

Über den Nachweis von Quecksilber auf electrolytischem Wege.

Von

C. H. Wolff in Blankenese.

Im Repertorium der analytischen Chemie No. 8 1883 ist eine ausführliche Arbeit von mir über den Nachweis von minimalen Mengen Quecksilber auf electrolytischem Wege veröffentlicht. Der hierfür verwendete Apparat hat nun schon seit längerer Zeit eine wesentlich einfachere und verbesserte Form von mir erhalten, dessen Beschreibung und Handhabung der Zweck meiner heutigen Arbeit bildet, wobei ich mich allerdings genötigt sehe, zum besseren Verständniss des Ganzen, Manches aus meinem früheren Aufsatze zu wiederholen.

In dem mit Zu- und Abfluss versehenen, oben kugelförmig erweitertem Glasrohre *A*, (Fig. 116), dem eigentlichen Zersetzungssapparate, ist die positive Electrode in Form

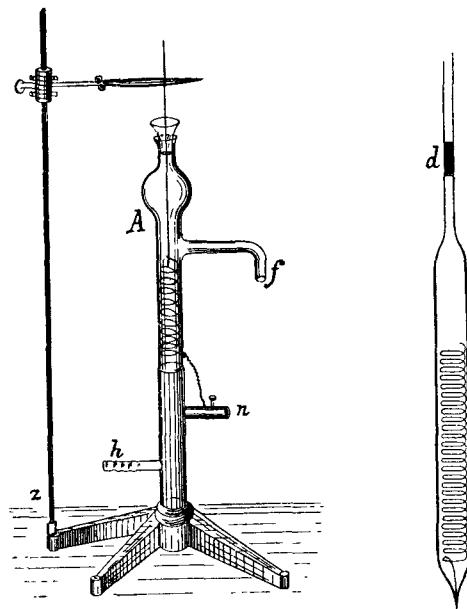


Fig. 116 u. 117.

einer der inneren Wandung anliegenden starken Platindrahtspirale eingeschmolzen, das äussere Ende des Platindrahtes ist in die mit *n* bezeichnete Klemme des Stativen eingeführt, wodurch ein sicherer Contact jeder Zeit erzielt werden wird. Die negative Electrode besteht aus einer Spirale von dünnem Eisendraht (Klavierdraht), welche zunächst schwach verkupfert und dann versilbert wird. Man macht sich davon gleichzeitig eine Anzahl vorrätig, da für jeden anzustellenden Versuch eine neue Spirale

verwendet wird. Zur Abscheidung anderer Metalle aus ihren Lösungen mit Hülfe dieses Apparates auf electrolytischem Wege, wie Kupfer, Silber u. dgl. verwendet man eine eben solche Spirale aus Platindraht. Das auf dieser abgeschiedene Metall wird alsdann zur Anstellung von Identitätsreactionen im Reagensglase mit einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht. Die Spirale wird in dem Glasrohr oben durch einen kleinen durchbohrten Kork, der gleichzeitig den Verschluss bildet, befestigt und erhält den Strom durch den an der Stange verstellbaren, in eine Pincette endenden seitlichen Arm zugeführt. Unten an der Stange befindet sich eine mit *z* bezeichnete Klemmschraube zur Verbindung mit dem Zinkpol der Batterie.

