

Über den Nachweis des Quecksilbers als Cupromercurijodid.

Von

P. Artmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der höheren Staatsgewerbeschule in Reichenberg, Böhmen.

N. Schoorl¹⁾ äussert sich über den mikrochemischen Nachweis des Quecksilbers als HgJ_2 nach Behrens²⁾ wenig günstig: Die Reaktion gelingt nur innerhalb der Grenzen 0,1—1% Hg^{++} ; dazu kommt die lösende Wirkung eines Überschusses sowohl an Kaliumjodid als auch an Hg^{++} -Salz — so lösen sich z. B. in 1 l n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bereits 48 g HgJ_2 ³⁾! Um bei einem etwaigen Überschuss an KJ das HgJ_2 nicht zu übersehen, empfiehlt Behrens den Zusatz von CuSO_4 ; er gibt die Reaktionsgrenze mit 0,075 γ [1 $\gamma = 10^{-3}$ mg] Quecksilber an. Schoorl spricht dieser Reaktion diese hohe Empfindlichkeit ab und verwirft sie in Gegenwart von Blei.

F. Jackson⁴⁾ gibt die Empfindlichkeitsgrenze der HgJ_2 -Reaktion nach Behrens zu 1:2000 an, während ich sie nach eigenen Versuchen auf 1:10000 einstelle.

Von der Überlegung ausgehend, dass ein Überschuss des äusserst wenig löslichen Kupferjodürs nicht schaden kann, während Cu^{++} infolge Jodausscheidung störend wirkt, wurden Versuche mit einer wässrigen Aufschlammung von frisch gefälltem CuJ unternommen, welches durch Umsetzung mit dem HgJ_2 zu dem intensiv dunkelrot gefärbten, schwerlöslichen Cupromercurijodid Cu_2HgJ_4 die Empfindlichkeit der Reaktion steigert. Dies führte zu einer brauchbaren Farbenreaktion für sehr kleine Mengen Hg^{++} , über die im folgenden berichtet werden soll.

Zuvor empfiehlt es sich, etwas über die Löslichkeitsverhältnisse der in Betracht kommenden Stoffe zu sagen, zu welchem Zwecke die nachfolgende Tabelle eingesehen werden möge.

¹⁾ Diese Ztschrift. 47, 219 (1908).

²⁾ Ebenda 30, 151 (1891) und Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl., S. 79.

³⁾ A begg, Hdb. d. anorg. Chem. II/2, 626.

⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 992 (1903).

Löslichkeitstabelle.

Substanz	bei °C.	Löslichkeit in Wasser			Autor	Anmerkung
		Gramm in 100 g	Gr-Mole pro Liter	γ Hg pro cem		
HgJ ₂	17,5	4×10^{-3}	$8,9 \times 10^{-5}$	17,6	Bourgoin ¹⁾	
	18	5×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-6}$	0,22	Kohlrausch u. Rose ²⁾	
	25	6×10^{-3}	$1,3 \times 10^{-4}$	26	Morse ³⁾	
	18	3×10^{-5}	$0,7 \times 10^{-6}$	0,14	F. Kohlrausch ⁴⁾	
Hg ₂ J ₂	?	$4,2 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-4}$	256	Saladin ⁵⁾	lös in Hg(NO ₃) ₂ . ¹⁶⁾
	?	2×10^{-4}	3×10^{-6}	1,2	Abegg ⁶⁾	
	25	2×10^{-8}	3×10^{-10}	$1,2 \times 10^{-4}$	M. S. Sherill ⁷⁾	
	18	8×10^{-4}	$4,2 \times 10^{-5}$	—	Kohlrausch u. Rose ⁸⁾	lös in konzent. JK-Lösung. ¹⁷⁾
CuJ	18—20	$4,3 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-5}$	—	Bodländer u. Storbeck ⁹⁾	
		unlöslich!		—	Kohlrausch ¹⁰⁾	
				—	Lassaigne ¹¹⁾	lös in KJ, durch H ₂ O wieder fällbar.
PbJ ₂	20	0,17	$3,7 \times 10^{-3}$	—	v. Ende ¹²⁾ , H. G. Denham ¹³⁾	
	25	0,073	$1,58 \times 10^{-3}$	—	Böttger ¹⁴⁾	
	20	0,060	$1,31 \times 10^{-3}$	—	Lichty ¹⁵⁾	
	25	0,076	$1,65 \times 10^{-3}$	—		

