

Beiträge zur mikrochemischen Analyse.

II. Analyse der Silbergruppe.

Von

N. Schoorl.

Das Sammeln der Chloride von Silber, Quecksilber und Blei.

Zu der neutralen oder sauren, zu analysierenden Lösung lasse man tropfenweise Salzsäure fließen. Es werden gefällt Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Bleichlorid. Entsteht nur ein geringer Niederschlag, so tut man besser, denselben durch Zentrifugieren auf dem Boden eines eng zulaufenden Röhrchens zu sammeln. Ist derselbe dagegen gross, so kann man ein gewöhnliches Filter nehmen. In jedem Falle ist es aber nötig, zuvor den Niederschlag durch Dekantieren so viel wie möglich von der überstehenden, salzsauren Flüssigkeit (siehe die folgende Gruppe) zu befreien und mit Wasser zu übergiessen. Nur wenn dabei noch ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag zurückbleibt, wird derselbe auf das Filter gebracht. Wenn derselbe sich aber in vielem Wasser beinahe ganz löst (also grösstenteils aus Bleichlorid bestand), so ist es wieder besser, den geringen Rückstand in einem Zentrifugirröhrchen zu sammeln.

Das Auswaschen des Niederschlags geschieht mit Wasser von Zimmertemperatur, bis die saure Reaktion auf Lackmuspapier verschwunden ist. Dadurch ist der Niederschlag zwar nicht vollständig befreit von den übrigen in Lösung gebliebenen Metallen, aber doch genügend, um die mikrochemische Analyse auf den Niederschlag anwenden zu können. Durch zu starkes Auswaschen könnte aber eventuell

anwesendes Bleichlorid ganz und gar aus dem Niederschlag verschwinden.¹⁾)

Zu einem kleinen Teil der dekantierten oder filtrierten salzsauren Lösung wird sehr viel Wasser zugefügt, damit man sich überzeugt, ob dadurch keine Fällung von Wismutoxychlorid, Antimonoxychlorid oder Metazinnsäure entsteht. In diesem Falle muss für das Auswaschen des Niederschlags der Chloride anfänglich verdünnte Salzsäure gebraucht werden und nachher Wasser.

Die Fällung von Blei als Bleichlorid ist natürlich am wenigsten vollständig, weil die Löslichkeit dieses Chlorides nicht unbedeutend ist. Wenn also Blei anwesend ist, findet man es später wohl immer im Schwefelwasserstoffniederschlag.

Silber und Quecksilber als Quecksilberoxydulsalz werden praktisch vollständig gefällt. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser von gewöhnlicher Temperatur beträgt nach Stas²⁾) 14 mg per Liter für die käsig und 0,7 mg per Liter für die pulverförmige Modifikation und nach Holleman³⁾) 2 mg per Liter.

Weil die Löslichkeit, gegen die Regel der Ionen-Fällung⁴⁾), in verdünnter Salzsäure grösser ist als in Wasser, gehen bestimmt geringe Quantitäten von Silber in die salzsaure Lösung über, und wir finden dieselben später in der Schwefelwasserstoff-Fällung. Man verliert auch

1) Fresenius lässt in seiner Anleitung zur qual. chem. Analyse diesen Niederschlag nur zwei Mal mit kaltem Wasser auswaschen, wahrscheinlich, weil sonst das Chlorblei ganz und gar entweichen könnte. Man braucht sich aber bei Anwendung von mikrochemischen Reaktionen nicht davor zu fürchten. Das vollständigere Auswaschen hat den oben angegebenen Vorteil, und man kann in diesem Falle regelmässig dem ersten Filtrat alles Waschwasser hinzufügen, weil für die folgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine starke Verdünnung der sauren Flüssigkeit doch wünschenswert ist.

Die Zusammensetzung eines Niederschlags von $\text{AgCl} + \text{HgCl} + \text{PbCl}_2$, welcher auf einem Filter unvollkommen (nach Fresenius) ausgewaschen ist, zeigt sich sehr ungleichmässig. Er enthält nämlich mehr Bleichlorid im Mittelpunkt des Filters als oben am Rande, offenbar weil das Waschwasser, welches durch die Spitze läuft, schon im obersten Teil ungefähr mit Bleichlorid gesättigt worden ist. Man hat mit diesem Umstand vor allem zu rechnen, wenn man für die Analyse wieder einen kleinen Teil des Niederschlags von dem Filter abnimmt, wie dies für die mikrochemische Untersuchung nötig ist.

2) Siehe Chem. Weekblad 4, 154 (1907).

3) Holleman, Rec. Trav. chim. 13, 1894, S. 228.

4) Ostwald. Analytische Chemie 3, II, 72 ff.

eine, aber nur sehr geringe Quantität Chlorsilber durch das oberflächliche Waschen mit kaltem Wasser. Bei der Trennung der Chloride durch Lösungsmittel (siehe später) muss man der grösseren Löslichkeit von Chlorsilber in heissem Wasser und in konzentrierter Salzsäure Rechnung tragen, vor Allem beim Erwärmen.

Die Löslichkeit von Quecksilberchlorür in Wasser von gewöhnlicher Temperatur beträgt nach Kohlrausch und Rose¹⁾ 3 mg per Liter, und ich glaube es ist nicht bekannt, ob dieselbe durch Hinzufügung von Salzsäure vergrössert oder verkleinert wird. Sehr geringe Quantitäten von Quecksilber (Hg) gelangen also ins Filtrat und in die Waschwasser.

Chlorblei ist am meisten löslich, nämlich 1 : 135 in kaltem Wasser und 1 : 30 in heissem Wasser.²⁾ Durch Hinzufügung von etwas Salzsäure wird die Löslichkeit zwar verkleinert, so dass Lösungen mit 0,5 % Blei durch einen Überschuss von Salzsäure nach kurzem Stehen noch gefällt werden, aber die grösste Menge des Bleis wird doch in der Regel im Filtrate und im Waschwasser gelöst vorhanden sein.

Doch dürfte man irren, wenn man meinte, diese Löslichkeit sei die Ursache, dass geringe Quantitäten Blei nur im Filtrate und nicht im Niederschlag gefunden werden. Namentlich, wenn Silber oder Quecksilber neben dem Blei anwesend ist, wird das Bleichlorid durch die Silber-, respektive Quecksilber-Fällung mitgerissen und beim Waschen stark festgehalten. Diese Erscheinung dürfte, abgesehen von der gewöhnlichen Absorption ungelöster Stoffe an der Oberfläche von festen Stoffen, auf einer mechanischen Einschliessung durch den Niederschlag und auf isomorpher Mischung oder auf der Bildung basischer Salze³⁾ beruhen. In jedem Falle zeigte sich die Menge des Bleichlorids, welche durch Chlorsilber und Quecksilberchlorür auch nach langem Waschen okkludiert bleibt, abhängig von der Menge des Bleis in der ursprünglichen Lösung, welche mit Salzsäure behandelt wurde.

Reaktionen des Bleis.

a) Chlorblei, aus Wasser oder besser noch aus einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung kristallisiert, eignet sich sehr gut

1) Nach Dammer's Handbuch d. anorg. Chemie S. 622.

2) Nach Schmidt, Pharmazent. Chemie. 3. Aufl., II., S. 677.

3) Chlorblei in wässriger Lösung gibt bei langwieriger Erwärmung im Wasserbade eine Trübung von basischem Salz oder Karbonat.

zum Nachweis mittels der von Behrens (Anleitung 2. Dr. S. 72) beschriebenen Eigenschaften. Die Nadeln springen durch ihr stark lichtbrechendes Vermögen leicht hervor; die rautenförmigen Kristalle dagegen haben viel schwächere Umrisse.

Um Kristalle von geringen Quantitäten Chlorblei zu bekommen, muss man die Lösung auf dem Objektträger bis zu einem kleinen Volumen verdampfen, welches am besten durch das Bewegen des Tropfens mittels der Spitze eines Platindrahts geschieht, über dem von einem Mikroflämmchen schwach erwärmtem Objektträger, bis das Volumen hinreichend klein geworden ist. Um totaler Verdampfung vorzubeugen wird der Objektträger dann schnell auf einer metallenen Unterlage (zum Beispiel dem Fuss des Mikroskopes) abgekühlt. Die Erkennung sehr kleiner Quantitäten kann aber unsicher werden durch das Auftreten nadelförmiger Kristalle von Gips, welche immer bei der Verdampfung einer mit einer anorganischen Säure (hier Salzsäure) versetzten wässrigen Lösung auftreten. Aus dem Glase nämlich der Flaschen, worin die Säuren aufbewahrt werden, haben dieselben Gelegenheit, ein wenig Kalzium aufzunehmen, welches nachher mit den Spuren Schwefelsäure, welche in der Atmosphäre eines Gasflämmchens vorhanden sind, Kalziumsulfat bilden. Hierdurch wird die Erkennung von $0,3 \mu\text{g}$ Blei als Chlorid sehr zweifelhaft. Bei der Anwendung dieser Reaktion auf die Mischung von Bleichlorid mit Chlorsilber und Quecksilberchlorür ist es möglich, dass noch andere Kristallisationsverhältnisse auftreten, welche bei der Erkennung geringer Quantitäten Chlorblei stören.

