Rose führt (a. a. O.) nur bei der Trennung des Quecksilbers vom Kupfer gut stimmende Resultate an, während beim Wismuth nur 99,28 % des Quecksilberchlorids erhalten wurden und bei der Trennung von Blei mit dem Quecksilberchlorür auch Bleichlorid zur Abscheidung gelangte. H. Rose sagt dann weiter, dass das Quecksilber mittelst

---

1) Poggendorff's Annalen d. Phys. u. Chemie **110**, 529.

2) Archiv der Pharm. **229**, S. 292.

3) Polstorff a. a. O.

phosphoriger Säure auch vom Cadmium, Antimon und Arsen getrennt werden könne, führt hierfür indessen keine Belege an.

Auf Veranlassung von Professor Polstorff habe ich nun diese Rose'sche Methode eingehend studirt. Es stellte sich hierbei heraus, dass das Quecksilber von allen hier in Frage kommenden Metallen durch Ausfällung als Chlorür mittelst phosphoriger Säure getrennt werden kann mit alleiniger Ausnahme des Zinns.

Bei Anwesenheit von Zinn erfolgt die Abscheidung des Quecksilbers nicht vollständig, da das Zinntetrachlorid, wie durch directe Versuche festgestellt wurde, lösend auf das Quecksilberchlorür einwirkt.

Bei meinen nachstehend beschriebenen Untersuchungen habe ich dieselben Metallverbindungen benutzt, welche Bülow bei seinen Trennungen angewandt hatte und deren Reindarstellung und Prüfung von Bülow in seiner Dissertation<sup>1)</sup> näher beschrieben ist. Nur habe ich vorgezogen, an Stelle des von Bülow benutzten Kupfersulfates ein reines Kupferoxyd anzuwenden.

Zur Abscheidung des Quecksilbers diene eine phosphorige Säure, die in bekannter Weise durch Zerfliessenlassen von Phosphor an der Luft hergestellt war.

Die so dargestellte phosphorige Säure enthält allerdings etwas arsenige Säure, indessen war die Menge derselben, wie directe Versuche ergaben, so gering, dass die Anwesenheit dieser Verunreinigung selbst bei der Trennung des Quecksilbers von Arsen und Antimon keine Störungen veranlassen konnte. Um die phosphorige Säure für die einzelnen Versuche bequemer abmessen zu können, wurde die syrupförmige Säure mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt. Von dieser etwa 20 procentigen Säure wurden auf je 0,1 g eingewogenen Quecksilberchlorides etwa 5 cc verwendet. Die Abscheidung des Quecksilberchlorürs wurde bei einer Temperatur von etwa 40° C. bewirkt. Es schien nicht zweckmässig das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur abzuscheiden<sup>2)</sup>, da dann ein 10—12 stündiges Stehenlassen erforderlich ist und beim längeren Stehen in der Kälte, auch bei Anwesenheit freier Mineralsäuren, leicht eine Abscheidung von Phosphaten, beziehungsweise Phosphiten, der Metalle der Kupfer-Gruppe erfolgt. Die Trennungen wurden gleichzeitig

---

<sup>1)</sup> K. Bülow. Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe. Dissertation, Göttingen 1890.

<sup>2)</sup> Wie Rose das gethan.

in salzsaurer und in salpetersaurer Lösung ausgeführt, um festzustellen, ob die Anwesenheit der einen dieser beiden Säuren die Trennung mehr begünstigte als die der anderen.

Die Trennungen in salzsaurer Lösung wurden doppelt ausgeführt, die eine mit geringerem, die andere unter grösserem Zusatz von Salzsäure und bei allen Trennungen wurden annähernd gleiche Flüssigkeitsmengen (150 cc) verwendet. Das Quecksilberchlorür wurde nicht direct als solches gewogen, da bei der Abscheidung desselben in der Wärme leicht eine weitere Reduction zu Metall erfolgt. Es zeigte sich, dass diese Reduction zu Metall namentlich leicht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure stattfindet, während sie bei Anwendung salpetersaurer Lösung nicht beobachtet wurde. Dann erschien es aber auch wünschenswerth, das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf seine Reinheit zu prüfen, das heisst festzustellen, ob es ganz frei von Verbindungen des anderen Metalles, von dem es getrennt werden sollte, abgeschieden war. Diese Prüfung konnte ja bei allen Metallen mit Ausnahme des Cadmiums und Zinns leicht und ohne Verlust nach der von Polstorff und Bülow ausgearbeiteten Methode ausgeführt werden.

Um bei der Besprechung der einzelnen Trennungen unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich das eingeschlagene Verfahren hier darlegen:

Die mit den bei den einzelnen Versuchen angegebenen Säuremengen versetzte Lösung der Metallverbindungen wurde auf 150 cc verdünnt, auf etwa 40—45° C. erwärmt und nun die phosphorige Säure zugefügt. Bei möglichst gleich bleibender Temperatur liess man dann unter öfterem Umrühren 5—6 Stunden stehen. Hierauf wurde der Niederschlag gesammelt und mit stark verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Nachprüfung mit einigen Cubikcentimetern der Lösung von phosphoriger Säure versetzt und einige Stunden bei einer Temperatur von etwa 40° C. stehen gelassen. Erfolgte hierbei eine erneute Ausscheidung, so wurde dieselbe gesammelt, gut ausgewaschen und mit dem ersten Niederschlage vereinigt. Aus dem Filtrat wurde das betreffende Metall dann in entsprechender, bei den einzelnen Versuchen anzugebender Weise abgeschieden und zur Wägung gebracht. Das Filter, beziehungsweise die beiden Filter, mit dem Quecksilberchlorür-Niederschlag brachte ich in ein Becherglas, versetzte mit Kaliumchlorat (0,5 g) und Salzsäure (25 cc von 25 % Gehalt), liess zunächst einige Stunden in der Kälte stehen