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] **3**, 430 (1884). — ²⁾ Dammer, Fortschritte der anorg. Chem. 1892—1902, **IV**, 628.
³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **41**, 731 (1902). — ⁴⁾ Ebenda **64**, 129 (1908). — ⁵⁾ Dammer, **II/2**, 868. — ⁶⁾ Abegg, Hdb. anorg. Ch. **II/2**, 603. — ⁷⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **43**, 735 (1903). — ⁸⁾ Ebenda **12**, 241 (1893). — ⁹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **31**, 474 (1902). — ¹⁰⁾ Ebenda **61**, 387 (1909). — ¹¹⁾ Dammer, **II/2**, 541. — ¹²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 162 (1901). — ¹³⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) **111**, 29 (1917). — ¹⁴⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 602 (1903). — ¹⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 469 (1903). — ¹⁶⁾ Abegg, **II/2**, 636. — ¹⁷⁾ Ebenda **II/1**, 583.

Nach eigenen, allerdings nur mehr orientierenden kolorimetrischen Versuchen wurde die Löslichkeit des roten Mercurijodids in Wasser bei 20° C mit 50—70 γ Hg/*ccm* gefunden; die Angaben Kohlrauschs, die auf indirektem Wege (Leitfähigkeit) erhalten wurden, sind unbedingt zu niedrig!

Wird gelbes Quecksilberjodür Hg_2J_2 andauernd mit Wasser geschüttelt, so zersetzt es sich spurenweise nach der Gleichung:



Als daher der Versuch gemacht wurde, die Löslichkeit des Hg_2J_2 direkt zu bestimmen, musste wieder nur die Löslichkeit des HgJ_2 gefunden werden; die Versuche ergaben auch tatsächlich etwa 60 γ Hg'' /*ccm*.

Demnach erscheint eine kritische Sichtung der so stark differierenden Resultate obiger Tabelle, insbesondere bezüglich der drei erstgenannten Stoffe, dringend geboten.

Bei meinen Versuchen kamen zur Anwendung eine n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, welcher so viel HNO_3 zugesetzt worden war, dass die Lösung in Bezug auf diese ebenfalls n war, und eine $\frac{n}{10}$ HgCl_2 -Lösung. Beide Lösungen wurden entsprechend verdünnt und für jeden Versuch 1 *ccm* angewendet, der allmählich zu je 2 *ccm* einer CuJ-Aufschlammung, welche zirka 25—30 mg CuJ/*ccm* enthielt, zugesetzt wurde. Auf eine genaue Dosierung des CuJ wurde verzichtet, da seine Konzentration ja ohnedies konstant bleiben muss.

$\gamma \text{Hg}''/\text{ccm}$:	10 ⁵	10 ⁴		10 ³		10 ²	10
Anion:	NO_3'	NO_3'	Cl'	NO_3'	Cl'	NO_3' Cl'	NO' Cl'
Verhalten	rötlich,	rotorange	zinnob.-	gelbrot	rötlich.	orange-	rosa.
beim allm.	dann sofort	braunrot	rot,	dunkel-	zinnob.-	rot,	
Zusatz von	schokoladebr.	grünlich-	bei läng.	rot	rot,		
1 <i>ccm</i> Hg'' :	heller-	braun	Stehen	eisenrot,	bei läng.		
	werdend	kadmium-	braun.		Stehen		
	orange	gelb.			braun.		
	kadmiumgelb						
	löst sich						
	farblos.						

Ergänzend wurde nun das Verhalten der etwa in Frage kommenden Stoffe untersucht, und zwar 1. HgJ_2 und 2. Hg_2J_2 .

1a. $\text{HgJ}_2 + \text{CuJ}$: Vermischt man die wässrige Aufschlammung beider Stoffe im Verhältnis 1:2 (Mol.), so färbt sich der Niederschlag

zunächst dunkel, beim Kochen schwarz, wird aber beim Abkühlen wieder karminrot, was auf die Bildung von Cu_2HgJ_4 ¹⁾ deutet.

1b. $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}'$ wirken nicht aufeinander ein.

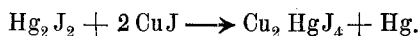
1c. $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}_2\text{J}_2$, etwa im Verhältnis von 2:1 (Mol) zusammengebracht, färben sich orange, welche Färbung allmählich heller wird; beim Erwärmen geht sie in rot über, wird aber beim Abkühlen wieder gelb: es entsteht $2\text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{J}_2$ ²⁾.