Wenn man Chlorsilber mit siedendem Wasser auszieht, setzen sich aus der Lösung beim Verdampfen (siehe oben) am Rande kleine Körnchen ab mit nicht wahrnehmbarer Kristallform. Gebraucht man verdünnte Salzsäure, so geht schon mehr Chlorsilber in Lösung, und in warmer starker Salzsäure löst sich so viel, dass bei der Abkühlung leicht erkennbare Oktaëder (Dreieckchen) und Hexaëder (Vierkältchen) auftreten. Ebenso bei der Behandlung von Lösungen in verdünnter Salzsäure, weil bei der Verdampfung ziemlich konzentrierte Salzsäure gebildet wird. Wenn diese Kristalle bei der Erkennung des Chlorbleis stören, so kann man dieses vermeiden durch Wiederholung des Umkristallisierens mit Wasser (ohne Salzsäure) nach dem Eintrocknen, wodurch das Chlorsilber grösstenteils ungelöst hinterbleibt.

Von grösserer Bedeutung ist die Störung durch die Anwesenheit von Quecksilberchlorür. Dasselbe wird beim Sieden mit Wasser allein

nur sehr langsam zerlegt, mit Salzsäure aber viel schneller und gibt Quecksilberchlorid, welches beim Verdampfen der Lösung in Nadeln kristallisiert, wenigstens am Rande des Tropfens, wo auch Spuren von Chlorblei zuerst zu suchen sind.

Unter den genannten Umständen ist die Erkennung von Blei als Chlorblei wenig empfindlich, wenigstens ist dieselbe viel weniger bestimmt und muss durch eine der folgenden Reaktionen bestätigt werden.

b) Jodblei wird aus der wässerigen oder verdünnt salzsauren Lösung von Chlorblei gefällt durch Zufügung von sehr wenig Jodkalium am Rande des Tropfens. Es ist sehr leicht zu erkennen der typischen Eigenschaften wegen (unter anderem durch das Farbenspiel, welches entsteht durch Interferenz des auffallenden Lichtes in den sehr dünnen Kristallplättchen — siehe Behrens, Anleitung, 2. Dr., S. 73). Aus sehr verdünnten Bleilösungen mit einer Spur Jodkalium erhielt ich Sechsecke bis $60\ \mu$ gross.

Das Jodblei ist ungefähr 10-mal weniger löslich als Chlorblei (1:1235 in kaltem Wasser und 1:194 bei 100° , Dammer, S. 541).

Die Fällung wird aber durch Salzsäure sehr gestört, und neben Jodblei können dann auch Nadeln von Chlorblei entstehen, welche nicht zersetzt werden.

Die Empfindlichkeit ist also der geringen Löslichkeit wegen gross genug; wenn aber wenig Blei anwesend ist, werden die Kristalle sehr klein, und schliesslich ist nur Gelbfärbung sichtbar.

Man hüte sich bei der Erkennung von geringen Quantitäten Blei vor der Hinzufügung eines Übermaßes von Jodkalium, weil das Jodblei darin löslich ist. Indessen ist die Gefahr für einen Überfluss an Jodkalium nicht so gross; gar nicht wie bei Jodquecksilber, welches sich sehr leicht wieder löst. Das Jodblei ist nur in ziemlich konzentriertem Jodkalium löslich und wird sogar durch Wasser wieder daraus gefällt (Dammer). In bestimmten Verhältnissen treten wieder ziemlich schöne Kristalle hervor, es entstehen auch wohl (wenn wenig Jodkalium anwesend ist) lange Nadeln des Doppelsalzes, welche mit Wasser zwar eine intensiv gelbe Farbe geben, aber die Form der Nadeln behalten.

Beim Umkristallisieren aus heissem Wasser verliert das Jodblei viel von seiner Schönheit; überdies ist dieses Verfahren in diesem Falle gefährlich durch die Verbreitung des Jodkaliums im Präparate, so dass dieses bei einer geringen Quantität Blei leicht im Übermass sein kann.

Ist aber diese Schwierigkeit nicht zu fürchten, so gibt das Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure die schönsten Resultate.

Ausserdem kann die Anwesenheit von Quecksilberchlorid (siehe oben) die Reaktion mit Jodkalium stören, weil gleichfalls damit ein Niederschlag (HgJ_2) entsteht. Obwohl eine Verwechslung desselben mit Jodblei unmöglich ist, stört es doch ausserordentlich durch sein Auftreten die Erkennung geringer Quantitäten Blei, welche neben Quecksilberchlorid vielleicht anwesend sein können.

Obenstehender Ursachen wegen ist die Reaktion mit Jodkalium auf Blei nur zu empfehlen als Bestätigungsreaktion, wenn man die Kristalle von Chlorblei (siehe a) deutlich wahrgenommen hat. Sonst ist eine der beiden folgenden Reaktionen vorzuziehen.

Bei Anwendung dieser Reaktion auf Tropfen, bei denen am Rande schon Chlorblei auskristallisiert ist, sieht man, dass diese Nadeln von Bleichlorid ganz und gar gelb gefärbt werden durch oberflächliche Umwandlung in Jodblei. Dieses ist vor allem deutlich bei auffallendem Lichte (das Spiegellicht abschliessen) und kann leicht dienen, um in zweifelhaften Fällen (zum Beispiel neben Quecksilberchlorid oder Gips) Nadeln von Bleichlorid zu unterscheiden.

c) Chromsaures Blei, von Behrens (l. c. S. 74) nur vorübergehend und als für die Erkennung von Blei von geringer Bedeutung erwähnt, kann sehr gut für den Nachweis von Blei dienen in den Fällen, welche bei den obengenannten Reaktionen Schwierigkeiten verursachen. Ein Übermafs des Reagens (Dichromat) ist hier nicht zu fürchten, und die Anwesenheit von Quecksilber (Quecksilberchlorid) stört wenig.

Das chromsaure Blei wird aus neutralen und auch aus essigsauren Lösungen eines Bleisalzes mit Dichromat als ein feines, gelbes Pulver gefällt. Die Kristalle werden erkennbar durch Vergrösserung der Fällung mittels Hinzufügung einer sehr verdünnten, mehr ionisierten Säure. Salzsäure sowohl als Salpetersäure¹⁾, zuvor mit Wasser bis zum zehnfachen Volumen verdünnt, kann dafür gebraucht werden, und die Fällung braucht in diesem Falle nicht in erwärmter Lösung stattzufinden. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, kann der Tropfen viel kleiner genommen werden, und ist $0,1 \mu\text{g}$ Blei in Form stark lichtbrechender Stäbchen und Rauten mit einer Grösse von ungefähr 10μ leicht nachweisbar.

¹⁾ Die Konzentration der Säuren, die benutzt werden, entsprechen der Vorschrift von Behrens' Reagenzien.

Die Farbe des chromsauren Bleis ist immer gelb bis orangerot, auch bei durchfallendem Lichte. Grosse Kristalle zeigen dies sehr deutlich. Des stark lichtbrechenden Vermögens wegen können die kleineren Kristalle bei durchfallendem Lichte schwarz erscheinen. Bei auffallendem Lichte (das Licht des Spiegels abzuschliessen) sind diese auch gelb. Die kleinsten Kristalle zeigen noch starke Polarisation.

Zum Nachweis von Blei kann diese Reaktion auch noch sehr gut angewendet werden, wenn die Kristallisation von Chlorblei nicht mehr sichtbar ist. Chlorquecksilber selbst gibt nämlich unter genannten Umständen gar keine Fällung mit Dichromat. Seine Anwesenheit hat nur den Erfolg, dass Salzsäure als Verzögerungsmittel bei der Fällung des chromsauren Bleis nicht mehr anwendbar wird (denn in diesem Falle entsteht doch ein feiner Niederschlag), indem jetzt die zuvor verdünnte Salpetersäure, in welcher das zu untersuchende Residuum gelöst wird, guten Erfolg hat. Selbst wenn eine hundertfältige Quantität Quecksilber (als Quecksilberchlorid) anwesend ist, gelingt der Nachweis von $0,3 \mu g$ Blei noch ohne Schwierigkeit. Sind noch grössere Quantitäten Quecksilber anwesend (dies wird nur selten der Fall sein), so ist die Reaktion weniger brauchbar, hauptsächlich weil dann zu viel Flüssigkeit gebraucht werden muss, um ein (nach a) erhaltenes Residuum zu lösen.

Nächst Silber (über Silberchromat siehe später) ist das Blei, wenn das Verhältnis nicht zu ungünstig ist, als Chromat noch erkennbar. Man hat dann auf die starke Anisotropie acht zu geben.

d) Die von Behrens (l. c. S. 74) beschriebene Tripelnitrit-Reaktion ist wohl die empfindlichste der auf Blei bekannten Reaktionen und auch noch sehr gut brauchbar, wenn die (unter a und b) gegebenen Störungen beim Nachweis von sehr geringen Quantitäten Blei da sind.