Die zu electrolysirende, auf Quecksilber zu prüfende Flüssigkeit tritt von unten bei *h* in das Rohr ein, welches durch Gumini-schlauch mit Schraubenquetschhahn mit einem die Flüssigkeit enthaltenden Trichter verbunden ist. Der Zufluss derselben wird mit Hülfe des Schraubenquetschhahns so geregelt, dass dieselbe oben bei *f* tropfenweise (in 4 bis 5 Secunden einen Tropfen), in die untergestellte Flasche fliesst, während der Strom in der angegebenen Richtung die Electroden durchströmt. In dem Maasse, wie die Flüssigkeit die Electroden von unten nach oben durchfliesst, schlägt sich nun alles Quecksilber auf der versilberten Kathode nieder, während die von Quecksilber freie Lösung bei *f* abläuft. Man lässt die zu electrolysirende Flüssigkeit im Ganzen drei Mal den Apparat durchfliessen und habe ich gefunden, dass dieses genügt, um selbst die minimalsten Quecksilbermengen auf der Kathode abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird mit 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure angesäuert oder — wenn dieselbe organische Stoffe enthält, was ja meistens der Fall ist, da es sich meist um den Nachweis von Quecksilber im Harn handelt — diese zunächst durch Salzsäure und chlorsaures Kalium zerstört. Der Nachweis gelingt auch im Harn ohne vorher die organischen Stoffe zu zerstören, indessen scheiden sich bei der Electrolyse gar leicht schleimige Stoffe fest an der Kathode ab, die bei dem gleich zu beschreibenden weiteren Verfahren die späteren Reactionen trüben. Hat nun die zu electrolysirende Flüssigkeit drei Mal den Weg durch den Apparat gemacht, so wird sie durch Eingießen von reinem Wasser allmählich verdrängt, bis bei ununterbrochenem Strome keine Gasentwicklung an den Electroden mehr stattfindet. Die Spirale wird alsdann herausgenommen, abgespült, durch

Eintauchen in Alkohol und dann in Aether vollständig von Feuchtigkeit befreit und darauf, nach Abschneiden des Drahtes in ein Glasrohr von 6 mm Durchmesser eingeschmolzen, wie Fig. 117 zeigt, dessen anderes, offenes Ende ausgezogen ist. Man erhitzt jetzt das Glasrohr, dort wo die Spirale liegt, von hinten anfangend, unter fortwährendem Drehen in einer Gasflamme bis zum Glühen, in Folge dessen alles electrolytisch abgeschiedene Quecksilber verflüchtigt wird und in der Wölbung und dem engen Theil des Rohres sich wieder als Anflug verdichtet. Nachdem etwas erkaltet, schneidet man das zugeschmolzene Ende des Glasrohres ab, entfernt die Spirale und führt an dessen Stelle in die Röhre ein kleines Splitterchen Jod ein. Dasselbe verflüchtigt sich, bez. wird dies durch schwaches Erwärmen befördert und verwandelt alles vorhandene Quecksilber in Jodid, welches man nun durch sehr vorsichtiges Erhitzen über eine kleine Spirituslampe in den engen Theil *d* der Röhre hineintreibt, wo dann der hier entstehende Ring oder auch nur Anflug von Quecksilberjodid dieselbe Beweiskraft von der Anwesenheit des Quecksilbers in den Proben bietet, wie dies beim Nachweis des Arsens mittels des Marsch'schen Apparates durch den erhaltenen Arsenospiegel der Fall ist.

Die Empfindlichkeit dieser Methode bei Abwesenheit aller störenden Nebeneinflüsse ist ganz ausserordentlich; Mengen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$ mg Quecksilber in 100 cc Wasser gelöst, das sind Verdünnungen von 1 bis 10 Millionstel, gaben jederzeit in scharfer Weise die Quecksilberjodidreaction. Bei der stärksten von mir versuchten Verdünnung 1 : 10 Million. (0,01 mg in 100 cc) ist die Quecksilberjodidbildung allerdings nur mit Hülfe der Loupe als eine Reihe rother Punkte in der Capillare zu erkennen, wenn man das Rohr bei auffallendem Lichte gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet, aber dadurch nicht minder beweisend. Zur Erhaltung des Präparates schmilzt man alsdann das Glasrohr an beiden Enden zu. Ein Ueberschuss an Jod ist zu vermeiden und vor dem Zusammelzen des Rohres zu entfernen.