2a. $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{Hg}''$: Auf Zusatz von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wird der Niederschlag zuerst intensiv orange, geht jedoch beim Kochen in HgJ_2 und Hg' über:



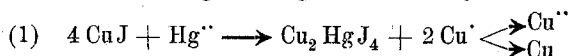
Wird noch mehr Hg'' zugesetzt, so entsteht eine farblose Lösung.

2b. $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{CuJ}$: Die Mischung im Verhältnis von 9:2 wird zunächst dunkelrotbraun, beim Kochen kakaofarbig und behält diese Färbung auch beim Abkühlen bei; die entsprechende Reaktionsgleichung ist:



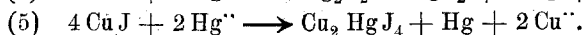
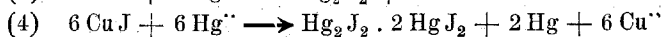
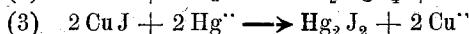
Kupferjodür kann in zweifacher Weise mit Hg'' reagieren:

1. indem es sich mit Hg'' analog einem Alkalijodid umsetzt:



Das sekundär ausgeschiedene elementare Kupfer zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur sowohl HgJ_2 als auch Cu_2HgJ_4 nicht merklich; beim Erhitzen jedoch bildet sich CuJ und Hg ;

2, indem es ausserdem noch reduziert. Der Gleichung (2) entspricht die schwächste Reduktion, den in ihrem Reduktionserfolg gleichwertigen Gleichungen (3), (4) und (5) dagegen die weitergehende Reduktion; der stabilste Zustand wird in (5) erreicht:



Ad 1. Bei geringer Hg'' -Konzentration überwiegt Vorgang (1). Wie die vorher mitgeteilte Versuchsreihe zeigt, verhält sich eine $\frac{1}{10}\text{HgCl}_2$ -

¹⁾ Meusel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **3**, 123 (1870) und die Besprechung der Arbeiten von Bellati und Romanese in W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II/2, 2. Aufl., S. 407.

²⁾ Boullay, Ann. Chim. **34**, 340. Dammer, II/2, S. 875. Abegg, II/2, S. 647.

Lösung analog einer wesentlich verdünnteren $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, was mit der abnorm niedrigen elektrischen Dissoziation des HgCl_2 im besten Einklang steht.

Die allmähliche Oxydation durch den Luftsauerstoff wird bei besonders geringen Hg^{++} -Konzentrationen zwar fördernd wirken, doch muss hier auch auf eine nachteilige Folge dieser Nebenwirkung hingewiesen werden.

Kupferjodür färbt sich an der Luft in feuchtem Zustande nach kurzer Zeit rötlich-braun; in trockenem Zustande erst nach mehreren Stunden. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Jod-Ausscheidung¹⁾ handelt. Ich konnte jedoch weder mit Stärke freies Jod in dem verfärbten CuJ nachweisen, noch Jod daraus durch CS_2 sowie CHCl_3 extrahieren. In $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ löst sich alles klar auf²⁾, wobei die Lösung aber braun bleibt, andererseits konnten Cu^{++} -Spuren mit Ammoniak und noch deutlicher mit FeCy_6K_4 nachgewiesen werden. Die Braunfärbung des Kupferjodürs dürfte daher eher auf die Bildung von Kupferpolyjodid, z. B. CuJ_4 — wie es J. W. Walker und M. V. Dover³⁾ nachgewiesen haben — neben basischen Cu^{++} -Salzen zurückzuführen sein.

Da diese Nebenerscheinungen zu Fehlschlüssen Anlass geben könnten, ist stets die Vornahme eines Blindversuches unerlässlich.

Ad 2. In konzentrierteren Hg^{++} -Lösungen färbt sich CuJ zunächst dunkelbraun, dann rot, während die darüber befindliche Lösung durch Cu^{++} bläulich wird; es tritt mithin hier die Reduktionswirkung mehr in den Vordergrund. Die in der Versuchsreihe angegebenen Farbenänderungen entsprechen den nach den Gleichungen 2—5 sich abspielenden Vorgängen.

Die Reaktion selbst kann in zweifacher Weise ausgeführt werden:

1. entweder mit Kupferjodür-Aufschlämmung oder
2. als Tüpfelprobe auf Kupferjodüreagenspapier.

1. Es wurde stets 1 *ccm* $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von nachfolgenden Konzentrationen angewendet und

¹⁾ M. Guichard, Compt. rend. **144**, 1430 (1907); Chem. Zentrbl. **79**, **II**, 781 (1908).