Die Zusammenfügung von Blei und Kupfer in essigsaurer Lösung mit einem Übermaße von Kaliumnitrit kann die Abscheidung des sehr typischen, braunschwarzen Kaliumkupferbleinitrits zur Folge haben. Die Art der Zusammenfügung ist jedoch gar nicht gleichgültig, und meiner Erfahrung nach erreicht man nach der Vorschrift von Behrens nicht in jedem Falle den besten Erfolg. Erstens muss man acht haben auf den Umstand, dass die Abscheidung dieses Doppelsalzes äusserst begünstigt wird durch eine lokal ziemlich hohe Konzentration des Kupfers, was sich unter anderem ergibt aus der Abscheidung von Tripelnitrit-Kristallen

nur in der Nähe von hinzugefügten festen Körnchen Kupferazetat in einem Tropfen, welcher wenig Blei enthält, und auch aus der Tatsache, dass man sehr geringe Quantitäten Kupfer am besten als Tripelnitrit zur Abscheidung bringen kann, indem man das feste Kupfersalz mit der Lösung des Reagens in Berührung bringt (siehe allgemeine Bemerkungen). Diese Verhältnisse gelten nicht auch für das Bleisalz, obgleich es auch dabei durchaus nicht schädlich ist, wenn das Bleisalz in lokal höherer Konzentration gebraucht wird.

Weiter bedenke man, dass das Kaliumkupferbleinitrit bei Weitem nicht unlöslich in Wasser ist, aber sehr wenig löslich im Reagens, wenn Kaliumnitrit in höherer Konzentration anwesend ist. Man hüte sich denn auch vor der Hinzufügung von mehr Wasser, als streng nötig ist, und gebrauche die Reagenzien wohl in hoher Konzentration aber nicht in grosser Quantität. Der gewöhnliche Fehler bei dem Nachweis sehr geringer Quantitäten Blei (oder Kupfer) mittels der Tripelnitrit-Reaktion ist der folgende: man »ertränkt« das Präparat.

Die Hinzufügung von Natriumazetat oder Ammoniumazetat ist nicht streng notwendig, aber wohl wünschenswert. Dieselbe kann bisweilen dazu dienen, um Spuren einer anorganischen Säure, welche im zu untersuchenden Salz zurückgeblieben sein können, unschädlich zu machen. Auch hat dieselbe den Vorteil, den Säuregrad der Essigsäure dermaßen zu schwächen, dass die Reaktion mit dem Kaliumnitrit weniger stürmisch verläuft und dadurch grössere und schönere Kristalle des Kaliumtripelnitrits auftreten.

Die genannten Umstände werden alle beachtet, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet. Die auf Blei zu untersuchende, neutrale oder saure Lösung wird mit einer angepassten Quantität (siehe später) Kupferazetat befeuchtet und damit auf einer möglichst geringen Oberfläche des Objektträgers bei mässiger Temperatur eingedunstet, gerade bis zur Trockene. Man bekommt dadurch ein Residuum, in welchem das feste Bleisalz und das feste Kupfersalz neben einander anwesend sind. Jetzt muss man ganz und gar abkühlen lassen. Zuvor hat man eine Mischung gemacht von gleichen Volumteilen Wasser, Eisessig und Ammoniumazetatlösung. Von dieser Mischung wird ein kleiner Tropfen auf dem Objektträger gemischt mit einem ungefähr eben so grossen Tropfen der gesättigten Lösung von Kaliumnitrit, gut durcheinander gerührt und sogleich mit einer angepassten, aber nicht zu grossen Quantität dieser Mischung der präparierte feste Rückstand

von Blei und Kupfersalz befeuchtet. Man muss darauf acht geben, beim Überfließen des Reagenses vor allem nicht mit dem Platindraht auf das Glas zu kratzen, weil dadurch Impfstreifen entstehen und feine Kristalle, welche für eine sichere Erkennung unbrauchbar sind.

Nach einigen Sekunden sind die Kubi von Tripelnitrit anwesend, nach einigen Minuten sind dieselben ausgewachsen. So oft als ich die Reaktion auf diese Weise ausführen sah, ist dieselbe nie misslungen, es sei denn, dass unüberwindliche Schwierigkeiten auftraten (siehe unten). In günstigen Fällen sah ich die Würfel sogar wachsen bis zur Grösse von $60\ \mu$. Ohne Mühe ist $0,01\ \mu g$ Blei noch nachzuweisen, und sogar $0,003\ \mu g$ Blei noch sichtbar zu machen.¹⁾ Zwar muss der Tropfen der sämtlichen Reagenzien dann auch viel kleiner sein als $1\ mm$.

Die Reaktion wird durch die Anwesenheit von anderen Stoffen im allgemeinen nicht gestört. Einige, wie Chlorkadmium (siehe später bei der Kupfergruppe), wirken sehr nachteilig, aber die meisten sind nur in so weit hinderlich für die Empfindlichkeit der Reaktion, dass man gezwungen ist, mehr Reagens zu gebrauchen um den Rückstand zu befeuchten. Dies ist unter anderem hauptsächlich der Fall bei der Anwesenheit von Quecksilberchlorid, womit man bei der Analyse der Silbergruppe vor allem zu rechnen hat. Neben der hundertfachen Quantität Quecksilber (als Quecksilberchlorid) war $0,1\ \mu g$ noch sehr gut nachweisbar, aber neben der dreihundertfachen Quantität Quecksilber nicht mehr, sodass die hierdurch entstandene Störung von gleichem Grade ist wie bei der Reaktion c.

Derselben Ursache wegen wird die Empfindlichkeit der Reaktion schliesslich beherrscht durch das Verhältnis, in welchem das Bleisalz und das Kupfersalz zusammengefügt sind. Das Verhältnis, bei welchem die Reaktion noch gelingt, bewegt sich von $Cu:Pb = 1:1000$ bis $Cu:Pb = 300:1$,

¹⁾ Die Hinzufügung von Cäsium oder Thalliumsalz, von Behrens (l. c.) empfohlen, um die Reaktion zu schärfen, wird bei vorstehender Arbeitsweise ganz und gar überflüssig und hat mich überdies selten befriedigt. Bei der Anwesenheit von Chloriden ist die Hinzufügung von Thalliumsalz wenigstens sehr hinderlich durch das Auftreten des sehr wenig löslichen Thalliumchlorids, welches auch in Würfeln kristallisiert. Die Hinzufügung von Chlorcäsium gibt nichts anders als einen staubfeinen Niederschlag von Tripelnitrit, welcher für die Erkennung des Bleis nicht die erforderliche Gewissheit gibt, indem überdies durch die gleichzeitige Anwesenheit von viel Kupfersalz bisweilen eine dunkelolivfarbige Verbindung (Doppelnitrit?) entsteht, welche irrtümlich für Tripelnitrit angesehen werden kann.

wodurch ein grosser Spielraum bei der Zusammenfügung der Stoffe möglich bleibt. Bei der Reaktion auf Blei ist ein gewisses Übermafs des Kupfersalzes sehr wünschenswert und eine 10- bis 100-fache Quantität als die am meisten günstige zu betrachten. Hieran muss man sich halten bei der Hinzufügung des Kupferazetats, wenn es gilt, äusserst geringe Quantitäten nachzuweisen.

Reaktionen des Quecksilbers.

Weil das Quecksilberchlorür selbst, welches bei der Analyse zur Verfügung steht, nicht geeignet ist zur mikrochemischen Erkennung und auch nicht in ein lösliches Quecksilberoxydulsalz umgesetzt werden kann, wird dasselbe nachgewiesen entweder in der Form von metallischem Quecksilber oder nach Umsetzung (durch $3 \text{HCl} + \text{HNO}_3$) in das lösliche Quecksilberchlorid. Deswegen werden hier keine Reaktionen auf Quecksilberoxydulsalz besprochen.

a) Metallisches Quecksilber ist in den geringen Quantitäten, welche als Ansatz gegen einen Objektträger erhalten werden, noch leicht und bestimmt erkennbar. Um dasselbe zu bekommen aus dem bei der Analyse gewöhnlich als ein Sublimat zur Verfügung stehenden Quecksilberchlorür, wird dieses mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befeuchtet und damit bis zum Sieden erhitzt. Dadurch wird es umgewandelt in graues Quecksilberoxydul, welches fest an dem Objektträger haftet und leicht mit Wasser gewaschen werden kann, indem man dieses längs des schräg gehaltenen Objektträgers spritzt. Nach dem sehr vorsichtigen Trocknen auf eine Entfernung von ungefähr 1 *dem* über dem Mikroflämmchen gibt dieses Quecksilberoxydul bei höherer Erhitzung leicht ein reines Sublimat von Quecksilber, welches als ein Ansatz gegen einen kalten Objektträger gesammelt werden kann. Dieser Ansatz zeigt sich bei Betrachtung unter dem Mikroskope als sehr kleine Körnchen, welche aber durch einfaches Reiben mit dem Platindraht zu grösseren Kügelchen vereinigt werden können, welche dann leicht wegen ihrer Konvexität und ihres Metallreflexes (das Spiegellicht abschliessen!) erkennbar sind. Die Reaktion ist aber (durch den unvermeidlichen Verlust bei der Sublimation) nicht sehr empfindlich. Auf diese Weise kann 10 μg ($= 0,01 \text{ mg}$) Quecksilber als Quecksilberchlorür noch in der Form von Quecksilberkügelchen sichtbar gemacht werden.