Steht genügend Material zur Verfügung, um noch ein zweites Präparat anzufertigen und ist die gefundene Quecksilbermenge nicht allzu gering, so wird die ganze Reaction ungleich deutlicher und schöner, wenn man die Eigenschaft des Quecksilberjodids, in so ausgezeichneter Weise in charakteristischer Krystallform zu sublimiren, benutzt, um den erhaltenen Quecksilber-

jodidanflug in dem Capillarrohre auf der unteren Seite eines Deckgläschen zu sublimiren und so in geeigneter Weise auf einem Objectträger befestigt, das mikroskopische Präparat als „corpus delicti“ den Acten befügt. Das Capillarrohr wird hierfür hinter und vor dem Beschlag abgeschnitten und dieses Stückchen mit dem Quecksilberjodid entweder ganz oder vorher im Achatmörser etwas zerstossen, indem man diesen dann mit ein wenig Glaspulver nachreibt, in einem spitz ausgezogenen und verschmolzenen, oben abgeschliffenen Ende Glasrohr von etwa 25 mm Länge und demselben Durchmesser, wie dasjenige, welches zum Ausglühen der Spirale diente, hineingethan.

Man stellt das kleine Röhrchen jetzt aufrecht in einen kleinen mit Sand bis zum Rande angefüllten Tiegel, bedeckt die obere gerade Öffnung mit einem Deckgläschen *b* (Fig. 118) und erhitzt den Tiegel in geeigneter Weise ganz allmählich über einer kleinen Gasflamme. Bei genügender Erhitzung sublimirt jetzt das Quecksilberjod in glänzenden Krystallen an der unteren Fläche des Deckgläschen; ist die Sublimation beendet, welchen Zeitpunkt man bei aufmerksamem Beobachten mit der Loupe sehr gut erkennen kann, so hebt man das Deckgläschen vorsichtig mit der Pincette ab undbettet es mit etwas Canadabalsam mit dem Sublimat nach unten auf einen Objectträger. Man erhält so ein ausgezeichnet schönes und haltbares mikroskopisches Präparat, bei welchem namentlich die beiden verschiedenen Modificationen des Quecksilberjodids und die Übergänge des gelben in die rothe Abart sehr schön unter dem Mikroskop beobachtet werden kann. Das Präparat macht sich am schönsten bei der Beobachtung im Dunkelfelde mit der Abbé'schen Beleuchtungsvorrichtung.

Um Übung in der Erzielung schöner mikroskopischer Präparate zu erhalten, empfehle ich, Versuche mit einer Mischung von Glaspulver mit Quecksilberjodid (1 Proc.) vorher anzustellen, von welcher man einige Centigramme in das kleine Röhrchen bringt. Dieses dient ein für alle Mal für alle späteren Versuche.

Es erübrigt zum Schlusse noch, einiges über die Verkupferung und Versilberung der Spiralen, sowie die anzuwendende Stromstärke zu sagen. Zur Verkupferung wird jede Eisenspirale zunächst einige Minuten in verdünnte Schwefelsäure 1 : 5 getaucht und kommt dann während einer Minute

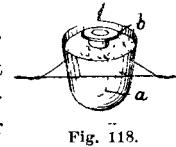


Fig. 118.

mit dem negativen Pol eines einzelnen Meidinger oder Daniell'schen Elementes verbunden in eine in einem Becherglase befindliche, mit Schwefelsäure angesäuerte concentrirte Lösung von reinem Kupfervitriol. Als positive Electrode verwendet man eine Spirale von starkem Kupferdraht von etwa 4 cm Durchmesser und 6 cm Höhe. Als dann wird die genügend verkupferte Spirale sofort herausgenommen, abgespült und sogleich versilbert.

Die Versilberung geschieht im ähnlicher Weise während 4 bis 5 Minuten in einem Becherglase mit positiver Drahtspirale derselben Abmessungen aus Platindraht mit einer Versilberungsflüssigkeit aus 5 g salpetersaurem Silber, 25 g Cyankalium, 250 g Wasser mit einer Stromstärke von 0,10 A. Die Versilberung ist dann matt. Die versilberte Spirale wird sofort abgespült, in absoluten Alkohol getaucht und dann sogleich getrocknet. Geschieht letzteres nicht sorgfältig, so rosten dieselben leicht nachträglich und verderben. Man bewahrt dieselben in einem trockenen, mit Kork verschlossenen, weiten Reagenzglase auf.