²⁾ Abegg, **II/1**, 583.

³⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 232 (1905). Chem. Zentrbl. **76**, **II**, 1716. (1905).

a) mit einem winzigen Körnchen Jodkalium, b) ebenso und ausserdem noch einem Tropfen ges. Kupfersulfatlösung, c) mit 3 Tropfen Kupferjoduraufschlammung (1 Tropfen = ca. 1 mg CuJ) versetzt:

γ Hg/ccm	200	100	50	20	10	5	2
Verhalten: a)	gelbl.-w. Niedersch., dann rot	orange-gelb. Niedersch.	Θ^1	—	—	—	—
b)	rötlich	rötl.-gelb	gelbrot	gelbl.-w. langsam rötl.	Θ	—	—
c)	deutlich zinnoberrot			deutlich orangerot	deutl. rosa	schwach rosa	Θ .

Die Empfindlichkeitsgrenze, bezw. die erforderliche Minimalkonzentration wäre demnach bei dieser Ausführung:

a. $1:10^4 = 100 \text{ mg Hg}^{++}$ auf 1 l

b. $1:5 \times 10^4 = 20 \text{ mg Hg}^{++}$ auf 1 l

c. $1:2 \times 10^5 = 5 \text{ mg Hg}^{++}$ auf 1 l.

Dasselbe Resultat hinsichtlich c) wurde erzielt, als verschiedene Volumina der Hg^{++} -Lösung genommen wurden:

γ Hg ⁺⁺	100	100	100	100	100	10	10	10
gelöst in ccm	0,1	1	2	5	10	1	2	5
Verhalten:	intensiv zinnoberrot	zinnoberrot		deutl. rot	rötl.-gelb		schwach rötlich	Θ .

2. Um mit kleinen Flüssigkeitsmengen eine deutliche Farbenreaktion zu erzielen, empfehlen sich zwei Wege: a) man bringt einen Tropfen Hg^{++} -Lösung, etwa 3 mg wiegend, mit einem ebensolchen einer Kupferjoduraufschlammung auf den Objektträger und lässt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten (— Erwärmen befördert die oxydative Nebenwirkung —). Mengen bis zu 0,06 γ Hg^{++} herunter sind noch gut erkennbar.

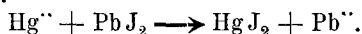
b) Besser ist es, sich ein Kupferjodürpapier frisch zu bereiten, indem man frisch gefälltes, mit Wasser ausgewaschenes Kupferjodür mit Wasser verreibt, in nicht zu dicker Schicht auf Tüpfelpapier aufstreicht und an der Luft in gelinder Wärme trocknen lässt. Mit einem solchen Papier lassen sich ganz gut kolorimetrische Vergleiche bei 100 — 5 γ Hg^{++} /ccm anstellen. Die Reaktionsgrenze liegt bei etwa 0,03 γ Hg^{++} , welches eben noch einen schwach rötlichen Fleck auf dem Papier erzeugt.

Was den Einfluss anderer Stoffe anbelangt, so sind leicht reduzierbare Stoffe von vornherein auszuschliessen. Stark salpetersauré

¹⁾ Θ bedeutet: kein Unterschied gegenüber Blindprobe.

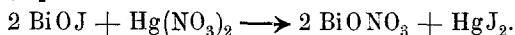
Lösungen, sowie Metallsalze leichter reduzierbarer Metalle, wie z. B. Ag-Salze, dürfen nicht zugegen sein. Salpetersäure unter $n/_{10}$ schadet nicht, aber auch grössere Mengen derselben, etwa bis n , sind zulässig, wenn die Konzentration des Hg^{++} annähernd im gleichen Sinne wächst. Kupfer, Kadmium, Antimon (dreiwertig), vierwertiges Zinn, Zink schaden nicht.

Auf Bleijodid wirkt Hg^{++} stark lösend; die PbJ_2 -Kristalle färben sich bei Benetzung mit Hg^{++} -Lösung sofort tief orangerot; es findet die Umsetzung statt:



Hiermit im Einklange steht auch die grössere Löslichkeit des Bleijodids (siehe Löslichkeitstabelle!). Selbst bei einem Verhältnis 1 T. Hg : 1000 T. Pb wurde die Reaktion noch nicht wesentlich beeinflusst¹⁾, nur erschien bei sehr geringen Hg^{++} -Mengen — z. B. 0,1 γ — der rötliche Tropfen am Rande mehr gelbstichig.