Durch die Spaltung $\text{Hg}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \text{HgO}$ bleibt bei diesem Verfahren die Hälfte des Quecksilbers als rotes Quecksilberoxyd zurück, welches bei der auf dem Objektträger erreichbaren Temperatur (500°) nicht merklich zersetzt wird.

Wendet man dieses Verfahren an auf Sublimate von Quecksilberchlorid, so erhält man also aus dem gebildeten Quecksilberoxyd kein Sublimat von Quecksilber. Dieses gelingt wohl nach Reduktion mit ein wenig Ameisensäure-Lösung, worauf der auf dem Objektträger haftende Ansatz wieder leicht gewaschen und nach dem Trocknen sublimiert werden kann.

b) Quecksilberjodid (HgJ_2) hat als Reaktionsprodukt von Quecksilberoxydsalzen (HgCl_2) mit Jodkalium für die mikrochemische Untersuchung keinen grossen Wert. Es ist im allgemeinen schon schwer, durch Fällung gehörige Kristalle davon zum Vorschein zu bringen, und wenn man nur über eine kleine Quantität Quecksilbersalz verfügt, gelingt es fast nie.

Die Fällung von Quecksilberchloridlösungen bei gewöhnlicher Temperatur gab mir in jedem Falle einen sehr feinen Niederschlag, welcher erst sichtbar kristallinisch wurde bei Quecksilberlösungen mit einer Konzentration von 0.1% Quecksilber und sonst nur erkennbar war wegen der roten Farbe, welche dasselbe bei auffallendem Lichte unter dem Mikroskope zeigte. Die Umkristallisation aus Wasser ist hier auch kein angenehmes Hilfsmittel, weil die Löslichkeit des Quecksilberjodids sowohl in einem Übermase von Jodkalium wie in einem Übermase von Quecksilberchlorid (im letzteren in geringerem Mase) die Ursache ist, dass beim Erwärmen des Tropfens der Niederschlag ganz und gar verschwinden kann und nicht wieder zurückkehrt.

Nur die Fällung der Lösung bei Siedehitze und darauf folgendes langsames Abkühlen (siehe die allgemeine Einleitung) gab mir hier ein brauchbares Resultat. Weil die Gefahr der Umkristallisation auch hier einigermassen bestehen bleibt, muss man mit der Menge Jodkalium sehr vorsichtig sein. Bei geringeren Quantitäten des zu untersuchenden Stoffes gebrauche man darum nur ein sehr kleines Körnchen Kaliumjodid (vorher sorgfältig fein gerieben und gesiebt), oder sicherer eine geringe Menge einer zuvor hergestellten Lösung. Die Quecksilberlösung muss dabei noch eine ziemlich günstige Konzentration haben. Lösungen von Quecksilberchlorid mit mehr als 1% Quecksilber liefern

viel zu feine Präparate; dieselben mit 0,5—0,1 $\frac{0}{0}$ sehr schöne rote Kristalle (bis 50 μ), während unter 0,1 $\frac{0}{0}$ die Grösse der Kristalle wieder abnimmt aus Mangel an Wachsmaterial.

Wenn man eine Lösung, welche Blei und Quecksilber enthält, mit Jodkalium versetzt, hat die sehr verschiedene Löslichkeit der beiden Jodide im Übermaße des Jodkaliums den Erfolg, dass eine Zone von rotem Quecksilberjodid ausser einer Zone von gelbem Bleijodid gebildet wird, die letzte am nächsten beim eingebrachten Stückchen Jodkalium, also dort, wo die grösste Konzentration des Jodkaliums ist.

Deswegen kann ich, wenn man das Entstehen von gut gebildeten Kristallen fordert, keineswegs der von Behrens (l. c. S. 79) gegebenen Empfindlichkeitsgrenze zustimmen und würde in keinem Falle diese Reaktion für den mikrochemischen Nachweis als am vorteilhaftesten halten. Wenn Blei neben Quecksilber anwesend ist, ist dieselbe natürlich am allerwenigsten brauchbar.

c) Die Rhodanquecksilberkobalt-Reaktion, von Behrens (l. c. S. 80) angegeben, ist die empfehlenswerteste Reaktion für die Identifizierung des Quecksilberoxydsalzes unter dem Mikroskope. Jedoch hat dieselbe mir (und auch vielen anderen) anfänglich grosse Mühe gemacht, weil die Umstände, unter welchen dieses blaue, typisch kristallinische Doppelsalz entsteht, sich sehr veränderlich zeigen. Einerseits liegt dieses an dem Umstand, dass dasselbe leicht in übersättigter Lösung bleibt und dann bisweilen durch Kratzen des Objektträgers mit dem Platindraht in Form von Reihen kleiner Kristalle (Impfstreifen) hervortreten kann. Andererseits hat man auch zu rechnen mit der Löslichkeit des Doppelsalzes in einem Übermaße des Rhodanammoniums (des Reagens), wodurch die Kristallisation am bequemsten anfängt an Stellen, wo das feste Quecksilbersalz mit nur ein wenig der Lösung des Ammonium-Kobaltrhodanids in Berührung ist.

Für die Reaktion bringt man darum das Quecksilberoxydsalz (HgCl_2) durch vorsichtiges Verdampfen des Tropfens in den festen Zustand; fertigt danach abgesondert eine Lösung des Kobaltazetats in einer konzentrierten Rhodanammoniumlösung an und bringt von diesem selbst schon blau gefärbten Reagens mit dem Platindraht ein äusserst kleines Tröpfchen auf den zu untersuchenden Rückstand. Wenn die Kristallisation dann nicht bald eintritt, kann dieselbe befördert werden durch

Kratzen des mit dem Reagens befeuchteten Platindrahts über einem andern Teil des festen Salzurückstandes.

Für den Nachweis sehr geringer Quantitäten Quecksilbersalzes kann ein einigermaßen modifiziertes Verfahren empfohlen werden. Weil man in diesem Falle fast unvermeidlich das Tröpfchen der Reagensflüssigkeit zu gross nimmt, kann man zweckmäßiger ein festes Gemisch nehmen von Kobalt- und Ammonium-Sulfocyanat, welches man durch Eintrocknen der obengenannten blauen Lösung am besten aus 1 Teil Kobaltazetat und $2\frac{1}{2}$ Teilen Ammoniumsulfocyanat auf dem Wasserbade bekommt. Dieser feste Stoff (welcher unter dem Mikroskope farblose und blassblaue Kristalle zeigt) ist äusserst hygroskopisch und kann nur in sehr trockner Luft oder in einer luftdicht (mit Hilfe von Vaseline) geschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Wenn man von diesem Stoffe ein äusserst kleines Körnchen auf den zu untersuchenden Rückstand bringt und verflüssigt es danach mittels des Atems, so sieht man die blassblauen Kristalle des Rhodankobalts wegschmelzen und die dunkelblauen Nadeln oder auch unregelmässigen Körnchen und Fasern ähnlichen Figuren des Rhodanquecksilberkobalts hervortreten. Auf diese Weise gelingt es sogar noch, $0,01\text{ }\mu\text{g}$ Quecksilber deutlich sichtbar zu machen.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Blei (PbCl_2) stört bei dieser Reaktion — in Widerspruch mit demjenigen, was Behrens angibt — nur durch seine Quantität. Dasselbe reagiert nicht. Neben der zehnfachen Quantität Blei (als Chlorid) war noch $0,1\text{ }\mu\text{g}$ Quecksilber nachzuweisen und neben der hundertfachen Quantität Blei ebenso noch $0,1\text{ }\mu\text{g}$ Quecksilber mittels der Entfernung des Überschusses des Bleichlorids während der Verdampfung der Lösung durch dieselbe wiederholt von dem zuerst auskristallisierenden Bleichlorid hinweg zu schleppen.

Reaktionen des Silbers.

a) Chlorsilber bekommt man in regulären Kristallen (siehe Behrens l. c. S. 41) mit matt-silbergrauer Oberfläche, indem man Ammoniak-Flüssigkeit als Lösungsmittel gebraucht. Man erhält die schönsten Kristalle, indem man das gefällte Chlorsilber mit einem Tropfen der Ammoniak-Flüssigkeit sachte erwärmt und danach schnell abkühlt. Eine Lösung von Ammoniumkarbonat kann, auf dieselbe Weise angewendet, dienlich sein. Auf welche Weise man aber auch arbeitet, in jedem Falle ist die Menge der Urkristalle sehr gross, so dass, wenn nur

wenig Chlorsilber anwesend ist, das Material sich sehr verbreiten muss und nur sehr kleine Kristalle auftreten. Mit genügendem Material erhielt ich wohl Würfel und Oktaëder bis zur Grösse von 50 μ .

Der Einfluss anderer Salze auf diese Kristallisation ist aber beträchtlich. Behrens (l. c.) erwähnt zwar einige dieser Störungen, aber gerade nicht diejenige, welche hier bei der Behandlung der Silbergruppe eintreten können.

