



# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Trennung sämtlicher Glieder der Gruppe III (Tab.)

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Tabelle III. Erste Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von viel Kobalt anzuwenden.)

Die neutrale salmiakhaltige Lösung der Chloride wird bei Siedetemperatur tropfenweise mit farblosem Schwefelammonium versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Man filtriert den entstandenen Niederschlag, bestehend aus:  $\text{FeS}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{UO}_2\text{S}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnS}$  ab und behandelt mit kalter, doppeltnormaler Salzsäure in einer Porzellanschale, rührt um, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr auftritt, und filtriert.

**A. Rückstand** [ $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ].**B. Lösung** [ $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ , (Spuren  $\text{NiCl}_2$ ),  $\text{ZnCl}_2$ ].

Nach Tabelle II zu untersuchen.

Man dampft auf 1–2 *ccm* ein, oxydiert mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure, fügt 20 *ccm* 30%ige Natronlauge hinzu, kocht 2–3 Minuten, fügt 20 *ccm* Wasser hinzu und filtriert.<sup>1)</sup>**C. Rückstand** [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ]. **D. Lösung** [ $\text{AlO}_2\text{Na}$ ,  $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ ].

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt ein wenig mit heißem Wasser und kocht mehrere Minuten, fügt Chlorammonium hinzu, fällt kochend mit Ammoniak, bis letzteres eben vorwaltet, und filtriert möglichst rasch.

**E. Niederschlag** [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{F. Lösung}$  [ $\text{MnCl}_3$  und Spuren  $\text{NiCl}_2$ ].

Man löst in möglichst wenig konz.  $\text{HCl}$ , fügt viel Ammoniumkarbonat hinzu, erwärmt bis zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen!) u. filtriert:

**L. Niederschlag** [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ]. **M. Lösung** [ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$  ( $\text{NH}_4$ ),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ].

Eisen und Chrom werden nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.

Uran wird nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.

Man säuert mit Salzsäure an, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu und filtriert.

**G. Niederschlag** [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]. **H. Lösung** [ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ].

Der weiße, gallertartige Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénards Blau-Reaktion, Seite 121.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ein weißer Niederschlag von  $\text{ZnS}$  zeigt Zink an. Man bestätigt durch die Rinnmanns Grün-Reaktion, Tabelle II, Seite 187.

<sup>1)</sup> Nach dieser von Dr. Carl Mayr ausgearbeiteten Vorschrift gelingt es leicht 1 *mg* Zink bei Gegenwart von 0.1 *g* Fe-Al-Cr und Mn sicher nachzuweisen.



# Tabelle IV. Zweite Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von nur wenig Kobalt oder bei Abwesenheit desselben anzuwenden.)

Die Metalle seien als Chloride zugegen. Man oxydiert mit etwas Salpetersäure, um eventuell vorhandenes Ferrosalz zu Ferrisalz<sup>1)</sup> zu oxydieren. Nach der Oxydation erhitzt man längere Zeit zum Sieden, um alles freie Chlor<sup>2)</sup> zu verjagen, fügt 20 cm Chlorammoniumlösung hinzu, fällt bei Siedetemperatur mit möglichst wenig Ammoniak und filtriert rasch.

A. Niederschlag  $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2]$ . B. Lösung  $[\text{MnCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2]$ .

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit überschüssigem Natronhydrat und filtriert:

C. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7]$ .	E. Niederschlag $[\text{MnS}, \text{ZnS}, \text{NiS}, \text{CoS}]$ .	F. Lösung
D. Lösung $[\text{AlO}_2\text{Na}]$ .	Man verarbeitet den Niederschlag nach Tabelle II, Seite 187.	Die Lösung enthält nur Glieder der folgenden Gruppen; sie wird hier nicht weiter berücksichtigt.
Wird nach Tabelle III E, Seite 188, untersucht.	Man säuert mit Salzsäure an und fällt mit Ammoniak: Eine weiße, gallertartige Fällung zeigt Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénards Blau-Reaktion, S. 121.	

<sup>1)</sup> Man erkennt, ob die Oxydation des Ferrosalzes vollständig ist, indem man eine herausgenommene Probe mit Ferricyankalium versetzt, wobei keine Spur von Blau- oder Grünfärbung (Turnbulls Blau) entstehen darf. Man führt diese Reaktion auf einem Porzellanfigeldeckel aus.

<sup>2)</sup> Freies Chlor, entstanden durch die Einwirkung der Salpetersäure auf vorhandene Salzsäure oder Chloride. Entfernt man das Chlor nicht, so fällt das Mangan (Nickel und Kobalt) auf Zusatz von Ammoniak mit dem Eisenhydroxyd als  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  und  $\text{Co}(\text{OH})_2$  aus.