und erwärmte dann nach Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden war. Darauf wurde filtrirt, die Filterreste sorgfältig mit heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und das auf dem Wasserbade erwärmte Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, von dem durchlöcherten Filter mit heissem, Kaliumsulfid enthaltendem Wasser in das Becherglas zurückgespritzt und mit der Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Lösung digerirt. Blieb hierbei ein geringer Rückstand — was nur bei der Trennung des Quecksilbers von Wismuth und Blei der Fall war — so wurde derselbe gesammelt und mit der Hauptmenge des betreffenden Metalles vereinigt. Aus der Lösung wurde das Quecksilber durch Erwärmen mit Salmiak als Sulfid abgeschieden, das Sulfid wieder in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die völlig chlorfreie Lösung unter genauem Einhalten der von Polstorff und Bülow (a. a. O. S. 294) vorgeschriebenen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Quecksilbersulfid auf gewogenem Filter gesammelt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Nach beendeter Wägung überzeugte ich mich jedesmal von der Reinheit des Quecksilbersulfids, indem ich das Filter mit dem Niederschlage im gewogenen Porzellan-Tiegel veraschte.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen hatten, wie oben bemerkt, in erster Linie den Zweck, eine Methode zu ermitteln, welche gestattet, das Quecksilber von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe zu trennen, wenn sämtliche häufiger vorkommenden Metalle dieser Gruppe vorhanden sind. Da nun die Salze verschiedener dieser Metalle nur bei Anwesenheit grösserer Mengen freier Säure in Wasser ohne Zersetzung löslich sind, so war es nothwendig, bei den Trennungen ziemlich stark saure Lösungen anzuwenden. Ueber den Einfluss grösserer Mengen freier Säuren bei der Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorige Säure liegen bislang aber keine Angaben vor.

H. Rose (a. a. O.) berichtet nur, dass bei der Fällung des Quecksilberchlorürs in saurer Lösung operirt werden müsste, da sonst das Quecksilberchlorür sich sehr schlecht absetze, macht aber keine Angaben über die Mengen der Säure, welche bei den Fällungen zugesetzt wurden. In den Lehrbüchern der quantitativen Analyse von Fresenius und von Finkener findet sich nur kurz die Angabe, dass bei Anwesenheit von Salpetersäure stark zu verdünnen sei.

Es erschien deshalb von Interesse zunächst festzustellen, ob die Fällung des Quecksilberchlorürs nach Rose's Methode durch die An-

wesenheit grösserer Mengen Salzsäure oder Salpetersäure gestört wird und wurden deshalb die folgenden Versuche angestellt.

a. Angewandt 15 cc Salzsäure und eben so viel phosphorige Säure. Die Flüssigkeit wurde während 4 Stunden in der Wärme stehen gelassen ( $40^{\circ}$ ). Das Quecksilberchlorür war nach dieser Zeit vollständig ausgefällt; die Graufärbung des Chlorürs liess auf eine theilweise Reduction zu Metall schliessen.

b. Angewandt 20 cc Salpetersäure (von 25 %). Die Flüssigkeit wurde 4 Stunden bei  $40^{\circ}$  digerirt. Das Chlorür hatte sich schneeweiss abgeschieden, eine Reduction zu Metall war nicht zu erkennen.

Bei beiden Versuchen wurde das vorhin angegebene Verfahren eingeschlagen und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

Es hat sich nun hier, wie auch bei den späteren Trennungen, gezeigt, dass in salpetersaurer Lösung eine Reduction zu Metall nicht eintritt, während in salzsaurer Lösung häufig, besonders aber bei Zusatz grösserer Mengen Säure die Reduction bis zum Metall geht. Es empfiehlt sich deshalb, die Trennungen, wenn irgend möglich, in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, umsomehr, da bei der Reduction zu Metall ein Verflüchtigen als solches wohl möglich ist.

Resultate:

a. Angewandt 0,4185 g  $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,3583 g HgS entspr.  $0,41853 \text{ g HgCl}_2 = 100,002 \% \text{ HgCl}_2$ .

b. Angewandt 0,3056 g  $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,262 g HgS entspr.  $0,3060 \text{ g HgCl}_2 = 100,13 \% \text{ HgCl}_2$ .

### Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.

Bei sämmtlichen Versuchen wurde das Kupfer als Oxyd abgewogen. Um ein reines Kupferoxyd zu erhalten, wurde eine heisse Lösung von ganz reinem Kupfersulfat in siedende, in einer grossen Platinschale befindliche Sodalösung, die im starken Ueberschuss angewandt wurde, eingegossen. Der Niederschlag wurde in der Platinschale bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen, getrocknet und schwach durchgeglüht.

Dann wurde der Niederschlag, um die noch vorhandenen Spuren von basischem Sulfat zu zersetzen, in der Platinschale mit Sodalösung längere Zeit erhitzt, völlig ausgewaschen, getrocknet und schwach ge-  
glüht. Das Kupferoxyd erwies sich jetzt als ganz rein.

Durch Analyse wurde die Reinheit bestätigt.

I. 0,1496 *g* Kupferoxyd wurden abgewogen, in 10 *cc* Salzsäure gelöst mit 150 *cc* Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Schwefelkupfer in bekannter Weise als Kupfersulfür gewogen. Erhalten 0,1495 *g*  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entspr. 0,1495 *g*  $\text{Cu O} = 99,93\%$   $\text{Cu O}$ .

II. Angewandt 0,2152 *g*  $\text{Cu O}$ , erhalten 0,2151 *g*  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entspr. 0,2151 *g*  $\text{Cu O} = 99,95\%$   $\text{Cu O}$ .

Bevor ich jedoch zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer schritt, überzeugte ich mich durch einige qualitative Versuche davon, dass durch phosphorige Säure während 8 Stunden bei einer Temperatur von 40° C. keine Abscheidung von Kupferphosphat, beziehungsweise von Kupferphosphit, erfolgt.

Zu diesem Zweck wurde etwa 1,0 *g* Kupferoxyd in 10 *cc* Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden je 20 *cc* in verschiedene Kölbchen gefüllt.

Probe 1 wurde mit 10 *cc* Salzsäure versetzt, sodann 10 *cc* phosphorige Säure hinzugefügt, schliesslich noch 5 Tropfen Phosphorsäure zu der auf 150 *cc* Flüssigkeit verdünnten Lösung gesetzt.

Probe 2. 20 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 3. 30 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 4. 15 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Probe 5. 25 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Sämmtliche Proben zeigten keine Abscheidung von Phosphat, beziehungsweise Phosphit.

Es war somit erwiesen, dass unter den gegebenen Bedingungen kein Kupferphosphat, beziehungsweise Phosphit, abgeschieden und somit dem Quecksilberchlorür beigemengt wird.

Es wurden hierauf folgende Trennungen ausgeführt:

Versuch I. unter Zusatz von 15 *cc*  $\text{HCl}$  (von 25 %).

Versuch II. unter Zusatz von 30 *cc*  $\text{HCl}$  (von 25 %).

Versuch III. unter Zusatz von 25 *cc*  $\text{HNO}_3$  (von 25 %).

Nach fünf- bis sechsstündigem Digeriren bei circa 40° wurde das Quecksilberchlorür abfiltrirt und das Filtrat nochmals mit phosphoriger Säure versetzt. Es erfolgte keine weitere Ausscheidung.