Obgleich Chlorblei selber bei der Behandlung mit der Ammoniak-Flüssigkeit sich nur spurenweise löst, ist es im Stande, die Kristalle von Chlorsilber abzuändern zu kleinen Sternchen, baumartig ausgewachsenen Oktaëder-Formen. Vor allem ist der Einfluss auf kleine Quantitäten Chlorsilber gross, und die Erkennung desselben leidet sehr durch die Anwesenheit von Bleichlorid.

Wenn Quecksilberchlorür (Hg Cl) anwesend ist, muss man sich hüten vor Verwechslung mit einer Fällung von Würfeln am Rande und mit einer nicht sichtbar kristallinen an der Oberfläche des abgekühlten Tropfens der Ammoniak-Flüssigkeit. Wahrscheinlich sind dieselben die Folge des Auftretens einer Quecksilber-Amidoverbindung, denn Quecksilberchlorid gibt bei der Behandlung mit der Ammoniak-Flüssigkeit gerade dieselbe Kristallisation. Überdies wird die Kristallisation von Chlorsilber ganz und gar modifiziert bei der Anwesenheit von Quecksilberchlorid. Es entstehen dann das Licht stark brechende, moosartige Sphaerolithe, welche selbst charakteristisch genug sind. Man kann diese Störung durch Quecksilberverbindungen — auch nachdem dieselbe eingetreten ist — wieder ganz und gar eliminieren, indem man die Quecksilbersalze weg sublimiert und mit dem Rückstand von Chlorsilber (wenn er nicht geschmolzen war) die Reaktion wiederholt. Chlorsilber (Hornsilber), einmal geschmolzen, ist nicht geeignet zur Lösung in der Ammoniak-Flüssigkeit. Man muss dann die Reaktion b gebrauchen.

b) Silberchromat ist bei der Fällung aus verdünnter salpetersaurer Lösung sehr charakteristisch für die Erkennung von Silber. Die Farbe wechselt von hellgelb bei sehr dünnen Kristallen bis granatrot bei dickern, die letzten besitzen eine eigentümliche Reflexion und bei geeigneter Dicke überdies einen deutlichen Dichroismus von violettrot bis blutrot. Über ihre Form siehe Behrens (l. c. S. 41).

Die von Behrens angegebene Empfindlichkeitsgrenze ($0,15 \mu g$ Silber) ist in 1 mm Flüssigkeit nur erreichbar, wenn man keine oder ein Minimum Salpetersäure hinzufügt. Durch ein wenig mehr Salpetersäure wird die Fällung bei dieser Konzentration verhindert, es entstehen aber in jedem Falle beim Eintrocknen des Tropfens wenige aber sehr gut gebildete Kriställchen, welche sichtbar werden, wenn man den Rückstand behaucht und nicht allzuviel von dem Reagens gebraucht hat. Weil $0,3 \mu g$ Silber (und auch wohl noch viel kleinere Quantitäten) als Chlorsilber aus der Ammoniak-Flüssigkeit zwar sehr viele aber immer sehr kleine und nicht mehr erkennbare Kristalle liefern (siehe die Reaktion a), ist für die Identifikation von geringen Quantitäten Silber die Chromatreaktion bei weitem vorzuziehen.

Das Silberchromat ist nicht zu verwechseln mit Bleichromat, wenn man auf Form und Farbe acht gibt. Das Silberchromat kristallisiert in viel breiteren Stäbchen, und die Farbe ist viel dunkler. Ihre Polarisation ist sehr schwach. Auch neben der zehnfachen Quantität Blei war das Silberchromat noch deutlich von dem Bleichromat zu unterscheiden. Das letzte ist am wenigsten löslich; das Silberchromat entsteht nur dort, wo durch ein Übermaß von Dichromat das Blei ganz und gar gefällt ist. Dadurch ist neben sehr grossen Quantitäten Blei das Silberchromat nicht mehr wiederzufinden. Auch neben Blei bleibt doch im allgemeinen die Chromatreaktion dem Chlorid vorzuziehen.

Das Verhalten von Quecksilber in Bezug auf Kaliumdichromat ist sehr eigentümlich. Während Quecksilber als Chlorid selbst in einer Lösung mit 3% Quecksilber gar keinen Niederschlag gibt (vermutlich der hier fehlenden Ionisation wegen), wodurch die Reaktion mit Dichromat auf Blei (als Chlorid) gänzlich durch die Anwesenheit von Quecksilber gestört wird, gibt Quecksilber als Nitrat $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ mit Dichromat wohl einen Niederschlag auch noch in ziemlich verdünnter Lösung, welcher Niederschlag ziemlich schwer in verdünnter Salpetersäure löslich ist, aber augenblicklich durch ein wenig Salzsäure verschwindet.

Dieser Niederschlag von Mercurichromat hat eine gelbe Farbe und kristallisiert in langen Platten. Also kann dadurch die Erkennung von Silber gestört werden. Das Silberchromat unterscheidet sich leicht durch die viel dunklere, blutrote Farbe seiner säulenförmigen Kristalle, aber es wird neben der 10-fachen Quantität Quecksilber schwer sichtbar.

Um die Reaktion auf das bei der Analyse verfügbare Chlorsilber anwenden zu können, wird dieses zur Reduktion mit verdünnter Salzsäure und einem kleinen Stückchen abgeriebenem Zinkblech (von einigen Quadratmillimetern Oberfläche) in Berührung gebracht. Diese Einwirkung gelingt sowohl mit dem einmal geschmolzenen als mit dem frisch gefällten Chlorsilber. Man tut selbst gut daran, (das letztere wenigstens, wenn es geringe Quantitäten betrifft) zuvor durch Erhitzen auf der Ecke des Objektträgers zu fixieren, um später das Auswaschen zu erleichtern. Wenn man das Stückchen Zink nach kurzer Zeit entfernt, kann das erhaltene graue Metallpulver leichter ausgewaschen werden, erst mit warmer verdünnter Salzsäure (für möglichenfalls zurückgebliebene Teilchen Zink) und danach mit warmem Wasser, um die Salzsäure völlig zu entfernen, weil diese die Reaktion stören würde. Das erhaltene metallische Silber wird durch Erwärmen mit Salpetersäure und vorsichtiges Abdampfen des Übermaßes derselben in Nitrat umgesetzt. Der erhaltene Rückstand, welcher noch teilweise aus unlöslichem Chlorsilber bestehen kann, wird mit sehr verdünnter (vorher bereiteter) Salpetersäure ausgezogen, wenn nötig teilweise weggeschleppt, nötigenfalls noch verdünnt und in der Lösung mit Dichromat behandelt.

Die Umsetzung des Chlorsilbers in Silberchromat kann bei Abwesenheit von Blei sehr vollständig sein und gestattet, auch bei diesem Umwege, noch $0,3 \mu\text{g}$ Chlorsilber als Silberchromat zu zeigen, wenn nur die Quantität des angewandten Reagens (Dichromat) im Verhältnis steht zu der geringen Menge Silber.

Trennung der Chloride.

I. Mit Lösungsmitteln.

Der ausgewaschene Niederschlag oder ein Teil davon ¹⁾ (im allgemeinen ist eine Menge von ungefähr 10 mg reichlich hinreichend) wird auf der Ecke eines Objektträgers behandelt.

Zuerst wird mit einem grossen Tropfen Wasser (100 mm) zum Sieden erwärmt und so schnell wie möglich abgeschleppt nach der andern Ecke des Objektträgers. Es kann der Fall sein, dass die Lösung schon nach vollständiger Abkühlung auskristallisiert, sonst muss verdunstet werden bis zu einem kleinen Volumen, worauf bei Abkühlung die Kristallnadeln von Chlorblei auftreten können (siehe Blei a) und andernfalls das Blei als Chromat (Blei c.) oder als Tripelnitrit (Blei d.) identi-

¹⁾ Siehe die Fussnote 1 auf Seite 210.

fiziert werden kann. Sehr kleine Mengen Chlorblei werden aber durch grosse Quantitäten Chlorsilber oder Quecksilberchlorür stark okkludiert, (siehe Seite 211) und durch heisses Wasser kann dasselbe nicht ausgezogen werden. Man bedarf dazu einer sauren Flüssigkeit. Nicht nur die Anwendung von Salzsäure, sondern auch die von Salpetersäure und sogar von Essigsäure ist imstande, beim Erwärmen dieses okkludierte Bleichlorid auszuziehen. In beiden letzten Fällen gibt aber Verdunsten der Lösung einen Rückstand von Nitrat, respektive Azetat. Darum ist das Ausziehen mit Salzsäure zum unmittelbaren Erhalten des Chlorids mehr anzuraten. Man siedet dazu entweder den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure, entfernt die Lösung und konzentriert dieselbe bis zu einem kleinen Volumen, oder man erwärmt den Niederschlag mit ein wenig starker Salzsäure, trocknet hiermit vorsichtig und vollständig ein und — wenn das anfänglich okkludierte Bleichlorid auf diese Weise befreit ist — wiederholt das Ausziehen mit siedendem Wasser wie oben. Das erste Verfahren ist vorzuziehen, wenn die Hauptmasse des Niederschlags aus Quecksilberchlorür besteht, denn in jedem Falle wird weniger Quecksilberchlorid gebildet (siehe Blei a.). Verdunsten mit starker Salzsäure vor dem Ausziehen ist besser hinsichtlich des Chlorsilbers, weil die in Salzsäure löslichen Spuren von Chlorsilber dann wieder eliminiert werden; es entsteht dadurch aber mehr Quecksilberchlorid aus Quecksilberchlorür.