Basisches Wismutnitrat reagiert mit CuJ nicht, hingegen färbt sich letzteres, wenn mit Salpetersäure angesäuert wird, je nach der Menge des Wismut schwarz bis rötlich. Das jodähnlich gefärbte BiJ_3 wird durch viel Wasser unter Abscheidung von ziegelrotem $BiOJ$ zerlegt. Bringt man zu einer Aufschlammung von $BiOJ$ $Hg(NO_3)_2$, so wird die Lösung milchig, hierauf gelb, dann orangerot, beim Kochen bildet sich HgJ_2 :



Setzt man mehr $Hg(NO_3)_2$ hinzu, so löst sich das Merkurijodid wieder auf und es hinterbleibt ein weisser Niederschlag von basischem Wismutnitrat. Neben Wismut in Konzentrationen unter 500 γ $Bi/ccm = 0,0025$ g -Atome Bi/l und in schwach salpetersaurer Lösung kann noch 0,1 γ Hg^{++} neben der hundertfachen Menge Bi nachgewiesen werden. Nach R. Dubrisay²⁾ beginnt Wismutjodid bei Konzentrationen unter 0,002 g -Atom Wismut/ l in $BiOJ$ und HJ hydrolytisch zu zerfallen, während der störende Einfluss des BiJ_3 auf die Quecksilberjodidreaktion sich bei nahezu der gleichen Bi -Konzentration geltend macht. Dies dürfte sich dadurch erklären, dass bei höheren Bi -Konzentrationen das fast schwarze BiJ_3 ausfällt, welches die Farbenreaktion natürlich weit mehr stört als das viel schwächer tingierte $BiOJ$.

¹⁾ Das entstehende Cu_2HgJ_4 ist also auch weit schwerer löslich als HgJ_2 .

²⁾ Compt. rend. 149, 451 (1909); Chem. Zentrbl. 80, II, 1533 (1909).

Freie Säuren sind im allgemeinen in zu hoher Konzentration zu vermeiden, weil sie die Oxydation des Kupferjodürs befördern, wodurch auch dann eine allmähliche Rötung entsteht, wenn kein Hg^{++} vorhanden war; die Azidität soll nicht viel über $\frac{1}{10}$ betragen.

Zusammenfassung.

Der qualitative Nachweis von Merkurisalzen durch Tüpfeln auf Kupferjodürpapier ist innerhalb der Grenzen $10\text{ g} - 5\text{ mg Hg}^{++}/\text{l}$ gut durchführbar. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt $1 : 200\,000$. Leicht reduzierbare Stoffe, ferner Wismutmengen über 500 mg/l , sowie höhere Azidität als $\frac{1}{10}$ beeinträchtigen das Resultat. Die Reaktionsgrenze wurde mit $0,03\text{ } \gamma\text{ Hg}^{++}$ ermittelt, worin die beschriebene Methode von der Quecksilberkobaltrhodanid-Reaktion von Behrens¹⁾ übertroffen wird, vor der sie aber den Vorteil der leichteren Ausführbarkeit voraus haben dürfte.

Ich behalte mir die Anwendung der Reaktion für die Maßanalyse vor.

Zur qualitativen Analyse durch Tüpfelreaktionen nach F. Feigl und R. Stern.

Von

E. Hauser, Wien.

Mitteilung aus dem I. chem. Institut der Universität Wien.

Die von F. Feigl und R. Stern²⁾ angegebene Methode zur Auffindung von Ionen durch Tüpfelreaktionen wurde von mir in 220 Fällen auf ihre Brauchbarkeit geprüft, wobei das Augenmerk auf die Auffindung der Ionen der III. Gruppe des H_2S -Ganges gerichtet wurde. Die Nachprüfung geschah in der Weise, dass 204 teils einfache, teils zusammengesetzte Proben, deren Bestandteile nach dem H_2S -Gang leicht erkannt wurden, sofort und ohne eventuelle vorhergegangene Gruppentrennung in der von den genannten Autoren angegebenen Art auf die Ionen der III. Gruppe untersucht wurden. Auf diese Weise sollte festgestellt werden, inwieweit die Tüpfelmethode, deren Anwendung innerhalb der isolierten III. Gruppe zweifellos möglich ist, durch die Gegenwart von Elementen anderer Gruppen, sowie indifferenten organischer Verbindungen beeinträchtigt wird.

¹⁾ L. c. S. 80 und Ridisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente II, 394.

²⁾ Diese Ztschrift. 60, 1 (1921).