<sup>3)</sup> Bei Anwesenheit von viel Mangan enthält dieser Niederschlag immer etwas davon; es ist dann anzuraten, die durch Ammoniak entstehende Fällung zu filtrieren, zu waschen, dann in Salzsäure zu lösen, die Lösung einige Minuten zu kochen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Das Filtrat der zweiten Fällung fügt man zu Lösung B.

Noch viel schlimmer als Mangan verhält sich Kobalt. Dieses läßt sich, wenn in bedeutender Menge zugegen, sogar nach viertägiger Fällung nicht mittels Ammoniak vom Eisen etc. trennen, weil die ammoniakalische Lösung sehr rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich  $\text{Co}(\text{OH})_3$  bildet. In diesem Falle ist es immer besser, die Trennung nach Tabelle III vorzunehmen.



Beide Oxyde sind Basenanhydride, von denen sich zwei Salzreihen ableiten:

- die Mercurisalze, welche das  $\text{Hg}^{++}$  — Ion, und
- die Mercurosalze, welche das  $\text{Hg}_2^{++}$  — Ion enthalten.

#### A. Mercurisalze.

Die Mercurisalze sind meistens farblos. Das Jodid ist rot und gelb. Durch Erhitzen des roten, tetragonal kristallisierenden Quecksilberjodids erhält man ein gelbes Sublimat, bestehend aus rhombischen Nadeln, welche allmählich in die rote tetragonale Modifikation übergehen; rasch, ja fast sprungweise erfolgt dieser Übergang durch Reiben. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft isodimorpher Körper; die symmetrischere Form ist bei niedriger Temperatur die beständigere.

Das Sulfid ist schwarz oder rot und sehr schwer löslich.

Die Löslichkeit der Halogenide nimmt vom Chlorid zum Jodid stark ab. Diese Salze zeigen anormale Dissociation. Sie sind nur sehr wenig in Ionen gespalten. Verschwindend klein ist die Dissociation beim Mercuricyanid. Der wenig polare Charakter dieser Salze macht sich dann auch in den Löslichkeitsverhältnissen der Merkurihalogenide bemerkbar:

100 Teile Wasser lösen

bei	10°	20°	50°	80°	100°
	6.57	7.39	11.34	24.3	53.96 g $\text{HgCl}_2$

In salzsäurehaltigem Wasser ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit der Konzentration der Salzsäure zu, infolge der Bildung der komplexen Säure  $[\text{HgCl}_4]\text{H}_2$ . Ebenso leicht löst es sich in Alkalichloridlösungen, unter Bildung sehr beständiger Salze von der Zusammensetzung  $[\text{HgCl}_4]\text{X}_2$ .

In Alkohol und Äther ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser; 1 Teil Salz löst sich in 3 Teilen Alkohol und in 15.1 Teilen Äther auf.

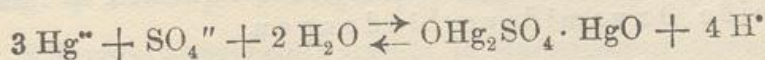
Das Mercuribromid ist schwer löslich in Wasser (94 Teile Wasser lösen bei 9° 1 Teil des Bromids), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther. Das Jodid ist noch schwerer löslich.

Mit Halogenion bildet Mercuriion ziemlich beständige Komplexe Anionen, vorwiegend  $(\text{HgX}_4)^{--}$ .

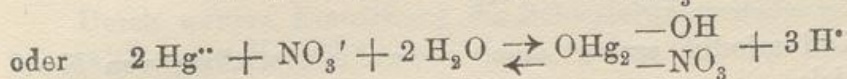
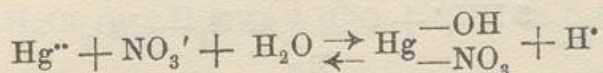
Charakteristisch für die ionisierenden Quecksilbersalze ist die Leichtigkeit, mit der sie hydrolytisch gespalten werden unter Bildung



von schwerlöslichen basischen Salzen. So zerfällt das Merkurisulfat mit viel Wasser, besonders leicht in der Wärme in ein gelbes, unlösliches, basisches Salz:



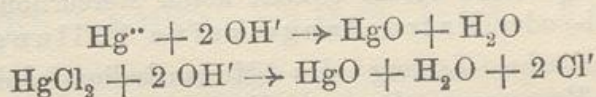
Auch das Mercurinitrat erleidet mit Wasser hydrolytische Spaltungen, unter Bildung von wenig löslichen, basischen Salzen:



### Reaktionen auf nassem Wege.

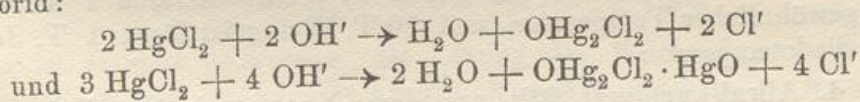
Man verwende Lösungen von Mercurichlorid und Mercurinitrat.