In einigen Fällen kann also das erste Ausziehen mit Wasser kein Bleichlorid liefern und andererseits mit Hilfe von Salzsäure eine beträchtliche Menge. Es gibt aber auch Verhältnisse (vorzüglich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silber und Quecksilber neben sehr wenig Blei), bei denen die Extraktion mit siedendem Wasser noch Spuren liefert, welche mit der Reaktion d noch deutlich zu zeigen sind, indem dieses bei der sauren Extraktion nicht der Fall ist durch die Störung von Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Beide Behandlungen bleiben also im allgemeinen notwendig für die Auffindung von Blei und, auch wenn in siedendem Wasser Chlorblei deutlich gezeigt ist, bleibt die Behandlung mit Hilfe von Salzsäure erforderlich, um den zurückbleibenden Niederschlag vollständig von Bleichlorid zu befreien, welches in betreff einiger Reaktionen nötig ist.

Weil aber bei dieser letzten Behandlung auch Teile des Quecksilberchlorürs sich immer mit lösen und also sich der Wahrnehmung entziehen,

kann man nach dem Nachweis von Bleichlorid im Wassér auch unmittelbar mit Königswasser behandeln, um Quecksilberchlorür zu lösen, wodurch zugleich die okkludierten Teile des Bleichlorids frei gemacht und durch nochmaliges Waschen mit warmem Wasser das zurückbleibende Chlorsilber vollständig entfernt werden kann. Wenn man aber nicht zuvor orientiert ist über das vermutliche Verhältnis von Blei zu Quecksilber und bei der Analyse sowohl auf Spuren des einen als des anderen Acht zu geben hat, kann man an dieser Klippe, welche schwer zu vermeiden ist, scheitern bei der Trennung mit Hilfe von Lösungsmitteln. Man bedenke, es gibt hier relative Quantitäten (sowohl von Quecksilber als von Blei), welche bei dem gewöhnlich gangbaren Analysengang der Silbergruppe immer übersehen werden.

Das zweite Hauptverfahren welches auf das zurückbleibende Gemisch der Chloride ($\text{AgCl} + \text{HgCl}$) angewendet wird, kann im allgemeinen nicht die Behandlung mit der Ammoniak-Flüssigkeit sein, der störenden Wirkung wegen, welche dann die Anwesenheit von Quecksilber auf die Kristallisation des Chlorsilbers (siehe Silber a) hat. Man kann sich hier wohl durch Betupfen mit Ammoniak-Flüssigkeit je nach der Beschaffenheit des Rückstands orientieren, weil in jedem Falle durch die Anwesenheit von viel Quecksilberchlorür eine schwarze, von wenig Quecksilberchlorür eine graue Farbe auftritt. Diese Graufärbung ist noch gut sichtbar bei $\text{Ag} : \text{Hg} = 100 : 1$ und ist noch sehr schwach wahrzunehmen bei $500 : 1$ unter der Bedingung, dass das Chlorsilber selbst nicht gefärbt ist durch Lichteinfluss. Nach dieser Wahrnehmung lässt man die Spur Ammoniak wieder durch schwaches Erwärmen verdunsten.

Zur Lösung des Quecksilberchlorürs wird der Rückstand jetzt mit Königswasser (1 Teil $\text{HNO}_3 + 3$ Teile HCl) erwärmt und vorsichtig bis zur Trockene abgedunstet. Die Entfernung der letzten Menge der Säure durch Erwärmen muss vor allem hoch über dem Mikroflämmchen und unter Abblasen stattfinden, um Verlust von Spuren Quecksilberchlorid vorzubeugen. Der Rückstand wird mit einem Tropfen Wasser erwärmt, derselbe wird entfernt und auf der andern Ecke des Objektträgers vorsichtig zur Trockne verdunstet. In einem eventuellen Rückstand, zusammengesetzt aus schwächtigen Kristallnadeln von Quecksilberchlorid, wird auf Quecksilber, vorzugsweise mit der Reaktion c geprüft, weil diejenige mit Jodkalium wegen der möglichenfalls noch anwesenden Reste von Bleichlorid hier weniger geeignet ist. Zeigt sich noch

viel Bleichlorid anwesend, welches durch seine Quantität auch Reaktion c stören könnte, so kann man es durch Verdunsten des Tropfens auf dem erwärmten Objektträger unter gleichzeitigem Abschleppen leicht entfernen.

Aus dem Rückstand werden Quecksilberchlorid und eventuell Reste von Bleichlorid vollständig entfernt durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser, wozu man jedesmal einen grossen Tropfen Wasser auflegt, mit demselben erwärmt und die Lösung mit Filtrierpapier wegsaugt, welches zu einem mässig dicken Bündelchen gefaltet ist.¹⁾ Der hinterbliebene Niederschlag — wenn es viel ist, nur ein Teil davon — wird identifiziert als Chlorsilber nach einer der Reaktionen a oder b.

Was die Grenzverhältnisse anbelangt, innerhalb welcher die beschriebenen Reaktionen beim Gebrauch von ungefähr 10 mg Niederschlag auf dem Objektträger noch ausgeführt werden können, so ist die Ausziehung von Blei als Bleichlorid durch heisses Wasser von sehr grosser Empfindlichkeit, wenn dasselbe vorher durch Verreibung unter das Chlorsilber und Quecksilberchlorür gemischt wird. Sowohl neben Chlorsilber wie neben Quecksilberchlorür war es noch möglich, Chlorblei im Verhältnis 1 : 1000 nachzuweisen, nämlich sichtbar zu machen als Nadeln und danach mit der Jodkalium-Reaktion. Bei Anwendung der Tripelnitritreaktion liegt die Empfindlichkeitsgrenze wenigstens bei 1 : 10000. Wenn aber das Bleichlorid durch vollständige Fällung im Chlorsilber und Quecksilberchlorür okkludiert ist, dann gilt die Erkennung des Bleichlorids in dem wässerigen Auszug noch für ein Verhältnis von $\text{Ag}:\text{Pb} = 100:1$ in der ursprünglichen Lösung. Neben Quecksilber ist die Grenze weniger günstig, vielleicht weil die Okklusion geringer ist als bei Chlorsilber, aber teilweise auch, weil beim Sieden mit Wasser Spuren Quecksilber als Quecksilberchlorid mit in Lösung gehen. Durch Ausziehung mit verdünnter Salzsäure war Blei noch nachweisbar in einem mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag, herrührend aus einer Lösung, in der $\text{Ag}:\text{Pb} = 1000:1$ war. Neben Quecksilber aber ist auch in diesem

¹⁾ Für dieses Wegsaugen von Waschflüssigkeit ist am besten geeignet eine Art von lockerem, wolligem Filtrierpapier, welches die grösste Saug-Kapazität besitzt, aber welches um einen Verlust an Niederschlag zu vermeiden, mit einem Stückchen glatten Filtrierpapiers überzogen wird.

Fälle der Nachweis von Blei weniger günstig, vornehmlich der letzten der oben angegebenen Ursachen wegen.

Quecksilber kann neben Silber noch, wie oben angegeben, gefunden werden bis zum Verhältnis $\text{Ag}:\text{Hg} = 500:1$, wenn für die Entfernung von Blei nur Behandlung mit Wasser und nicht mit verdünnter Salzsäure vorhergegangen ist. Ist aber das letzte geschehen, dann muss man dem Rechnung tragen, dass ein beträchtlicher Teil des Quecksilbers als Quecksilberchlorid mit in diese Lösung geht.

Für Silber ist die Absonderung auf dem nassen Wege am wenigsten günstig und bei Anwendung von 10 mg infolge des notwendigen Verlustes auf dem Objektträger nur noch auszuführen bei nicht ungünstigeren Verhältnissen als $1:100$.

Ausserdem ist die Trennung von Chlorsilber und Bleichlorid schon der Natur der Sache nach eine beschränkte in bezug auf die Empfindlichkeit. Die Löslichkeit von Chlorsilber ($1:500000$) ist bei 15° ungefähr 3500 mal kleiner als die von Bleichlorid ($1:135$) und, obgleich die des Chlorsilbers bei 100° nicht bekannt ist (sie ist zwar viel grösser als bei gewöhnlicher Temperatur), kann man als wahrscheinlich annehmen, dass in heissem Wasser das Bleichlorid nicht mehr als 3500 mal mehr löslich ist als Chlorsilber. Daraus kann man aber schliessen, dass man sogar mit der gerade hinreichenden Quantität Wasser die Trennung des Bleichlorids von Chlorsilber nie weiter ausführen kann als bis zum Verhältnis $3500:1$, und weil in der Praxis wohl immer eine mehr als zur Lösung des Bleichlorids hinreichende Quantität Wasser gebraucht werden wird, so liegt die Grenze des Nachweises noch weniger vorteilhaft, wie das Verhältnis $3500:1$ andeutet. Dieser Umstand wird aber bei der gewöhnlichen Analyse regelmässig übersehen.