Bei Versuch I und III zeigte das Quecksilberchlorür eine rein weisse Farbe, bei Versuch II war es deutlich grau gefärbt, es war hier also offenbar eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt. Die Niederschläge, nach der auf Seite 394 beschriebenen Methode auf einen Gehalt

an Kupfer-Verbindungen geprüft, erwiesen sich bei allen drei Versuchen als rein.

Aus den Filtraten wurde das Kupfer als Sulfid abgeschieden und als Sulfür gewogen.

Die Versuche lieferten folgende Resultate:

I. Angewandt 0,2120 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,2091 g  $\text{Cu O}$ .

Erhalten 0,1812 g  $\text{Hg S}$ , entspr. 0,21166 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,84 \% \text{ Hg Cl}_2$   
und 0,2094 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entspr. 0,2094 g  $\text{Cu O} = 100,1 \% \text{ Cu O}$ .

II. Angewandt 0,2702 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,4652 g  $\text{Cu O}$ .

Erhalten 0,2308 g  $\text{Hg S}$ , entspr. 0,2696 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,78 \% \text{ Hg Cl}_2$   
und 0,4660 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entspr. 0,4660 g  $\text{Cu O} = 100,17 \% \text{ Cu O}$ .

III. Angewandt 0,1710 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,1896 g  $\text{Cu O}$ .

Erhalten 0,1464 g  $\text{Hg S}$ , entspr. 0,17087 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,93 \% \text{ Hg Cl}_2$   
und 0,1900 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entspr. 0,1900 g  $\text{Cu O} = 100,15 \% \text{ Cu O}$ .

Diese Bestimmungen zeigen, dass die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer durch phosphorige Säure, sowohl bei Anwesenheit von Salzsäure, wie von Salpetersäure, glatt gelingt.

### Trennung des Quecksilbers vom Cadmium.

Das Cadmium wurde als Oxyd abgewogen.

Vor dem Abwägen glühte ich das Cadmiumoxyd einmal durch und liess es im Exsiccator erkalten. Wie bei der Trennung des Kupfers wurde auch hier in salzsaurer, sowie salpetersaurer Lösung gearbeitet, und zwar bei:

Versuch I. unter Zusatz von 15 cc  $\text{H Cl}$  (von 25 %).

Versuch II. unter Zusatz von 30 cc  $\text{H Cl}$  (von 25 %).

Versuch III. unter Zusatz von 25 cc  $\text{H NO}_3$  (von 25 %).

Bei der Trennung des Quecksilbers von Cadmium war eine Prüfung des abgeschiedenen Quecksilberchlorürs auf einen Gehalt an mitgerissenen Cadmiumverbindungen nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode ausgeschlossen, da, wie die Versuche von Bülow (a. a. O.) erwiesen haben, diese Methode eine glatte Trennung der beiden Metalle nicht gestattet.

Es wurde daher das Quecksilberchlorür durch Digeriren mit Salzsäure und Kaliumchlorat in das Chlorid übergeführt und die Lösung des letzteren, nachdem durch Erwärmen das freie Chlor vollständig vertrieben war, direct mit Schwefelwasserstoff gefällt.



Bei der Nachprüfung des gewogenen Quecksilbersulfid-Niederschlagcs durch Erhitzen im Porzellantiegel zeigte sich aber, dass derselbe völlig flüchtig war, Cadmium-Verbindungen demnach nicht enthielt.

Bei Versuch I wurde eine verlängerte neunständige Digestionszeit angewandt, bei Versuch II und III wie sonst 5 Stunden digerirt.

Die Nachprüfung der Filtrate mit phosphoriger Säure, sowie die Resultate der Quecksilberbestimmungen zeigten, dass eine fünfständige Digestionsdauer ausreichte, um das Quecksilberchlorür vollständig auszuscheiden.

Bei Versuch I und III erschien das Quecksilberchlorür rein weiss, bei Versuch II dagegen grau gefärbt. Auch hier hatte demnach (vergleiche Seite 397) die Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure (circa 5 %) eine theilweise Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall bewirkt.

Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Lösung wurde das Cadmium zunächst als Sulfid gefällt, das Sulfid in Salzsäure unter Zusatz einer geringen Menge Kaliumchlorats gelöst und aus der Lösung das Cadmium durch Natriumcarbonat bei Siedehitze, unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des Fällungsmittels als Carbonat gefällt. Man hielt die Flüssigkeit sodann noch längere Zeit im Sieden, filtrirte noch heiss ab, wusch mit siedendem Wasser aus, trocknete den Niederschlag und brachte den getrockneten Niederschlag, indem man ihn möglichst vom Filter abrieb, auf Glanzpapier. Die dem Filter noch anhaftenden Reste des Niederschlagcs wurden sodann in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und gelinde geglüht. Nach dem Erkalten wurde die Hauptmenge des Niederschlagcs mit dem Rückstand vereinigt und anfangs gelinde, dann kräftig bis zum constanten Gewicht geglüht.

Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Werthe erhalten:

I. Angewandt 0,1800 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,3314 g Cd O.

Gefunden 0,1540 g Hg S, entspr. 0,1799 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,94 \% \text{ Hg Cl}_2$  und 0,3320 g Cd O = 100,18 % Cd O.

II. Angewandt 0,1985 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,2276 g Cd O.

Gefunden 0,1693 g Hg S, entspr. 0,1979 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,70 \% \text{ Hg Cl}_2$  und 0,2278 g Cd O = 100,08 % Cd O.

III. Angewandt 0,4058 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,1854 g Cd O.

Gefunden 0,3470 g Hg S, entspr. 0,4053 g  $\text{Hg Cl}_2 = 99,87 \% \text{ Hg Cl}_2$  und 0,1858 g Cd O = 100,22 % Cd O.

Diese Analysen zeigen, dass das Quecksilber auch vom Cadmium, sowohl bei Anwesenheit von Salzsäure wie von Salpetersäure, durch phosphorige Säure vollständig geschieden werden kann.

### **Trennung des Quecksilbers vom Wismuth.**

Das Wismuth wurde stets als Oxyd abgewogen.

Vor dem Abwägen wurde dasselbe, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien, einmal durchgeglüht und im Exsiccator erkalten gelassen.

Die Trennungen wurden wie bei den anderen Metallen, sowohl in salzsaurer, wie in salpetersaurer Lösung vorgenommen.

Es hat sich hierbei jedoch die Thatsache herausgestellt, dass die Trennung in salpetersaurer Lösung 1—2 % zu niedrige Werthe lieferte. Die ausgeführten Analysen werden weiter unten angeführt.