Zu der electrolytischen Abscheidung des Quecksilbers genügt ein Strom von 0,10 bis 0,15 A. irgend einer constanten Batterie, also ein Strom, der in 1 Minute 1,2 bis 1,5 cc Knallgas entwickelt. Hat man oft Gelegenheit, derartige electrolytische Bestimmungen auszuführen, so empfiehlt sich die Zusammensetzung einer Batterie aus 6 grossen Meidinger'schen Ballonelementen, während bei nur seltenen und einzeln vorkommenden derartigen Untersuchungen die Verwendung von 2 frisch gefüllten Bunsen'schen Elementen mittlerer Grösse stets vorzuziehen ist. Um der Belästigung durch die freiwerdende Salpetrigsäure bei Anwendung concentrirter Salpetersäure bei der Kohle zu entgehen, wenn man in geschlossenen Räumen damit arbeitet und keine Gelegenheit hat, die Elemente in einem mit Abzug ins Freie versehenen Raume aufzustellen und von dort den Strom nach dem Arbeitsraume zu leiten, empfiehlt sich für die Kohle die von J. Walter (Electrotechniker 1887 No. 22) vorgeschlagene folgende Mischung als Ersatz für die Salpetersäure zu verwenden: saures chromsaures Natron 150 g, Schwefelsäure und Wasser von jedem 250 g. Die Stromstärke derartiger Elemente ist nach seinen Untersuchungen die gleiche, wie mit Salpetersäure und dabei ohne alle Belästigung für den Arbeitenden. Das gut amalgamirte Zink steht, wie immer, in verdünnter Schwefelsäure 1:20 Vol.

Selbstverständlich hat man durch geeignet

eingeschaltete Widerstände den Strom auf das erforderliche Maass der Stärke abzuschwächen¹⁾.

Voltameter.

Von
C. H. Wolff in Blankenese.

Mit Bezug auf das S. 196 d. Z. von A. Classen empfohlene Voltameter zur Messung von Stromstärken möchte ich mir erlauben, eine in beistehender Zeichnung Fig. 119 wiedergegebene noch etwas einfachere Form desselben kurz zu beschreiben, wie es seiner Zeit von mir gleichzeitig, ohne bislang veröffentlicht zu werden,

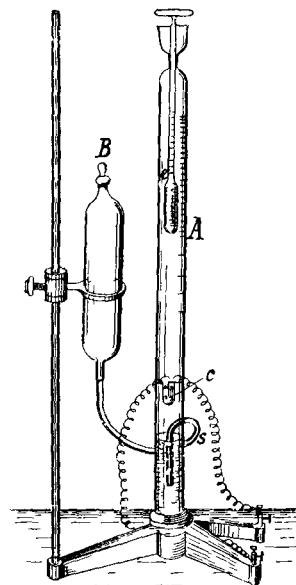


Fig. 119.

mit dem in dem Centralblatt für Electro-technik 1886 S. 316 beschriebenen Knallgas-voltameter construirt worden ist.

Da es sich hier nur um Messung geringer, für electrolytische Zwecke in Betracht kommende Stromstärken handelt, so sind dementsprechend die Verhältnisse des ganzen Instrumentes auch kleiner gewählt.

Das in der Mitte des Dreifusses in einer federnden Messinghülse senkrecht stehende Rohr *A* (Fig. 119) ist bis 30 cc in $\frac{1}{5}$ cc getheilt. Der obere Verschluss des

¹⁾ Der in Fig. 116 abgebildete kleine Apparat ist nebst Stativ, Platinelectroden sowie einigen versilberten Spiralen und Glasrohren als Muster, in sauberster Ausführung von der bekannten Firma A. Kruss in Hamburg zum Preise von 15 M. zu beziehen.