II. Durch Sublimation.

Zur Trennung der Metallchloride der Silbergruppe kann man auch mit gutem Erfolg Gebrauch machen von ihrer sehr verschiedenen Flüchtigkeit.

Quecksilberchlorür (HgCl) zeigt unter gewöhnlichem Druck keinen Schmelzpunkt und geht bei ungefähr 300° schnell in Dampf über (echte Sublimation), während Quecksilberchlorid (HgCl_2) bei ungefähr derselben Temperatur als Flüssigkeit (denn es schmilzt bei 265°) eine so grosse Dampfspannung erreicht, dass es schnell sublimiert. Da-

durch können diese beiden Salze vom Objektträger¹⁾ durch Erhitzen über einem Mikroflämmchen sublimiert und gesammelt werden gegen einen zweiten Objektträger, welcher zu diesem Zwecke kalt genug bleibt, wenn man das Erhitzen über dem Flämmchen in dem Augenblicke einstellt, wenn sich Nebel zu entwickeln anfangen und man das Sublimat

¹⁾ Man richtet diese Mikrosublimation vom Glas ein, wie von Behrens (l. c. S. 145) beschrieben ist, aber statt „Stücken von zersprungenen Objektträgern“ gebe ich Objektträgern von gehärtetem Glas den Vorzug, welche ich express von einem extra kurzen Modell gebrauche ($27 \times 40 \text{ mm}$) um beim Drehen des Tisches des Mikroskopes nicht gegen die Säule des Stativs zu stossen, und welche eine Dicke von ungefähr 1 mm haben.

Bei Sublimationsproben hat man unvermeidlich immer einen grossen Verlust, weil ein Teil des Dampfes längs dem Objektträger entweicht. Man hüte sich sorgfältig vor hinderlichen Luftströmen, wie dieselben z. B. entstehen können, wenn man vor einem kalten Fenster arbeitet. Ein gegen das Fenster gestellter Mikroskopiertisch muss deswegen am besten vom Fenstergestell frei sein und in einer gehörigen Entfernung (zum Beispiel einige Dezimeter) aufgestellt werden.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, den erhitzten Objektträger so nahe, wie möglich unter den kalten zu bringen. Übrigens ist die Ausbeute bei der Sublimation sehr abhängig von der Natur des Stoffes. Einige haften sehr schwer am Glase.

Das Mercurichlorid (HgCl_2) sublimiert jedenfalls, wenn man von der Lösung ausgeht, schon bei viel niedrigerer Temperatur als das Mercurochlorid (HgCl). Es fängt damit schon unmittelbar nach dem Trocknen der wässerigen Lösung an, und mit den letzten Spuren Wasser verflüchtigen sich schon nachweisbare Quantitäten Quecksilberchlorid.

Beim Eindunsten einer Lösung von Quecksilber in Königswasser verflüchtigt sich auch ein Teil des Quecksilberchlorids sehr leicht, so dass das Trocknen von Rückständen, welche Quecksilberchlorid enthalten können, mit grosser Vorsicht stattfinden muss, und zwar ziemlich hoch über dem Mikroflämmchen.

3 mg Quecksilberchlorür gaben bei Sublimation gegen einen zweiten Objektträger eine Ausbeute von 1 mg .

3 mg Quecksilberchlorid gaben eine Ausbeute von $0,6 \text{ mg}$, weil die Nebel weniger gut am Glase haften und mehr unter dem Glas wegekriechen.

Dadurch hat bei der Isolierung von Spuren Quecksilber das Quecksilberchlorid hinsichtlich des Quecksilberchlorürrs drei Nachteile:

1. Es sublimiert schon teilweise beim Eindunsten der wässerigen (oder sauren) Lösung.
2. Die Ausbeute ist geringer (siehe oben).
3. Die Ausbreitung auf dem zweiten Objektträger über einer grösseren Oberfläche verursacht eine schwierigere Behandlung einer geringen Quantität für die Identifizierung.

einige Zentimeter ausserhalb der Atmosphäre des Flämmchens sammelt. Der erhitzte Objektträger bleibt dann für die Sublimation noch geraume Zeit warm genug.

Ein Sublimat von Quecksilberchlorür zeigt unter dem Mikroskope keine sichtbare kristallinische Zusammensetzung, das von Quecksilberchlorid ebenso wenig, dieses ist aber durch Anhauchen in einen Zustand von dünnen Kristallnadeln überzuführen.

Chlorblei sublimiert erst bei viel höherer Temperatur. Beim Erhitzen auf der Ecke des Objektträgers gelangt es gerade zum Schmelzen (Smpt. 485°), aber es sublimiert auf diese Weise gar nicht. Um dieses zu erreichen, muss dasselbe auf dem Nickeldraht (siehe Behrens l. c. S. 145) erhitzt werden, und muss man das Mikroflämmchen so gross nehmen, dass der Nickeldraht darin zur Rotglühhitze gebracht wird.

Das Erhitzen des Chlorbleis auf dem Objektträger bis zum Schmelzen und auch während der Zeit bis zu der Temperatur, bei welcher das Quecksilberchlorid sublimiert, verwandelt dasselbe merklich. Der Rückstand ist dann nicht mehr ganz und gar unter Erwärmen in Wasser löslich, wohl aber wenn Salzsäure hinzugefügt wird, sodass es offenbar teilweise in ein basisches Salz übergegangen ist. Beim Erhitzen auf dem Nickeldraht findet dieser Verlust von Salzsäure in noch höherem Masse statt, und die Sublimation ist dann auch keine vollständige, aber es bleibt ein Rückstand von nicht flüchtigem basischem Chlorid, welches, im Fall dass Chlorsilber anwesend ist, mit dem Hornsilber zusammenschmilzt. Der Schmelzpunkt von Bleichlorid wird neben Chlorsilber erniedrigt und in diesem zusammengeschmolzenen Zustande sublimiert, obgleich sehr langsam, vom Objektträger wohl ein wenig Chlorblei.

Chlorsilber gelangt beim Erhitzen auf der Ecke des Objektträgers gerade bis zum Schmelzpunkt (Smpt. 487°), sublimiert aber nicht, ebensowenig beim Erhitzen auf einem Metaldraht in einem Mikroflämmchen.

Für die Trennung eines Gemisches der Chloride von der Silbergruppe durch Sublimation wird eine Menge von ungefähr 10 mg noch feucht oder sonst mit ein wenig Wasser angerührt, auf der Ecke eines Objektträgers ausgebreitet bis zu einem dünnen Schichtchen, welches auf demselben einen Raum einnimmt, welcher ungefähr 1 mm von den Rändern des Objektträgers entfernt ist und sich höchstens 1 cm von diesen Rändern ausstreckt. Sehr vorsichtig wird dasselbe dann

erst auf dem Objektträger getrocknet, indem man denselben hoch (1 *dm*) über dem Mikroflämmchen in der warmen Luft hält und von Zeit zu Zeit sich überzeugt, ob noch Wasserdampf entweicht, dadurch, dass man nahe über denselben einen kalten Objektträger hält. Solange als noch ein Ansatz von Wasser dabei entsteht, wird die vorsichtige Erwärmung fortgesetzt, welche nötig ist, weil bei schneller Entfernung des Wassers nahe über dem Mikroflämmchen zugleich mit dem Wasser immer geringe Quantitäten Quecksilberchlorür (und ebenso Quecksilberchlorid) verdunsten und sich der Wahrnehmung entziehen können.

Wenn das Präparat ganz und gar trocken ist und als eine Haut von gleichmäßiger Dicke an dem Objektträger anhaftet, dann verläuft die Sublimation des Quecksilberchlorürs ohne Mühe. Von 10 μg ($= 0,01\ mg$) Quecksilber kann man noch, wenn das Quecksilberchlorür mit den tausendfachen Quantitäten Chlorsilber und Bleichlorid gemischt war, mit einiger Übung leicht ein deutlich sichtbares Sublimat bekommen. Man braucht nie so stark zu erhitzen, dass das hinterbleibende Chlorsilber und Bleichlorid auf dem Objektträger schmelzen. Die vollständige Entfernung des Quecksilbersalzes wird einfach kontrolliert dadurch, dass an einer reinen Stelle des kalten Objektträgers kein Sublimat mehr entsteht. Es ist besser für die folgenden Reaktionen, wenn der Rückstand nicht geschmolzen gewesen ist ¹⁾.

Wenn — bei der Anwesenheit von einem Übermaße Quecksilberchlorür — nicht alles Quecksilbersalz gesammelt wird, aber grosse Quantitäten entfernt werden müssen durch Sublimation, ist es am besten dies in einem Abzuge auszuführen.