Um eine Abscheidung von basischem Wismuthchlorid möglichst zu vermeiden, wurde von vorn herein eine etwas grössere Menge Säure verwandt.

Die Versuche wurden ausgeführt:

- I. unter Zusatz von 20 cc HCl,
- II. unter Zusatz von 25 cc HCl.
- III. unter Zusatz von 30 cc HCl.

Das Wismuthoxyd, sowie das Quecksilberchlorid, wurden zunächst unter Zusatz der entsprechenden Menge Salzsäure gelöst, sodann vorsichtig mit heissem Wasser auf 150 cc verdünnt, nach dem Erkalten die phosphorige Säure zugesetzt und nun auf die angegebene Weise digerirt.

Der gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser (30 cc Salzsäure auf 250 cc Wasser) ausgewaschen, bis keine Reaction auf Wismuth mehr eintrat, und die Flüssigkeit nochmals mit phosphoriger Säure versetzt und digerirt. Es entstand nach längerem Stehen noch ein geringer Niederschlag.

Die beiden Niederschläge wurden vereinigt, oxydirt und nach der vorher angegebenen Methode weiter behandelt. Bei der Behandlung mit Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd blieb ein geringer braunschwarzer Niederschlag von Wismuthsulfid ungelöst zurück. Derselbe wurde nachher mit der Hauptmenge des Wismuthsulfids vereinigt.

Das Filtrat, welches das Wismuth enthält, wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt und das abgeschiedene Wismuthsulfid durch Digeriren mit Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Mischung auf einen Gehalt

an Quecksilbersulfid geprüft. Letzteres war indessen in keinem der Niederschläge vorhanden.

Die Wismuthsulfid-Niederschläge wurden in ein Becherglas gegeben und so lange mit heisser concentrirter Salpetersäure behandelt, bis die Filterreste rein weiss erschienen; sodann mit heissem Wasser verdünnt, von den Filterresten abfiltrirt, mit heisser verdünnter Salpetersäure nachgewaschen, bis keine Schwärzung der Filterreste beim Versetzen mit Schwefelwasserstoffwasser mehr stattfand.

Hierauf wurde das Filtrat auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft, nach dem Verjagen der Salpetersäure mit heissem Wasser etwas verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt, und das Wismuth mit einer Mischung von Ammoniumhydroxyd und Ammoniumcarbonat zu gleichen Theilen bei Siedhitze völlig ausgefällt, wobei ein grösserer Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden wurde, da dieser bekanntlich lösend auf Wismuthcarbonat einwirken kann. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag brachte man auf Glanzpapier, die dem Filter anhaftenden Reste von Wismuthcarbonat löste man in concentrirter Salpetersäure, brachte die Lösung im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne und glühte gelinde. Hierauf liess man erkalten, fügte den Hauptniederschlag hinzu und glühte so lange, bis das Gewicht constant blieb.

Bei Versuch I und II zeigte das Quecksilberchlorür keine Graufärbung, bei Versuch III wurde dagegen eine sehr weitgehende Reduction zu Metall beobachtet. Wahrscheinlich haben sich bei diesem Versuche auch kleine Mengen des Metalles mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, denn bei diesem Versuche III fiel die Quecksilber-Bestimmung um fast  $\frac{1}{2} \%$  zu niedrig aus.

I. Angewandt 0,2740 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,2490 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,2344 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,2738 g  $\text{HgCl}_2 = 99,93 \%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,2486 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 99,83 \%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

II. Angewandt 0,1930 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1880 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,1650 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,1927 g  $\text{HgCl}_2 = 99,84 \%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,1887 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 100,37 \%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

III. Angewandt 0,2300 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,2588 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,1960 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,22895 g  $\text{HgCl}_2 = 99,55 \%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,2586 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 99,92 \%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Wurde bei den Trennungen Salpetersäure zugesetzt, so fielen die Quecksilber-Bestimmungen stets um 1—2 % zu niedrig aus; es scheint

deshalb nicht angebracht, wenn Wismuth zugegen ist, die Bestimmungen in salpetersaurer Lösung auszuführen.

Bei zwei Versuchen wurden je 25 cc Salpetersäure angewandt:

IV. Angewandt 0,3690 g  $\text{Hg Cl}_2$ , erhalten 0,3120 g  $\text{Hg S}$ , entspr. 0,3644 g  $\text{Hg Cl}_2 = 98,75\%$   $\text{Hg Cl}_2$ .

V. Angewandt 0,2710 g  $\text{Hg Cl}_2$ , erhalten 0,2276 g  $\text{Hg S}$ , entspr. 0,2658 g  $\text{Hg Cl}_2 = 98,08\%$   $\text{Hg Cl}_2$ .

Bei anderen in vielfach modificirter Weise angestellten Versuchen ergab sich ein ähnliches Resultat.

Es hat sich also ergeben, dass bei Anwesenheit von Wismuth das Quecksilberchlorid in salpetersaurer Lösung durch phosphorige Säure nicht vollständig gefällt wird. Beim Arbeiten mit salzsaurer Lösung ist die Abscheidung eine vollständige, aber es werden geringe Mengen von Wismuthverbindungen mitgefällt.

### Trennung des Quecksilbers vom Blei.

Während bei dem Wismuth ein Arbeiten in salzsaurer Lösung nöthig war, ist bei dem Blei die Fällung in salpetersaurer Lösung vorzuziehen. Beim Arbeiten in salzsaurer Lösung scheint es sich kaum vermeiden zu lassen, dass etwas Bleichlorid mitgefällt wird, welches dann auch beim längeren Auswaschen mit heissem Wasser nicht wieder völlig in Lösung geht. Es ist daher immer eine Reinigung des abgeschiedenen Quecksilberchlorürs nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode erforderlich.

Ist die Fällung in salzsaurer Lösung ausgeführt, so muss die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak neutralisirt und mit Salpetersäure angesäuert werden, bevor das Blei als Sulfid gefällt wird, da bekanntlich die Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure keine vollständige ist.

Beim directen Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark salzsaure Lösung schied sich ausserdem das Blei nicht als schwarzes Sulfid ab, sondern es entstand ein gelblich rother Niederschlag, der sich sehr schlecht absetzte. Wahrscheinlich lagen hier Verbindungen des Bleisulfids mit Bleichlorid vor, wie sie Rimsch<sup>1)</sup> zuerst beobachtet hat.

---

1) Journal f. prakt. Chem. 13, 130.

Das Blei wurde als Nitrat abgewogen. Bleinitrat und Quecksilberchlorid wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung auf 150 cc aufgefüllt, nun erst Salzsäure zugesetzt und weiter verfahren, wie oben beschrieben.

Die Versuchsbedingungen waren bei:

Versuch I 15 cc Salzsäure,

Versuch II 25 cc Salzsäure,

Versuch III 25 cc Salpetersäure.

Die Dauer der Digestion betrug 4 Stunden, bei nochmaligem Versetzen mit phosphoriger Säure entstand bei Versuch I und II noch ein geringer Niederschlag. Bei diesen beiden Versuchen zeigte das Quecksilberchlorür eine graue Farbe, es war also eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt. Bei Versuch III (salpetersaure Lösung) erschien der Niederschlag rein weiss.

Die Quecksilberchlorür-Niederschläge I und II wurden, wie schon angegeben, zuerst mit heissem Wasser, sodann nochmals mit salzsäurehaltigem gut ausgewaschen.

Bei I und II wurde bei dem nachherigen Behandeln des Quecksilbersulfids mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd ein kleiner Rückstand bemerkt. Derselbe wurde mit dem Hauptniederschlag des Bleis vereinigt und weiter behandelt wie unten folgt.

Die von den Quecksilberchlorür-Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten wurden zur Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Bei Versuch I und II wurde vor der Fällung des Bleis die freie Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure angesäuert.

Dieser Niederschlag, sowie der beim Behandeln mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd gebliebene Niederschlag wurden vereinigt und getrocknet. Das Bleisulfid wurde, um in Sulfat übergeführt zu werden, in eine Porzellanschale gebracht, das Filter im Porzellantiegel verascht, die Asche mit dem Niederschlage vereinigt, beide mit concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure übergossen und, nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst abgeraucht war, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 3—4 % verdünnt, aufgeköcht, der Niederschlag zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (3—4 %), dann mit Alkohol ausgewaschen und das Bleisulfat nach Veraschen des Filters

im Porzellantiegel und Behandeln der Asche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewogen.

Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

I. Angewandt 0,3883 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1852 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Gefunden 0,3319 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,3876 g  $\text{HgCl}_2 = 99,71\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,1700 g  $\text{PbSO}_4$ , entspr. 0,1857 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 100,26\%$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

II. Angewandt 0,1846 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1876 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Gefunden 0,1576 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,18409 g  $\text{HgCl}_2 = 99,73\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,1718 g  $\text{PbSO}_4$ , entspr. 0,18767 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 100,04\%$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

III. Angewandt 0,3066 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,3507 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Gefunden 0,2622 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,3062 g  $\text{HgCl}_2 = 99,89\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,3212 g  $\text{PbSO}_4$ , entspr. 0,3509 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 100,2\%$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Es verlief also die Trennung des Quecksilbers vom Blei bei Abwesenheit von Salpetersäure glatt; bei Anwesenheit von Salzsäure war die Abscheidung des Quecksilberchlorürs zwar auch eine vollständige, indessen wurden geringe Mengen von Bleichlorid mit ausgeschieden.

### Trennung des Quecksilbers vom Arsen.

Das Arsen wurde bei allen Versuchen als Trioxyd abgewogen. Wie bei den Metallen der Kupfergruppe wurden beim Arsen auch zwei Versuche in salzsaurer und einer in salpetersaurer Lösung vorgenommen.

Versuch I unter Zusatz von 20 cc Salzsäure.

Versuch II unter Zusatz von 30 cc Salzsäure.

Versuch III unter Zusatz von 25 cc Salpetersäure.

Das Arsentrioxyd wurde durch Salpetersäure oxydirt, die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft und so alle Salpetersäure verjagt. Man fügte nun das Quecksilberchlorid und die vorgeschriebene Menge Säure hinzu und arbeitete genau so wie bei der Trennung der Metalle der Kupfergruppe.

Bei den Versuchen I und III zeigte das abgeschiedene Quecksilberchlorür eine rein weisse Färbung, während bei dem Versuche II eine graue Färbung auf theilweise Reduction zu Metall deutete.

Die Niederschläge waren, wie die weitere Prüfung ergab, frei von Arsenverbindungen.

Das im Filtrat enthaltene Arsen wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach völliger Sättigung wurde die Flüssigkeit 24 Stunden in der Wärme stehen gelassen, der Niederschlag gesammelt, in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach längerem

Stehen das noch ausgefallene Arsensulfid mit dem Hauptniederschlag vereinigt.

Nach Durchstossen des Filters wurde der Niederschlag mit siedendem Wasser, dem einige Cubikcentimeter Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Mischung zugesetzt waren, in ein Becherglas gespritzt und nun noch mit etwa 20 cc obiger Mischung digerirt bis alles in Lösung gegangen war. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Wasser verdünnt, aufgeköcht und mit Ammoniumchlorid versetzt. Da keine Abscheidung von Quecksilbersulfid erfolgte, so wurde aus der klaren Flüssigkeit das Arsen durch Ansäuern mit Salzsäure als Arsenpentasulfid gefällt. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde sodann in heissem Schwefelammonium gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Zersetzung des Schwefelammoniums erwärmt und das in Krusten abgeschiedene Arsensulfid mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt.

Der abgeschiedene Schwefel wurde durch Filtration beseitigt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und durch ammoniakalische Magnesiumchlorid-Lösung das Arsen als Magnesiumammonium-Arseniat gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abfiltrirt, zur weiteren Reinigung wieder in Salzsäure gelöst und nochmals durch concentrirtes Ammoniak gefällt.

Das Magnesiumammoniumarseniat wurde in Magnesiumpyroarseniat übergeführt<sup>1)</sup> und gewogen.

Das Ergebniss der Analysen war folgendes:

I. Angewandt 0,1802 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1418 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,1545 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,18047 g  $\text{HgCl}_2 = 100,15\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,2215 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , entspr. 0,1415 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 99,79\%$   $\text{As}_2\text{O}_3$ .

II. Angewandt 0,2668 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1743 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,228 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,2664 g  $\text{HgCl}_2 = 99,85\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,2722 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , entspr. 0,1739 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 99,78\%$   $\text{As}_2\text{O}_3$ .

III. Angewandt 0,1558 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,1581 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gefunden 0,1331 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,1555 g  $\text{HgCl}_2 = 99,81\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,2471 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , entspr. 0,15783 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 99,83\%$   $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Die vorstehenden Analysen liefern also den Beweis, dass eine Trennung des Quecksilbers von dem Arsen recht gut gelingt.

<sup>1)</sup> Vergl. Polstorff und Bülow a. a. O.

### Trennung des Quecksilbers vom Antimon.

Auch hier wurden drei Versuche ausgeführt, und zwar zwei in salzsaurer, der dritte in salpetersaurer Lösung.

Versuch I Zusatz von 20 cc Salzsäure.

Versuch II Zusatz von 30 cc Salzsäure.

Versuch III Zusatz von 25 cc Salpetersäure.

Wie das Arsen wurde das Antimon als Trioxyd abgewogen, nachdem man dasselbe im Kohlensäurestrom schwach erhitzt und erkalten gelassen hatte.

Die Oxydation des Antimonoxys wurde mit Salpetersäure und Salzsäure vorgenommen. Man löste also das Antimontrioxyd in concentrirter Salzsäure und fügte nach und nach etwas concentrirte Salpetersäure hinzu, bis alles Antimontrioxyd oxydirt war. Die überschüssige Salpetersäure wurde verjagt und die Flüssigkeit bis fast zur Trockne verdampft. Jetzt fügte man etwas Weinsteinsäure (1,5 g) hinzu, um die Antimonsäure beim Verdünnen mit Wasser in Lösung zu halten. Nun wurde das Quecksilberchlorid hinzugefügt und unter Zusatz der betreffenden Säuremenge in Wasser gelöst. Bei Versuch III (salpetersaure Lösung) erwies es sich als erforderlich, dass vor dem Zusatz der Salpetersäure die Antimonsäure zunächst in etwas Salzsäure gelöst wurde.

Dann brachte man die ganze Flüssigkeitsmenge auf 150 cc, fügte phosphorige Säure hinzu und behandelte wie bei den früheren Versuchen.

Die Niederschläge des Quecksilberchlorürs waren bei Versuch I und III scheinbar frei von Metall, während bei Versuch II eine theilweise Reduction zu Metall eingetreten war. Nach dem Abfiltriren der Niederschläge wurden die Filtrate nochmals mit phosphoriger Säure versetzt. Es trat bei Versuch I noch eine geringe Fällung ein, die gesammelt und mit der ersten vereinigt wurde.

Die Niederschläge wurden der Oxydation unterworfen, nach angegebener Methode mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Mischung behandelt, durch Ammoniumchlorid gefällt, das Filtrat, um etwa beigemengtes Antimon auszufällen, mit Salzsäure behandelt, es entstand jedoch kein Niederschlag, es war also kein Antimon zugegen.

Der Quecksilbersulfid-Niederschlag wurde oxydirt und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.



In die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit, die das Antimon enthält, leitete man zunächst Schwefelwasserstoff ein und fällte dasselbe als Antimonpentasulfid. Bei der weiteren Prüfung nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode erwies sich dieser Niederschlag als frei von Quecksilbersulfid.

Die Hauptmenge des Antimonpentasulfids wurde durch Erhitzen im trocknen Kohlensäurestrom in Antimontrisulfid übergeführt und als solches gewogen.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Rest des Antimonpentasulfids wurde in heissem Schwefelammonium gelöst und die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne wurde der Rückstand durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgendes Glühen in Antimontetroxyd übergeführt und gewogen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Angewandt 0,1802 g Hg Cl<sub>2</sub> und 0,2838 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gefunden 0,1545 g Hg S, entspr. 0,18047 g Hg Cl<sub>2</sub> = 100,15 % Hg Cl<sub>2</sub> und 0,3255 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, entspr. 0,27882 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie 0,0059 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, entspr. 0,0055 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zusammen 0,28432 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100,18 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

II. Angewandt 0,1640 g Hg Cl<sub>2</sub> und 0,1807 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gefunden 0,1401 g Hg S, entspr. 0,16355 g Hg Cl<sub>2</sub> = 99,79 % Hg Cl<sub>2</sub> und 0,2102 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, entspr. 0,18005 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie 0,0009 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, entspr. 0,00085 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zusammen 0,1809 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100,11 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

III. Angewandt 0,1920 g Hg Cl<sub>2</sub> und 0,2003 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gefunden 0,1642 g Hg S, entspr. 0,1918 g Hg Cl<sub>2</sub> = 99,89 % Hg Cl<sub>2</sub> und 0,2321 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 0,1988 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie 0,0019 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, entspr. 0,0018 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zusammen 0,2006 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100,15 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese Bestimmungen zeigen, dass die Trennung des Quecksilbers vom Antimon nach Rose's Methode, sowohl in salzsaurer wie in salpetersaurer Lösung, gute Resultate gibt.

### Trennung des Quecksilbers vom Zinn.

Das Zinn wurde stets als Metall angewandt.

Etwa 1,5 g reines Metall wurden abgewogen, mit 30 cc concentrirter Salzsäure im Becherglase übergossen, sodann auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach concentrirte Salpetersäure hinzugefügt, bis Alles gelöst und oxydirt, in Tetrachlorid übergeführt war. Die Lösung wurde, um die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben, abgedampft,

der Rückstand mit 150 cc Salzsäure aufgenommen und mit destilliertem Wasser in einem Literkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung nahm ich zu jeder Analyse 100 cc, so dass stets dieselbe Menge Metall zur Anwendung kam.

Um mich von der Reinheit und Richtigkeit der dargestellten Lösung zu überzeugen, führte ich zunächst zwei Zinnbestimmungen aus.

100 cc der Zinnchloridlösung wurden in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

a) Angewandt 0,15064 g Sn, erhalten 0,1917 g  $\text{SnO}_2$ , entspr. 0,1507 g Sn = 100,05 % Sn.

b) Angewandt 0,15064 g Sn, erhalten 0,1915 g  $\text{SnO}_2$ , entspr. 0,15056 g Sn = 99,95 % Sn.

Nach diesen Analysen schritt ich zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn.

Bei diesen Trennungen konnte natürlich nur in salzsaurer Lösung gearbeitet werden, da aus den Lösungen des Zinntetrachlorids durch Salpetersäure bekanntlich unlösliche Metazinnsäure abgeschieden wird.

Zunächst wurden drei Trennungsversuche angestellt und hierbei die gleiche Temperatur und die gleiche Zeitdauer der Digestion eingehalten wie bei den früher beschriebenen Trennungen.

Bei allen drei Versuchen fielen indessen die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Es wurden nämlich nur 98,2 %, 96,85 % und 97,88 % des angewandten Quecksilberchlorids erhalten.

Es ergab sich hieraus, dass unter den Bedingungen, unter welchen das Quecksilber von den anderen Metallen der Kupfer- und Arsengruppe getrennt werden konnte, eine Scheidung desselben vom Zinn nicht möglich ist.

Es wurde nun weiter versucht, ob vielleicht unter abgeänderten Versuchsbedingungen günstigere Resultate zu erzielen seien und wurden hierzu die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

Versuch I. 100 cc der Zinntetrachloridlösung und 5 cc Salzsäure wurden der Lösung des Quecksilberchlorides zugefügt und nach dem Verdünnen auf 150 cc die phosphorige Säure zugesetzt (der Gesamtgehalt der Flüssigkeit betrug  $15 + 5 = 20$  cc Salzsäure von 25 %). Es wurde nun zunächst 4 Stunden lang bei  $40-50^\circ$  digerirt und sodann noch 8 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das ausgefällte Quecksilberchlorür war zum Theil zu Metall reducirt und gleichzeitig auch Metazinnssäure abgeschieden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei die Metazinnssäure wieder in Lösung ging.

Bei der Nachprüfung des Filtrates mit phosphoriger Säure wurden noch geringe Mengen Quecksilberchlorür und wieder etwas Metazinnssäure abgeschieden. Der zweite Niederschlag wurde wie der erste behandelt, dann mit diesem vereinigt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt und aus der Lösung das Quecksilber als Sulfid gefällt.

Die vom zweiten Quecksilberchlorür-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigte beim längeren (8ständigen) Stehen keine neue Ausscheidung von Quecksilberchlorür. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid in bekannter Weise durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

Diese Bestimmungen gaben folgendes Resultat:

Angewandt 0,2 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,15064 g Sn. Gefunden 0,1648 g Hg S, entspr. 0,1925 g  $\text{Hg Cl}_2 = 96,25 \%$   $\text{Hg Cl}_2$  und 0,1944 g  $\text{Sn O}_2$ , entspr. 0,15284 g Sn = 101,46 % Sn.

Versuch II. Unter Zusatz von 10 cc Salzsäure (Gesamtgehalt 25 cc Salzsäure von 25 %) wurden dieselben Bedingungen eingehalten, wie bei Versuch I, nur wurde bei der Nachprüfung des ersten Filtrates mit phosphoriger Säure nicht erwärmt, sondern 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Wie bei Versuch I trat theilweise Reduction zu Metall ein und den Niederschlägen war Metazinnssäure beigemengt, die aber durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Angewandt 0,1706 g  $\text{Hg Cl}_2$  und 0,15064 g Sn. Gefunden 0,1441 g Hg S; entspr. 0,1683 g  $\text{Hg Cl}_2 = 98,6 \%$   $\text{Hg Cl}_2$  und 0,1945 g  $\text{Sn O}_2$ , entspr. 0,15291 g Sn = 101,51 % Sn.

Versuch III. Unter Zusatz von 15 cc Salzsäure (Gesamtgehalt 30 cc Salzsäure von 25 %) wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das abgeschiedene Quecksilberchlorür war rein weiss und frei von Metazinnssäure.

Bei der Nachprüfung mit phosphoriger Säure schieden sich auch hier noch geringe Mengen von Quecksilberchlorür ab.

Angewandt 0,1732 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,15064 g Sn. Gefunden 0,1466 g HgS, entspr. 0,1712 g  $\text{HgCl}_2 = 98,84\%$   $\text{HgCl}_2$  und 0,1948 g  $\text{SnO}_2$ , entspr. 0,15315 g Sn = 101,66 % Sn.

Auch bei diesen Versuchen fielen also die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Der Versuch III zeigt, dass durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure (5 %) eine Abscheidung von Metazinnsäure verhütet wird, aber die Fällung des Quecksilberchlorürs ist auch unter den hier eingehaltenen Bedingungen eine unvollständige.

Die Zinnbestimmungen fielen bei allen Versuchen zu hoch aus. Es ist dies wohl durch die Annahme zu erklären, dass bei der Fällung der Zinnlösung mit Schwefelwasserstoff das Zinndisulfid auch Zinnverbindungen der phosphorigen Säure, beziehungsweise Phosphorsäure, mitgerissen hat. Es wurde das nicht weiter verfolgt, da ja die Quecksilberbestimmungen gezeigt hatten, dass die Rose'sche Methode zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn nicht verwendbar ist, weil ein Theil des Quecksilbers sich der Fällung als Chlorür entzieht.

Dass hier wirklich eine unvollständige Fällung erfolgte, dass also ein Theil des Quecksilberchlorürs von der Zinntetrachlorid-Lösung zurückgehalten wurde, zeigte der folgende Versuch:

Es wurden 100 cc der Zinntetrachloridlösung (0,15064 g Sn) mit etwa 0,2 g Quecksilberchlorid und 15 cc Salzsäure versetzt, nach dem Verdünnen auf 150 cc 10 cc phosphorige Säure zugefügt und nun bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde filtrirt, das Filtrat nochmals mit phosphoriger Säure (5 cc) versetzt und wieder 12 Stunden bei Zimmertemperatur hingestellt. Da während dieser Zeit eine erneute Abscheidung von Quecksilberchlorür nicht erfolgte, so wurde die Flüssigkeit erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Dann wurde derselbe vom Filter abgerieben und in eine Kugelhöhre gebracht, die mit einem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohr verbunden war.

Das Kugelrohr wurde nun mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt und unter gelindem Erwärmen erhitzt. Nach und nach verstärkte man die Flamme und glühte zuletzt so lange, bis keine Entwicklung von Schwefeldioxyd mehr auftrat. In der Vorlage hatten sich kleine Kügelchen von Quecksilber angesammelt.

Es war also ein Theil des Quecksilbers von der Zinntetrachloridlösung zurückgehalten worden und liess sich dieses wohl nur durch die

Annahme erklären, dass eine Lösung von Zinntetrachlorid auf Quecksilberchlorür lösend einwirkt. Dass dies in der That der Fall ist und auch schon abgeschiedenes Quecksilberchlorür durch Zinntetrachloridlösung theilweise wieder gelöst wird, zeigten die folgenden Versuche:

Ich stellte mir eine Lösung von 1 g Quecksilberchlorid in 250 cc Wasser her. Von dieser Lösung wurden viermal je 50 cc abgemessen, jede Probe mit 15 cc Salzsäure und 10 cc der Lösung von phosphoriger Säure versetzt und alle 4 Proben gleichzeitig 5 Stunden auf 40—50° erwärmt. Nach den früher gemachten Erfahrungen konnte dann die Abscheidung des Quecksilberchlorürs als beendet angenommen werden. Dass dies der Fall war, wurde bestätigt, indem ich bei einer der Proben das Quecksilberchlorür sammelte, in Sulfid überführte und zur Wägung brachte.

Angewandt 0,2 g  $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,1711 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,19986 g  $\text{HgCl}_2 = 99,93\%$   $\text{HgCl}_2$ .

Die andern drei Proben wurden mit je 100 cc der Zinntetrachloridlösung versetzt, unter öfterem Umrühren 12, 16 beziehungsweise 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann das Quecksilberchlorid gesammelt, in Sulfid übergeführt und gewogen.

Ich erhielt folgende Resultate:

12 Stunden	I. Angewandt 0,2 g $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,1688 g $\text{HgS}$ , entspr. 0,1971 g $\text{HgCl}_2 = 98,55\%$ $\text{HgCl}_2$ .
16 Stunden	II. Angewandt 0,2 g $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,1632 g $\text{HgS}$ , entspr. 0,1906 g $\text{HgCl}_2 = 95,30\%$ $\text{HgCl}_2$ .
24 Stunden	III. Angewandt 0,2 g $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,164 g $\text{HgS}$ , entspr. 0,19156 g $\text{HgCl}_2 = 95,78\%$ $\text{HgCl}_2$ .

Diese Versuche zeigen deutlich, dass das Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt und dass deshalb eine völlige Trennung des Quecksilbers vom Zinn nach Rose's Methode nicht erreicht werden kann.

Nachdem so das Quecksilber von allen Metallen, mit Ausnahme von Zinn, einzeln getrennt war, führte ich nun eine Trennung bei gleichzeitiger Anwesenheit von allen hier in Frage kommenden Metallen aus.

### **Trennung des Quecksilbers vom Cadmium, Wismuth, Kupfer, Blei, Arsen und Antimon.**

Es wurden zwei Analysen ausgeführt, in denen jedoch nur das Quecksilber bestimmt wurde.

Von allen Metallen wurden je 0,2 g abgewogen.

Arsentrioxyd und Antimontrioxyd wurden zuerst durch Salzsäure und Salpetersäure oxydirt, dann eine Lösung des Cadmiumoxydes, Kupferoxydes und Wismuthoxydes in 20 cc <sup>1)</sup> Salzsäure und das Quecksilberchlorid zugefügt. Die Flüssigkeit wurde nun auf etwa 130 cc verdünnt und schliesslich eine wässrige Lösung des Bleinitrates zugesetzt.

Nachdem durch gelindes Erwärmen geringe Mengen ausgeschiedenen Bleichlorides wieder gelöst waren, wurden 10 cc der Lösung von phosphoriger Säure zugefügt, worauf sich sofort Quecksilberchlorür abschied.

Nach 4 Stunden filtrirte man ab, wusch zunächst mit concentrirter Salzsäure nach, um Wismuth wieder in Lösung überzuführen, sodann mit siedendem Wasser, um etwa abgeschiedenes Bleichlorid wieder zu lösen.

Der Niederschlag wurde mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag mit Kaliumsulfid- Kaliumhydroxyd-Mischung behandelt. Es blieben hierbei kleine Mengen ungelöst. Aus dem Filtrat wurde das Quecksilber durch Salmiak als Sulfid gefällt, dieses in früher beschriebener Weise gereinigt und gewogen.

Das Filtrat gab bei der Nachprüfung mit phosphoriger Säure keine erneute Abscheidung von Quecksilberchlorür, die Ausfällung war also eine vollständige gewesen.

I. Angewandt 0,1652 g  $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,1410 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,1647 g  $\text{HgCl}_2 = 99,69\%$   $\text{HgCl}_2$ .

II. Angewandt 0,2616 g  $\text{HgCl}_2$ , gefunden 0,2234 g  $\text{HgS}$ , entspr. 0,26095 g  $\text{HgCl}_2 = 99,75\%$   $\text{HgCl}_2$ .

Diese Analysen zeigen, dass das Quecksilber auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Arsen und Antimon durch phosphorige Säure vollständig gefällt wird. Der Niederschlag reisst aber stets geringe Mengen anderer Metallverbindungen (Wismuth und Blei-Verbindungen) mit nieder.

Durch die von mir ausgeführten Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die Rose'sche Methode eine glatte Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Cadmium, Arsen und Antimon sowohl in salzsaurer wie in salpetersaurer Lösung gestattet. Die Trennung des Quecksilbers vom Blei verläuft nur in salpetersaurer Lösung glatt, da in salzsaurer

---

<sup>1)</sup> Bei Versuch II 25 cc  $\text{HCl}$ .

Lösung mit dem Quecksilberchlorür auch Bleichlorid zur Abscheidung gelangt.

Eine Trennung des Quecksilbers vom Wismuth nach dieser Methode ist in salpetersaurer Lösung nicht durchführbar und in salzsaurer Lösung ist dieselbe keine befriedigende, da das zwar vollständig abgeschiedene Quecksilberchlorür Wismuthverbindungen mit niederreißt. Bei Anwesenheit von Zinn schliesslich ist diese Methode nicht anwendbar, da das Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt und daher eine vollständige Ausfällung des Quecksilbers verhindert.

---

### Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks neben Nicotin im Tabake.

Von

Dr. Viktor Vedrödi.

Im Jahre 1893 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift **32**, 277 unter dem Titel »Die Analyse des Tabakes und seiner Fabrikate« eine Arbeit, in welcher ich über Kissling's Nicotinbestimmungs-Methode die Bemerkung machte, dass die Resultate derselben zu hoch ausfielen und der Meinung war, dass wahrscheinlich ein Theil des im Tabake enthaltenen Albumins sich in Folge der Einwirkung des Natronhydrates in Ammoniak verwandle, oder aber, dass bei der Extraction des Tabakes mit Aether ein Theil des Ammoniaks in die ätherische Lösung übergehe und zur Erhöhung der Resultate beitrage. Auf diese Bemerkungen entgegenete Kissling<sup>1)</sup>, dass die höheren Resultate, die ich erhielt, nicht von der Ungenauigkeit seiner Methode stammten, sondern von der Art und Weise, wie ich die Nicotinbestimmungen ausführte; ich hätte zum Beispiel zur Controle seiner Methode solche Flüssigkeiten verwendet, die vom Ammoniak eine Menge enthielten, welche im Tabake niemals vorkommt. Ich entschloss mich deshalb, diese Controlversuche zu erneuern und war bemüht diesen von mir selbst als beachtenswerth anerkannten Einwendungen auszuweichen.

Durch meine laufenden Arbeiten war ich leider wiederholt und öfters auf längere Zeit genöthigt, meine diesbezügliche Arbeit zu unterbrechen und bin erst jetzt in der Lage sie abzuschliessen und der Oeffentlichkeit zu übergeben.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift **32**, 567.