1. Kaliumhydroxyd fällt gelbes Mercurioxyd:



Die Hydroxyde der edlen Metalle sind äußerst unbeständig; sie spalten meist in der wässrigen Lösung Wasser ab und gehen in wasserfreies Oxyd über.

Fügt man zu einer Mercurichloridlösung Kalilauge in ungenügender Menge, so entsteht eine rotbraune Fällung von basischem Chlorid:



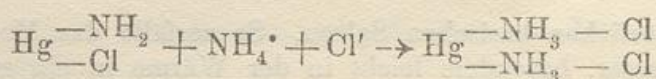
Das Mercurioxyd ist leicht löslich in Säuren, Alkalisulfiten, Alkalicyaniden und Alkalisulfiden bei Gegenwart von Alkalihydroxyden.

2. Ammoniak erzeugt in einer Lösung von Mercurichlorid eine weiße Fällung von Mercuriamidochlorid:

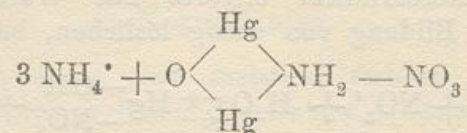
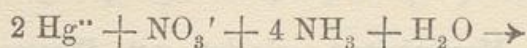


Diese Verbindung, das sogenannte „unsmelzbare Präzipitat“, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Es ist löslich in Säuren und in heißer Ammonchloridlösung, in letzterer unter Bildung des „smelzbaren Präzipitats“:





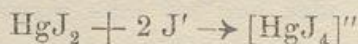
Läßt man Ammoniak auf Mercurinitrat einwirken, so resultieren stets weiße Oxyamidverbindungen:



3. Kaliumjodid erzeugt einen roten Niederschlag von Mercurijodid:



löslich im Überschuß von Jodkalium, unter Bildung eines farblosen komplexen Salzes:



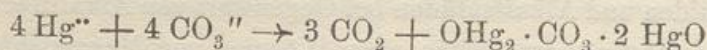
Die Lösung dieses Salzes enthält keine Mercuriionen, denn sie gibt mit Kali- oder Natronlauge keine Fällung.

Die alkalische Lösung des Mercurikaliumjodids ist das Neßlersche Reagens, das zum Nachweis geringer Spuren von Ammoniak dient. Es bildet sich hierbei die braune gefärbte Verbindung:

$\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 - \text{J}^1$ ), welche sich im Überschuß der Neßlerschen Lösung mit intensiv gelber Farbe löst (vgl. S. 72).

In Wasser ist das Mercurijodid praktisch unlöslich, dagegen ist es in Alkohol erheblich löslich: 250 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei gewöhnlicher Temperatur, und 50 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei Siedetemperatur.

4. Alkalikarbonat fällt aus dem Nitrat, in der Kälte rotbraunes, basisches Karbonat:



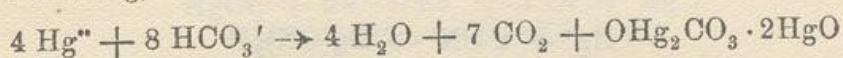
das beim Kochen, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in gelbes Mercurioxyd übergeht. Aus dem Chlorid fällt Alkalikarbonat, rotbraunes basisches Salz, welches durch Kochen mit Wasser nicht in gelbes Oxyd übergeht.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von W. Fisch im hiesigen Laboratorium erscheint es richtiger, den gelben Niederschlag als inneres Komplexsalz aufzufassen und

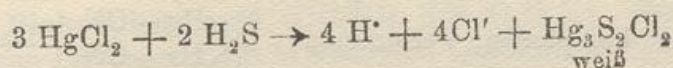
wie folgt zu formulieren:  $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} - \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{Hg} - \text{J} \end{array}$



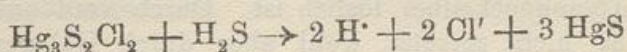
5. Alkalibikarbonate erzeugen in Mercurichloridlösungen keine Fällung, wohl aber mit Mercuriion:



6. Schwefelwasserstoff erzeugt in Mercurichloridlösungen eine weiße, durch gelb über braun in schwarz übergehende Fällung. Die weiße Verbindung entsteht nach dem Schema:

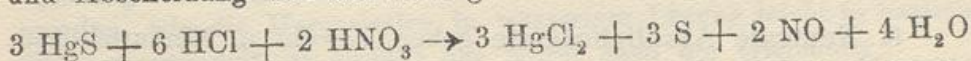


Durch weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erhält man das schwarze Mercurisulfid:

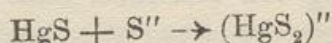


Das Quecksilbersulfid ist in verdünnten, kochenden Säuren unlöslich. Heiße starke Salpetersäure verwandelt es allmählich durch längeres Kochen in das Nitrat.

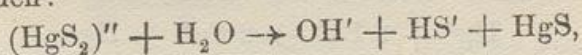
Durch Königswasser wird es leicht unter Bildung von Chlorid und Abscheidung von Schwefel gelöst:



In Schwefelammonium, Kali- und Natronlauge ist das Quecksilbersulfid unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelkalium:



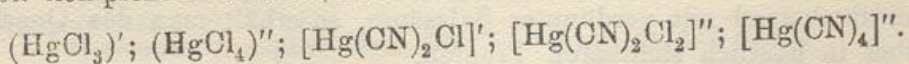
Durch Wasser wird diese Verbindung vollständig hydrolytisch gespalten, indem sich Mercurisulfid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd bilden:



daher ist es stets notwendig, die Lösung des Schwefelquecksilbers, entweder mittels viel Schwefelkalium oder mit wenig Schwefelkalium und viel Kalilauge vorzunehmen; man muß die Hydrolyse zurückdrängen.

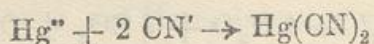
Auch durch Druck wird die Hydrolyse verhindert und so erklärt sich das Vorkommen des Zinnobers in der Natur. In der Tiefe von alkalischen Schwefelquellen entsteht die Sulfverbindung, die, sobald sie mit dem Wasser emporsteigt und an Stellen geringeren Druckes gelangt, nach obiger Gleichung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt wird.

7. Cyankalium erzeugt in Mercurichloridlösung keine Fällung, Cyanion und Chlorion bilden mit Mercuriion eine Reihe von komplexen Anionen, z. B.



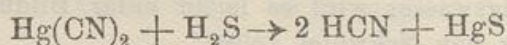


In konzentrierter Mercurinitratlösung erzeugt Cyankalium eine Fällung von Mercuricyanid.



das sich in mehr Wasser und in Cyankalium löst.

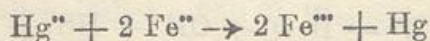
Das Quecksilbercyanid ist das einzige wasserlösliche Cyanid der schweren Metalle. Es löst Quecksilberoxyd merklich auf, unter Bildung der komplexen Verbindung:  $\text{O} \begin{matrix} \text{Hg}-\text{CN} \\ \text{Hg}-\text{CN} \end{matrix}$  Das Quecksilbercyanid wird weder durch Alkalikarbonate noch durch ätzende Alkalien gefällt, weil das Quecksilberoxyd in Cyankalium und Cyanquecksilber löslich ist. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, wohl aber durch Halogenwasserstoffsäuren, und zwar am schwersten durch Chlorwasserstoff, am leichtesten durch Jodwasserstoff; durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.



8. Neutrale Alkalichromate geben, sowohl in Mercurichlorid- als in Mercurinitratlösungen, eine gelbe Fällung von Mercurichromat, die nach einigem Stehen, rascher beim Kochen, rot wird, wahrscheinlich unter Bildung von basischem Salz.

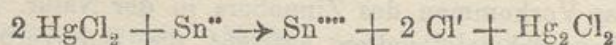
9. Alkalidichromate erzeugen in Mercurichloridlösung keine, in Mercurinitratlösung eine gelbbraune Fällung.

10. Ferrosulfat reduziert Mercurinitrat beim Kochen zu Metall:

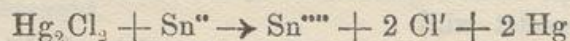


Mercurichlorid und ebenso das Cyanid werden durch Ferrosalze nicht reduziert.

11. Zinnchlorür reduziert Mercurisalze zunächst zu weißem, unlöslichem Mercurochlorid (Calomel):



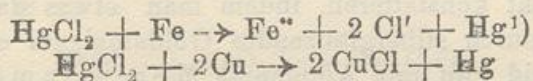
und bei weiterer Einwirkung zu Metall:



Das metallische Quecksilber scheidet sich hiebei als graues Pulver ab. Gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so erhält man das Quecksilber in deutlich sichtbaren Tropfen.



12. Kupfer, Zink und Eisen reduzieren Quecksilberionen zu Metall:

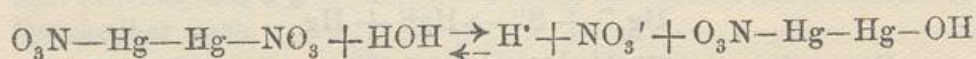


Bringt man einen Tropfen Quecksilbersalzlösung, sei es Mercurio- oder Mercurisalz, auf ein Stück blankes Kupferblech, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Trocknen und Reiben silberglänzend wird.

13. Diphenylcarbazid ( $\text{OC}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). Eine gesättigte alkoholische Lösung erzeugt in neutralen Quecksilbersalzlösungen eine intensive Violettfärbung. Die Reaktion ist nicht eindeutig. Nach A. Stock und E. Pöhlend<sup>2)</sup> lassen sich noch  $5 \cdot 10^{-4}$  mg Hg in 2 ccm Lösung nachweisen.

### B. Mercurosalze.

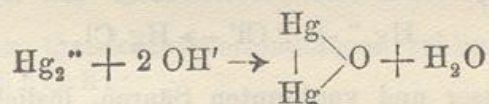
Die Mercurosalze enthalten alle die zweiwertige Mercurio-Gruppe:  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$  und gehen mehr oder weniger leicht, unter Abspaltung von Metall, in Mercurisalze über. Die sauerstoffhaltigen Salze werden, wie die Mercurisalze, in wässriger Lösung leicht in basische Salze verwandelt, so zerfällt das Nitrat nach der Gleichung:



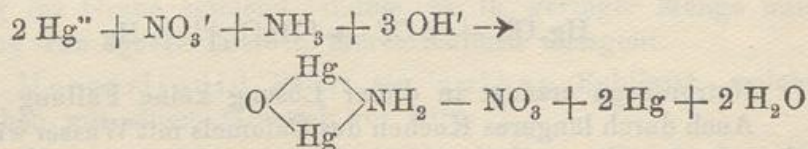
Das Mercurchlorid (Calomel) ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalilauge erzeugt eine schwarze Fällung von Mercurioxyd:



2. Ammoniak erzeugt eine Fällung von Mercuriaminsalz und schwarzem metallischem Quecksilber:



<sup>1)</sup> Diese Reaktion wird verwendet, um neben FeO metallisches Eisen nachzuweisen (vgl. S. 141).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 792 (1926), 41, 546 (1928).



Daß diese Fällung wirklich metallisches Quecksilber enthält, kann man leicht konstatieren, indem man etwas davon auf reines Gold reibt, wodurch silberglänzendes Goldamalgam entsteht.

Das Chlorid gibt mit Ammoniak Mercuriaminsalze, unter Abscheidung von Quecksilber:



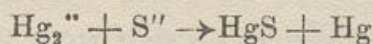
Durch Kochen des schwarzen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Chlorammoniumlösung geht das Mercuriaminsalz in Lösung, unter Hinterlassung von Quecksilbertropfen.

3. Alkalikarbonate geben zuerst eine gelbliche Fällung von basischem Karbonat, das rasch grau wird, indem es beim Erhitzen in Mercurioxyd, metallisches Quecksilber und Kohlendioxyd zerfällt:

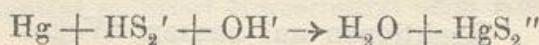


4. Ammonkarbonat erzeugt dieselben Fällungen wie Ammoniak.

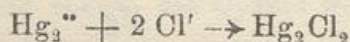
5. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort eine schwarze Fällung von Mercurisulfid und Quecksilber (Unterschied von Mercurisalzen):



Der schwarze Niederschlag löst sich nicht vollständig in Schwefelkalium; das Quecksilber bleibt ungelöst, dagegen löst es sich in Alkalipolysulfid unter Reduktion desselben zu normalem Sulfid und Bildung von Sulfosalz:



6. Salzsäure und lösliche Chloride fällen weißes Mercurchlorid (Calomel):



unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser, ebenso in heißer konzentrierter NaCl-, KCl- und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, unter Bildung von sehr beständigem Komplexsalz:



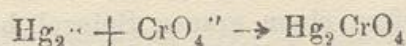
Natronlauge erzeugt in dieser Lösung keine Fällung von  $\text{HgO}$ .

Auch durch längeres Kochen des Calomels mit Wasser wird es grau, indem es in geringer Menge in Mercurichlorid und Quecksilber zerfällt.

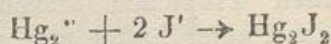
Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es sehr langsam in Mercurisulfat über, wobei ein Teil der Schwefelsäure zu  $\text{SO}_2$  reduziert wird.



7. Neutrales Kaliumchromat fällt in der Hitze rotes Mercurochromat:



8. Jodkalium fällt grünes Mercurojodid:



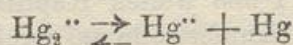
löslich im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Mercurikaliumjodid und Abscheidung von Quecksilber



9. Cyankalium fällt metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Mercuricyanid:



Diese korrelative Oxydation und Reduktion von Mercurioion, die wir schon wiederholt angetroffen haben, wird verständlich wenn man bedenkt, daß 0.8% Mercuriion neben Mercurioion mit metallischem Quecksilber nach



im Gleichgewicht stehen. Werden nun die Mercuriionen vor den Mercurioionen durch Fällung oder Komplexsalzbildung entfernt, so muß ein Zerfall von Mercurioion in Mercuriion und Quecksilber eintreten.

### Reaktionen des Quecksilbers auf trockenem Wege.

Die meisten Quecksilberverbindungen sublimieren beim Erhitzen im Glühröhr:

Mercurichlorid<sup>1)</sup> schmilzt zuerst und geht dann leicht in Dampf über, der sich an den kälteren Wandungen kristallinisch kondensiert.

Mercurochlorid sublimiert; das Sublimat ist fast weiß, ein wenig ins Graue spielend, indem es in geringer Menge unter Abspaltung von Quecksilber in Mercurichlorid übergeht.

Das Mercurijodid liefert ein gelbes Sublimat, welches beim Reiben mit einem Glasstab rot wird.

Die Sauerstoffverbindungen liefern alle (mehr oder weniger vollständig) Metall.

<sup>1)</sup> Mercurichlorid schmilzt bei 265° und siedet bei 307°.



Das Sulfid liefert ein schwarzes Sublimat.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Soda gemischt und im Glührohr erhitzt, liefern einen grauen Spiegel, bestehend aus feinen Tröpfchen Quecksilber. Um die Tröpfchen bequem sehen zu können, wickelt man etwas Fließpapier um einen Glasstab und reibt damit den Spiegel. Die kleinen Tröpfchen fließen dann zusammen zu größeren Tropfen, die am Papier haften und aus dem Glase entfernt werden können.

#### Nachweis des Quecksilbers in Harn.<sup>1)</sup>

500 bis 1000 *ccm* des Harns versetzt man mit 0.5% Salz oder Schwefelsäure, fügt 0.5 *g* Kupferwolle hinzu und hält unter Rührung während 10 bis 15 Minuten auf 60 bis 80°C. Besser ist es, die heiße Lösung langsam über die Kupferwolle, die sich in einem Reagensglas mit Hahn befindet, zirkulieren zu lassen. Das Quecksilbersalz wird durch das Kupfer reduziert und als Amalgam an das Kupfer gebunden. Man bringt die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene trockene Kupferwolle in ein 0.5 *cm* weites Reagensglas aus schwerschmelzbarem Glas, das man etwa 5 *cm* von der Probe entfernt zu einer 1 *mm* weiten Kapillare auszieht. Nach dem Erkalten erhitzt man die Kupferwolle auf dunkle Rotglut. Das Quecksilber destilliert ab und setzt sich an den kälteren Teilen der Kapillare in feinen Tröpfchen ab, die als grauer Metallspiegel erscheinen. Ist die Quecksilbermenge bedeutend, z. B. mehr als 1 *mg*, so kann man die Tröpfchen Quecksilber deutlich mit der Lupe erkennen. Bei Mengen unter 1 *mg* läßt sich der Spiegel kaum oder gar nicht mehr erkennen.

Um auch in diesem Fall den Spiegel sichtbar zu machen, bringt man den abgeschnittenen, das Quecksilber enthaltenden Teil des Glasrohrs sofort in ein weiteres Reagensglas, auf dessen Boden sich einige Jodkristalle befinden. Man erwärmt das Jod sehr vorsichtig, wobei die entweichenden Joddämpfe das Quecksilber in das scharlachrote Mercurijodid überführen.<sup>2)</sup> Nach dieser Methode lassen sich bequem noch Bruchteile von *mg* nachweisen. Bei einiger Übung kann man nach Stock<sup>3)</sup> noch Mengen von  $10^{-4}$  *mg* erkennen.

Für andere Methoden zum Nachweis des Quecksilbers in

<sup>1)</sup> P. Fühlinger, Ztschr. f. anal. Chem. 27, 526 (1878); A. Stock und R. Heller, Ztschr. f. angew. Chem. 39, 466 (1926).

<sup>2)</sup> Bei kleineren Mengen Hg entsteht vielleicht kein Jodid, sondern die Hg-Schicht wirkt als Schicht von Kernen für die Kondensation des Joddampfes.

<sup>3)</sup> l. c.



Harn verweise ich auf Jolles<sup>1)</sup>, Morget<sup>2)</sup> und Oppenheim<sup>3)</sup>.

Nachweis von sehr geringen Mengen Quecksilbers in Pyriten<sup>4)</sup>.

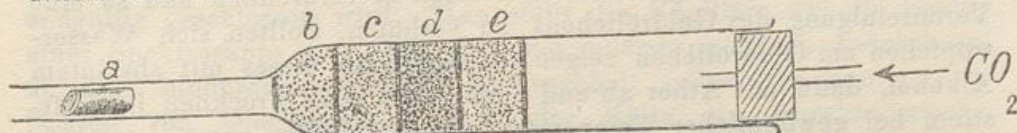
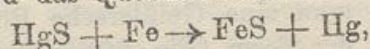


Fig. 19.

Man beschickt eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 19) mit einer 5 cm langen Schicht im Luftstrom aus geglühtem Kupferoxyd (b), sodann mit einer ebenso langen Schicht von im Wasserstoffstrome ausgeglühtem Eisenpulver (*Ferrum pulveratum*) (c), hierauf mit einer innigen Mischung von 10 g aufs feinste pulverisiertem Pyrit und 6 g Eisenpulver (d) und schließlich mit einer 2—3 cm langen Schicht von Eisenpulver (e). In den ausgezogenen engen Teil der Röhre bringt man eine Rolle Blattgold. Nun leitet man, um die Luft vollständig zu verdrängen, einen trockenen Strom  $\text{CO}_2$  etwa 10 Minuten lang durch die Röhre, die sich in einem kleinen Verbrennungs-Ofen befindet, erhitzt hierauf, ohne den  $\text{CO}_2$ -Strom zu unterbrechen, die  $\text{CuO}$ -Schicht (b) zu dunkler Rotglut, dann die Eisenschicht c und, hierauf langsam fortschreitend, die Schichten d und e. Hiedurch wird das Quecksilbersulfid zu Metall reduziert:



das sich verflüchtigt und von dem vorgelegten Blattgold (a) zurückgehalten wird. Schon 0.5 mg erzeugen eine Graufärbung des vorderen Endes des Goldröllchens. Geringere Quecksilbermengen bewirken eine kaum oder unsichtbare Farbenänderung des Goldes. Erhitzt man aber das Goldröllchen in einem trockenen Reagensglas, so gelingt es leicht, mittels der auf S. 198 beschriebenen Jodreaktion den roten Mercurijodidbeschlag zu erhalten.

Bemerkung. Beim Erhitzen des Pyrits mit metallischem Eisen im  $\text{CO}_2$ -Strom entweicht kein Schwefel, weil das Eisenbi- zu Eisenmonosulfid reduziert wird:

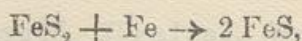
<sup>1)</sup> Ztschr. anal. Chem. 39, 230 (1900).

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 19, 444 (1839).

<sup>3)</sup> Ztschr. anal. Chem. 42, 431 (1903).

<sup>4)</sup> Eine andere Ausführungsform der Probe beschreibt Ch. H. Fulton, A Manual of Fire Assaying, 1907, S. 160. Er erhitzt das quecksilberhaltige Erz mit Eisenpulver gemischt in einem kleinen Tontiegel, der mit einer gekühlten Silberplatte zugedeckt ist. Die Kühlung geschieht am zweckmäßigsten mit einem anderen, auf das Silberblech gestellten Tiegel, durch welchen Kühlwasser durchgeleitet wird. Das Quecksilber kondensiert sich auf dem Silberblech und amalgamiert sich mit diesem. Aus der Gewichtszunahme kann die Menge des Quecksilbers auch quantitativ bestimmt werden.





das beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom unverändert bleibt. Die im Zersetzungsrohr enthaltene  $\text{CuO}$ -Schicht (*b*) dient dazu, etwa im Pyrit enthaltene flüchtige organische Substanzen zu verbrennen und so eine Verunreinigung des Goldröllchens zu verhüten. Sollten sich Wassertropfen am Goldröllchen zeigen, so spült man dieses mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ab und führt, nach dem Trocknen im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, die Jodidprobe aus.

Anstatt des Goldes kann man auch ein Silberdrahtnetz verwenden, nur sieht man bei Gegenwart von Quecksilber keine Farbenänderung des Silbers, dagegen läßt sich die Jodidprobe genau wie bei der Probe (S. 198) ausführen.

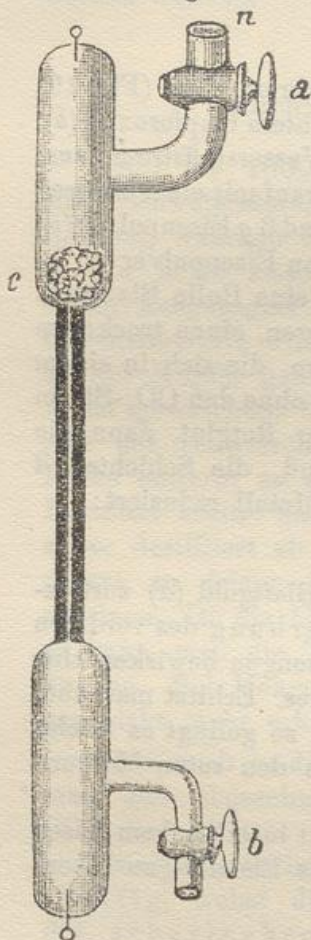


Fig. 20.

#### Nachweis von Quecksilberdämpfen in der Luft.

Man beschickt eine kleine Glasröhre mit etwas echtem Blattgold und aspiriert die Luft des betreffenden Raumes in nicht zu raschem Tempo (ca. 1 Liter pro Minute) eine Stunde lang durch die Röhre. Unterdessen evakuiert man eine Geißlersche Röhre von nebenstehender Form (Fig. 20) mittels einer Wasserstrahlpumpe (nicht Quecksilberpumpe!) und schließt beide Hähne. Nun bringt man den Goldbausch, der, wenn Quecksilberdämpfe in dem Raum enthalten waren, das Quecksilber als Amalgam enthält, in die Röhre *n*, öffnet den mit weiter Bohrung versehenen Hahn *a* plötzlich, worauf der Goldbausch in die Röhre eingezogen wird und vor der Mündung der Kapillaröffnung bei *c* stehen bleibt. Hierauf verdrängt man die in der Geißleröhre befindliche Luft durch Wasserstoff wie folgt. Man läßt den durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Wasserstoff 3 Minuten lang aus einem Kippschen Apparat bei *a* ein- und bei *b* austreten, schließt hierauf, ohne die Verbindung mit dem Kippschen Apparat zu lösen, die Hähne *a* und *b*, verbindet *b* mit der Wasserstrahlpumpe<sup>1)</sup> und evakuiert 1 bis 2 Minuten lang, schließt *b*, öffnet *a*, wodurch Wasserstoff nachströmt, schließt wiederum *a*, öffnet *b*

<sup>1)</sup> Zwischen Wasserstrahlpumpe und Geißleröhre muß eine Chlorcalciumröhre eingeschaltet werden.



und evakuiert nochmals. Dieses Nachströmenlassen von Wasserstoff und Evakuieren wiederholt man 5- bis 6mal. Jetzt ist die Luft vollständig durch Wasserstoff aus der Röhre verdrängt und nun muß 5 bis 10 Minuten lang evakuiert werden, worauf Hahn *b* endgültig geschlossen wird. Man stellt die Kapillare vor die Spalte eines Spektroskops und läßt den Sekundärstrom eines Induktionsapparats hindurchgehen. Bei Anwesenheit selbst der minimalsten Spuren von Quecksilber tritt in der Kälte die charakteristische grüne Linie  $546\ \mu\mu$  deutlich auf und bei etwas größeren Quecksilbermengen auch die indigoblaue Linie  $456\ \mu\mu$ . Erwärmt man den Goldbausch sorgfältig mit der Flamme eines Bunsenbrenners, so tritt das Quecksilberspektrum noch viel schärfer auf.

Bemerkung. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß sogar blinde Versuche, die in Räumen ausgeführt werden, in denen mit Quecksilber gearbeitet wurde, sehr oft die Anwesenheit dieses Metalles zu erkennen geben.

Hat der Apparat einmal zum Nachweis von Quecksilber gedient, so muß er vor der Wiederbenützung gründlich gereinigt werden. Zu diesem Zwecke saugt man, nach Entfernung des Goldbauschs, Königswasser in die Röhre und läßt es darin einige Minuten verweilen. Hierauf läßt man die Säure abfließen, spült die Röhre dreimal mit destilliertem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol<sup>1)</sup> aus und trocknet, indem man Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hat, unter gleichzeitigem Erwärmen der Röhre, 5 Minuten lang durchleitet. Bleibt nun, nach Einführung des vorher schwach geglühten Goldes und Evakuieren das Quecksilberspektrum aus, so ist der Apparat zu einem neuen Versuche vorbereitet.

Erwähnen will ich noch, daß die beiden Platindrähte in der Geißlerschen Röhre nicht mit Aluminiumspitzen versehen sein dürfen, weil Aluminium sich mit Quecksilber amalgamiert und man infolgedessen die Röhre für spätere Versuche nie quecksilberfrei machen könnte.

### Blei Pb. At.-Gew. = 207.2.

Ordnungszahl 82, Dichte 11.34, Atomvolumen 18.2, Schmelzpunkt  $327.4^{\circ}\text{C}$ , Siedepunkt  $1525^{\circ}\text{C}$ , Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential

$$E_{\text{h}} \text{Pb/Pb}^{2+} = -0.12, E_{\text{h}} \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+} = 1.8.$$

Vorkommen: Bleiglanz oder Galenit ( $\text{PbS}$ ), regulär; Cerussit oder Weißbleierz ( $\text{PbCO}_3$ ), rhombisch, isomorph dem Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ); Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), rhombisch, isomorph dem Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), dem Cölestin ( $\text{SrSO}_4$ ) und dem Baryt ( $\text{BaSO}_4$ );

<sup>1)</sup> Alle diese Operationen müssen in einem Raume vorgenommen werden, in dem sicher kein Quecksilber vorhanden ist.