Zur Identifizierung des Sublimats von Quecksilberchlorür wird dasselbe entweder nach Reaktion a (siehe Quecksilber) in metallisches Quecksilber, oder durch Erwärmen mit Königswasser und vorsichtiges Eintrocknen übergeführt in Quecksilberchlorid, für welches — wenigstens bei geringen Quantitäten — die Reaktion Quecksilber c am meisten geeignet ist.

Um die Sublimation fortzusetzen, wird der Rückstand auf dem Objektträger nach Befeuchtung mit ein wenig Salzsäure (um möglicher-

¹⁾ Die Schmelzkurve von $PbCl_2 - AgCl$ scheint nicht bekannt zu sein. Weil aus einem Gemenge von gleichen Teilen Bleichlorid und Chlorsilber das dabei gemischte Quecksilberchlorür noch vollständig durch Sublimation vom Objektträger entfernt werden kann, ohne dass Schmelzen eintritt, ist wahrscheinlich der eutektische Punkt noch über 300° ,

weise gebildetes basisches Chlorblei wieder zurückzuführen), mit Hilfe von einem Platinspatel losgekratzt und übergeführt auf das flache Ende des Nickeldrahts¹⁾ und darauf zuerst wieder vorsichtig eingetrocknet dadurch, dass man den Draht auf einer Stelle in gehöriger Entfernung des Rückstandes in die Spitze des Mikroflämmchen bringt. Steigert man darauf die Temperatur dadurch, dass man das Flämmchen dem Rückstand nähert, dann ist es möglich, dass im allerersten Sublimat (welches ungefähr gleichzeitig mit dem Schmelzen des Chlorsilbers auftritt) noch Spuren Quecksilberchlorür und kleine Tropfen Quecksilber auftreten. Die folgenden Sublimations-Fractionen, welche bei schwacher Rotglühhitze des Nickeldrahts entstehen, sind zusammengesetzt aus Chlorblei, welches man durch Anhauchen (siehe Behrens l. c. S. 149) oder durch Umkristallisation aus Wasser oder verdünnter Salzsäure erkennen kann. Wenn nur sehr geringe Quantitäten auftreten sind die Reaktionen Blei c oder d am meisten geeignet.

Von der grossen Empfindlichkeit der Sublimationsmethode für die Isolierung des Quecksilberchlorids ist schon oben die Rede gewesen.

Bleichlorid dagegen ist schon bei einem Verhältnis 1:100 neben Chlorsilber durch Sublimation nicht mehr abzusondern. Zwar ist es möglich, dass eine wahrnehmbare Quantität Bleichlorid im zuerst aufgefangenen Sublimat von Quecksilberchlorür anwesend ist, und es kann daraus leicht mit heissem Wasser ausgezogen und als Tripelnitrit nachgewiesen werden.

Die Erkennung des Silberchlorids im Sublimationsrückstand misslingt schliesslich, weil eine beträchtliche Menge Bleioxyd mit demselben zurückbleibt. Wenn dieses durch Befeuchten mit Salzsäure und Erhitzen noch soweit wie möglich entfernt worden ist, so gelingt die Erkennung des Silbers noch bis zu einem ursprünglichen Verhältnis in den Chloriden von 1:250.

Obgleich dieses für das Silber ungünstige Verhältnis nach dem teilweisen Auswaschen der Chloride wohl selten auftreten wird, kann es doch nützlich sein, in derartigen Fällen die Methode abzuändern, weil auch die Trennung mit heissem Wasser für Chlorsilber neben Bleichlorid (siehe dort) eine beschränkte Empfindlichkeit besitzt.

¹⁾ Um bei dieser Ausführung den Draht in der passenden Stellung zu halten, wird er in eine Rinne gefasst, welche man zu diesem Zwecke in einen grossen flachen Kork schneidet.

In jedem Falle kann man die Mischung der Chloride (zuvor befreit von Quecksilber durch Sublimation bei niedriger Temperatur) auf der Ecke des Objektträgers oder noch besser im Platintiegelchen, mit ein wenig konzentrierter Schwefelsäure anreiben und dieses über einem Mikroflämmchen ganz und gar verdunsten. Aus dem Rückstand des PbSO_4 und Ag_2SO_4 kann man dann das letzte mit heissem Wasser leicht ausziehen und im Rückstand dieser Lösung auf Silber prüfen mit der Chromatreaktion. Entsteht auch dabei noch Bleichromat, so ist die Zersetzung unvollständig gewesen und muss mit einer neuen Quantität Schwefelsäure noch einmal wiederholt werden. Der Nachweis von Silber neben Blei als Chlorid gelingt auf diesem Wege noch bei einem Verhältnis von 1:2000. Dieses ist auch die Empfindlichkeitsgrenze bei der Methode durch Extraktion mit Ammoniak und nachheriges Übersättigen mit Salpetersäure (gewöhnliche, makrochemische Methode) oder Verdunsten der ammoniakalischen Lösung auf dem Objektträger (sternförmige Kristalle, siehe Reaktion a auf Silber).

III. Kombinierte Trennungsmethode.

Wenn keine Angaben in bezug auf die mögliche Anwesenheit von geringen Quantitäten einiger Metalle der Silbergruppe neben grossen Quantitäten anderer zur Verfügung stehen, kann man im allgemeinen sehr vorteilhaft eine Kombination der Methode mit Lösungsmitteln und derselben durch Sublimation anwenden. Die letzte ist die schärfste für die Erkennung von Quecksilber aber weniger empfindlich für geringe Quantitäten Blei und Silber. Weil andernteils die Anwesenheit von Spuren Quecksilber neben viel Blei der Erkennung entgehen kann bei der Behandlung mit Lösungsmitteln, und auch die Anwesenheit von Quecksilber für die Erkennung sowohl von Blei als von Silber bei einigen Reaktionen Schwierigkeit bereiten kann, ist es klar, dass der Nachweis und die Entfernung des Quecksilbers am besten durch die Sublimations-Methode stattfindet, und man den Rückstand der Sublimation ($\text{PbCl}_2 + \text{AgCl}$) vom Objektträger trennen wird durch Behandlung mit einem Lösungsmittel. Die Anwendung von Salzsäure dafür bietet dann keine Schwierigkeit mehr in bezug auf das Quecksilber und dieselbe ist sehr wünschenswert für die Zersetzung von eventuell gebildetem basischem Chlorblei, und zur Aufhebung der besagten Okklusion. Aber man muss in diesem Falle dafür Sorge tragen, dass bei der

Sublimation des Quecksilbersalzes vom Objektträger kein Schmelzen eintritt, weil die einmal geschmolzene hornartige Masse nicht mehr für Lösungsmittel zugänglich ist.

Durch Antupfen des Niederschlags mit Ammoniak kann man, bevor man sich zur Sublimation entschliesst, untersuchen, ob viel oder wenig Quecksilber (Hg Cl) anwesend ist. Wenn man dann erhitzt, sublimiert ebenso gut das Quecksilber als Quecksilberchlorür. Man hat in jedem Falle aber zu rechnen mit dem gleichzeitigen Auftreten von Chlorammonium im Sublimat, welches bei Anwesenheit von viel Quecksilber (schwarze Färbung durch eine Spur Ammoniak) nicht stört, aber namentlich hindern kann bei Anwesenheit von viel Bleichlorid (Bildung von viel NH_4Cl) neben wenig Quecksilberchlorür. Überdies wird Chlorblei durch Ammoniak in basisches Salz umgesetzt, sodass nach der Sublimation dann auch aus diesem Grund Behandlung des Rückstands mit Salzsäure notwendig wird. Im allgemeinen ist es also wünschenswert, die Probe mit Ammoniak mit einem abgesonderten Teil des Niederschlags anzustellen.

Durch die Natur der Reaktionen ist bei dieser kombinierten Trennungsmethode, wenn man mit einer Quantität von 10 mg des Niederschlags auf der Ecke des Objektträgers arbeitet, die Empfindlichkeit begrenzt. Man kann Quecksilber noch isolieren und nachweisen, wenn es $\frac{1}{1000}$ Teil des ganzen Niederschlags beträgt, Blei, wenn es in der ursprünglichen Lösung (für die Fällung mit Salzsäure, noch als $\frac{1}{1000}$ Teil anwesend war. Chlorsilber dagegen ist in dieser geringen Quantität (noch wohl bis $\frac{1}{1000}$ Teil) nur nachzuweisen, wenn Blei nicht anwesend ist und also das Abwaschen des Sublimationsrückstandes nicht nötig ist. Ist dies doch der Fall, so kann man keine geringeren Quantitäten Chlorsilber als von 100 μg ($= 0,1 \text{ mg}$) Silber noch auf dem Objektträger behandeln, weil sonst dieselben vom Waschwasser mitgenommen werden. Wenn man geringere Quantitäten Silber als $\frac{1}{100}$ Teil des Quecksilbers und Bleis noch isolieren will, so muss man mit Schwefelsäure abrauchen (siehe unter »Sublimation«) oder durch Abdunsten auf dem Wasserbade mit Königswasser erst Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid überführen, darauf den Rückstand mit einer genügenden Quantität warmem Wasser behandeln und das ungelöste Chlorsilber durch Zentrifugieren sammeln.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium.