

Über die Reinigung von Quecksilber.

Von C. HARRIES.

(Eingeg. 20./10. 1921.)

In Jahrg. 34, 359 [1921] dieser Zeitschrift hatte ich ein einfaches Verfahren der Reinigung von Quecksilber durch Luft angegeben, welches einem älteren amerikanischen technischen Verfahren nachgebildet war. Das Wesentliche daran ist, die Reinigung des Quecksilbers ohne große Verluste und möglichst ohne Benutzung von fremden Materialien durchzuführen. Dieses Verfahren hat Dr.-Ing. P. H. Prausnitz in dieser Zeitschrift (34, 443 [1921]) einer ablehnenden Kritik unterzogen. Er hat sich zur Nachprüfung künstlich ein Amalgam von Quecksilber mit 1% Blei hergestellt und dieses vergleichsweise erst nach dem älteren Lothar Meyerschen Verfahren mit 25% Salpetersäure und dann nach meinem Verfahren der Luftoxydation behandelt. Er kommt zu dem Resultat, daß alles Blei durch die Salpetersäure entfernt wird, während die Oxydation mit Luft eine schaumige Masse ergäbe, die nach Behandlung mit Salpetersäure nur noch wenig Quecksilber hinterließ. Es sei ihm daher nicht gelungen, meine Angaben zu reproduzieren. Letzte Erklärung nimmt mich doch etwas Wunder, da mein Verfahren schon an verschiedenen Stellen seit Jahren ohne weiteres zur Zufriedenheit ausgeführt werden konnte. Man könnte wohl das Verfahren an sich verurteilen, aber man soll nicht behaupten, daß es nicht reproduzierbar ist.

Ich glaube aber den Grund des Mißlingens darin suchen zu können, daß der Verfasser sich nicht genau an meine Vorschrift gehalten hat. Ich habe nämlich ausdrücklich nicht „Salpetersäure“, sondern „konzentrierte Salzsäure“ zum Entfernen der oxydierten Verunreinigungen des Quecksilbers gewählt, weil bekanntlich konzentrierte Salzsäure Quecksilber wenig angreift und auch die Oxydschicht spielend löst. Die Salpetersäure löst dagegen außer der Oxydschicht auch das fein verteilte Quecksilber, und so kann es kommen, daß nichts übrigbleibt, während die Salzsäure, besonders nach einigen Stunden Stehen, die Emulsion in metallische Tropfen zusammenlaufen läßt.

Ich habe nun Herrn Dr. Fritz Evers gebeten, zur Kontrolle nochmals einen genauen Vergleich der beiden Verfahren nebeneinander anzustellen. Derselbe hat gefunden, daß allerdings das Salpetersäureverfahren nach zweimaligem Durchfallenlassen des 1%igen Quecksilber-Bleiamalgams ein vollkommen reines Metall ergibt, daß aber durch achtstündiges Durchleiten von Luft bei 150–160° ebenfalls der gleiche Erfolg erzielt wird. Dabei hat er festgestellt, daß bei dem Salpetersäureverfahren ein größerer Verlust von Quecksilber als bei dem Luftoxydationsverfahren entsteht. Im ersten Falle 3,7%, im zweiten nur 2%.

Außerdem aber benötigt die erste Methode nicht unerhebliche Quantitäten teurer Salpetersäure und das salpetersaure Quecksilber muß regeneriert werden, was sich in nichtchemischen Betrieben sehr schwer ausführen läßt.

Das Luftreinigungsverfahren kostet nur die sehr geringe Wärmequelle, wenig Chlorwasserstoffsäure und allerdings — Zeit. Diese dürfte aber bei einer so kostbaren Substanz, wie Quecksilber es heute ist, keine wesentliche Rolle spielen.

Nachdem diese Resultate über das Bleiquecksilberamalgam festgestellt waren, schien es mir zweckmäßig, ein anderes, häufig in Laboratorien das Quecksilber verunreinigendes Metall, nämlich das Zinn, einer vergleichenden Prüfung gegenüber seinem Verhalten beim Behandeln mit Salpetersäure und Luft zu untersuchen. Zu dem Ende stellten wir uns ein 1%iges Zinnquecksilberamalgam her. Hier hat sich ergeben, daß Zinn nach beiden Methoden sehr viel schwerer aus dem Quecksilber zu entfernen ist als Blei. Man muß das Amalgam öfter durch die Salpetersäure hindurchfallen lassen, bis man einwandfrei alles Zinn fortgeschafft hat, dadurch entsteht natürlich ein größerer Verlust an Quecksilber.

Auch beim Erhitzen mit durchströmender Luft werden die letzten Anteile Zinn nur schwer entfernt, während der Verlust an Quecksilber gering bleibt. Wir sind hier zu einem Ausweg gelangt, indem wir die Luft, bevor sie in das Amalgam eintritt, mit Salzsäuredämpfen unter Durchleiten durch eine vorgeschaltete Flasche mit konzentrierter Salzsäure sättigten. Im Luftsalzsäurestrom wird das Zinn vollständig entfernt, der Verlust an Quecksilber ist gering.

Ich lasse nun das Versuchsprotokoll des Herrn Dr. Evers, soweit es hier in Frage kommt, folgen:

Vergleichende Untersuchung über die Reinigung von Quecksilber.

Von Dr. Fritz Evers, Forschungslaboratorium Siemensstadt.

1. Bleiamalgam.

Zum Vergleich der verschiedenen Reinigungsmethoden von Quecksilber mit Luft bei 150° und verdünntem HNO_3 wurde ein 1%iges Bleiamalgam hergestellt. 750 g reines Quecksilber wurden mit dünn ausgeschlagenem, reinem Probierblei — 7,5 g — unter schwachem

Angew. Chemie 1921. Nr. 87.

Erwärmen versetzt. Das Blei ging rasch in Lösung. Dabei färbte sich das Quecksilber schwarzgrau, bildete Häute und hinterließ auf der Glasoberfläche die bekannten Streifen von verunreinigtem Quecksilber. Das Amalgam machte den Eindruck eines „stark verunreinigten“ Quecksilbers.

A. Reinigung mit verdünnter Salpetersäure.

757,5 g 1%iges Bleiamalgam wurden in dünnem Strahle durch eine 1,10 m hohe Säule von verdünnter Salpetersäure tropfen gelassen. Dichte der Salpetersäure $d_{15} = 1,175$ (erhalten durch Mischen von 400 ccm HNO_3 $d_{15} = 1,4$ und 600 ccm Wasser).

Nach einmaligem Durchlaufen zeigte sich das Quecksilber noch verunreinigt. Die Operation wurde zum zweiten Male wiederholt. Jetzt enthielt die Salpetersäure schon etwas Mercuronitrat. Nach dem zweiten Durchlaufen wurde gut mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Zurückerhalten 722 g Quecksilber.

Der Verlust an Quecksilber — 28 g — beträgt 3,7%.

Angewandt: 750 g Quecksilber	Erhalten: 722 g Quecksilber
7,5 g Blei	28 g Verlust an Quecksilber
	7,5 g Verlust an Blei

757,5 g Amalgam

757,5 g

Analyse des mit HNO_3 gereinigten Quecksilbers.

5,0040 g wurden mit 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 ($d_{15} = 1,4$) übergossen und gelöst. Nach dem Lösen wurde mit reiner wasserfreier Soda fast neutralisiert, frisch bereitetes Schwefelammoniumüberschuß zugesetzt und mit reiner 20%iger Natronlauge (aus Na-Metall) versetzt, bis sich die Lösung aufhellte. Dann wurde etwa eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Es trat klare Lösung ein. Bleisulfid, das in Schwefelalkalien unlöslich ist, war nicht zu beobachten. Zur genauen Kontrolle, ob Blei doch in geringer Menge in Lösung war, wurde das Quecksilbersulfid mit festem Ammoniumnitrat unter Kochen wieder gefällt, die Lösung filtriert und gut ausgewaschen. Das Quecksilbersulfid wurde nun mit verdünnter HNO_3 , $d_{15} = 1,26$ ausgekocht und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. Ein Niederschlag trat auch beim Eindampfen nicht ein. Das Quecksilber enthielt also kein Blei mehr; was auch seine spiegelnde, glatte Oberfläche schon vermuten ließ (vgl. dazu Treadwell, II. Band, S. 123 u. 144, 4. Aufl., 1907).

Analyse des im Vakuum destillierten Quecksilbers.

Da die Vermutung bestand, daß geringe Mengen Blei im Quecksilber sich schwer nachweisen lassen, wurde das Quecksilber im Vakuum zu drei Viertel abdestilliert und der Rückstand analysiert.

5,0112 g Quecksilber wurden mit 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung, wie oben angegeben, weiter behandelt. Es ließ sich auch hier durch Schwefelsäure kein Bleisulfat ausfällen.

B. Reinigung mit Luft bei 150°.

Zur Reinigung mit Luft wurde die gleiche Menge Quecksilber mit der gleichen Menge Blei genommen.

Das Amalgam wurde fünf Stunden mit Luft bei 150–160° behandelt. Als Vorlage war ein „Entschlangenkühler“ in flüssiger Luft¹⁾ eingeschaltet.

Hier kondensierten sich nur geringe Mengen Quecksilber.

Nach fünf Stunden wurde mit konzentrierter reiner Salzsäure versetzt und mehrere Stunden stehengelassen. Dann fließt der aus fein verteilten Quecksilberkügelchen bestehende Schlamm, der auf dem gereinigten Quecksilber schwimmt, wieder zusammen. Nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser zeigte sich das Quecksilber schon äußerlich als noch bleihaltig und wurde daher abermals fünf Stunden mit Luft von 150° behandelt, dem die folgende Behandlung mit konzentrierter Salzsäure nunmehr alles Blei entzog. Das Quecksilber erschien äußerlich rein. Zurückerhalten 735 g Quecksilber.

Der Verlust an Quecksilber — 15 g — beträgt 2,0%.

Angewandt: 750 g Quecksilber	Erhalten: 735 g Quecksilber
7,5 g Blei	15 g Verlust an Quecksilber
	7,5 g Verlust an Blei

757,5 g Amalgam

757,5 g

Analyse des mit Luft gereinigten Quecksilbers.

5,0107 g Quecksilber wurden in 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung wie unter A beschrieben behandelt. Es ließ sich kein Bleisulfat ausfällen.

Auch diese Probe war bleifrei (und auch eisenfrei).

¹⁾ Flüssige Luft wurde hier nur gewählt, um das verdunstende Hg quantitativ abzufangen, man erreicht denselben Zweck auch durch Kühlung mit Eis, Kochsalz oder Durchleiten durch Wasser.

Analyse des im Vakuum destillierten Quecksilbers.

Aus denselben Beweggründen wie unter A wurde das gereinigte Quecksilber im Vakuum zu drei Viertel abdestilliert und der Rückstand analysiert.

5,0514 g Quecksilber wurden in 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung wie vorher geschildert behandelt. Bleisulfat ließ sich nicht ausfällen. Die Probe enthielt kein Blei.

C. Analyse des Ausgangsmaterials.

Gleichzeitig mit den Reinigungsversuchen wurde auch das Quecksilber vor der Verunreinigung mit Blei analysiert und als bleifrei befunden.

5,0397 g Quecksilber wurden in 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung wie vorher behandelt. Bleisulfat ließ sich nicht nachweisen.

II. Zinnamalgalam.

Zum Vergleich mit dem Bleimalgalam wurde ein 1%iges Zinnamalgalam in derselben Weise wie bei Blei beschrieben hergestellt.

Das Zinnamalgalam hatte eine graue, faltige Oberfläche. Aus dem flüssigen Amalgam hatten sich in geringer Menge feste Kristalle ausgeschieden.

A. Reinigung mit HNO_3 .

505 g 1%iges Zinnamalgalam wurde wie bei Blei durch eine 1,10 m hohe Säule von verdünnter Salpetersäure ($d_{15} = 1,175$) laufen gelassen. Durch das feste Amalgam verstopfte sich die feine Kapillare oft. Nur durch häufiges Klopfen und Abbrechen der feinen Öffnung konnte das Quecksilber in die Salpetersäure laufen.

Das Durchtröpfeln wurde im ganzen dreimal wiederholt, da zweimaliges Behandeln noch ein Quecksilber lieferte, das an reinen Glasflächen haften blieb. Zurückerhalten 454,0 g Quecksilber.

Die Verluste an Quecksilber sind nach

dem 1. Durchlaufen	11,8 g = 2,9%
" 2. "	24,4 g = 4,9%
" 3. "	46,0 g = 9,2%

Angewandt: 500 g Quecksilber
5 g Zinn
505 g Amalgam

Erhalten: 454 g Quecksilber
46 g Verlust an
Quecksilber
5 g Verlust an
Zinn

505 g

Außerdem gingen noch die 5 g Zinn in die Salpetersäure. Trotzdem enthielt auch das zum dritten Male behandelte Quecksilber noch Zinn, denn es haftete immer noch etwas an glatten, reinen Glasoberflächen. Der Zinngehalt kann aber nur sehr gering sein. Das zeigt folgende Analyse.

Analyse des Quecksilbers:

9,6452 g Quecksilber wurden mit 30 ccm HNO_3 ($d_{15} = 1,4$) übergossen, in der Wärme gelöst und die klare Lösung vorsichtig im Tiegel eingedunstet. Beim Glühen der Salzmasse hinterblieben nur 0,3 mg Asche. Diese entsprechen, als SnO_2 betrachtet, 0,24 mg Sn oder in Prozenten 0,003% Sn. Es geht daraus hervor, daß es schwer ist, mit Salpetersäure ein von Sn völlig freies Quecksilber herzustellen.

Vakuumdestillation:

427,0 g Quecksilber wurden im Vakuum von 20 mm destilliert. Es hinterblieb ein Tropfen von 5,2 g Gewicht. Dieser Tropfen bildete noch etwas „Schweife“ auf reinen Glasoberflächen, war also noch zinnhaltig. Das Destillat — 421,8 g — haftete nicht mehr an Glasoberflächen. Man kann es als zinnfrei ansehen.

B. Reinigung mit Luft.

505 g 1%iges Amalgam wurden 5 Stunden mit Luft bei 150–160° geblasen. Da das mit konzentriertem HCl und Wasser gewaschene Produkt noch verunreinigt war, wurde ein zweites Mal 5 Stunden mit Luft geblasen. Bei diesem Male wurde zur Abkühlung der entweichenden Hg-Dämpfe eine große Waschflasche mit salzsäurehaltigem Wasser eingeschaltet. Es kondensierte sich fein verteiltes Quecksilber, das zum Teil am Boden lag, zum Teil in dem Wasser durch die Luft herumgewirbelt wurde. Aus dem Schlamm wurde durch Koagulation mit etwas starker Salzsäure nur ein Tropfen Hg von der Größe eines Stecknadelkopfes gewonnen. Zurückerhalten: 493,2 g Quecksilber.

Die Verluste an Quecksilber betragen

nach den ersten 5 Stunden	7,6 g = 1,5%
" " zweiten 5 "	2,9 g = 0,6%
" " dritten 5 "	6,8 g = 1,4%

Angewandt: 500 g Quecksilber
5 g Zinn
505 g Amalgam

Erhalten: 493,2 g Quecksilber
6,8 g Verlust an
Quecksilber
5,0 g Verlust an
Zinn
505,0 g

Der Verlust an Quecksilber schwankt sehr und vermindert sich. Das kommt wohl daher, daß sich ein in Salzsäure schwer lösliches Zinnoxid bildet und so durch den hinzukommenden Sauerstoff der Verlust an Quecksilber scheinbar wieder geringer wird.

Das Quecksilber war trotz 15stündigen Behandelns mit Luft immer noch mit Sn verunreinigt.

Es wurde deshalb 12 Stunden lang mit Luft bei 160° geblasen, die vorher durch eine Flasche mit rauchender Salzsäure geleitet war. Nach dem Waschen mit konzentrierter Salzsäure und Wasser wog das Quecksilber 487,6 g. Der Verlust betrug also im ganzen nur 12,5 g = 2,5%.

Quecksilber wird durch Chlorwasserstoff bei 160° nicht angegriffen, wie durch Untersuchung der Waschwässer nachgewiesen wurde.

Das Quecksilber war jetzt rein und haftete nicht mehr an Glasoberflächen. Von einer Analyse wurde daher abgesehen.

Für die Zukunft ist zu empfehlen, bei der Reinigung des Quecksilbers von Zinn, gleich von vornherein die Luft-Salzsäure-Methode anzuwenden, man spart dann an Zeit.

[A. 233.]

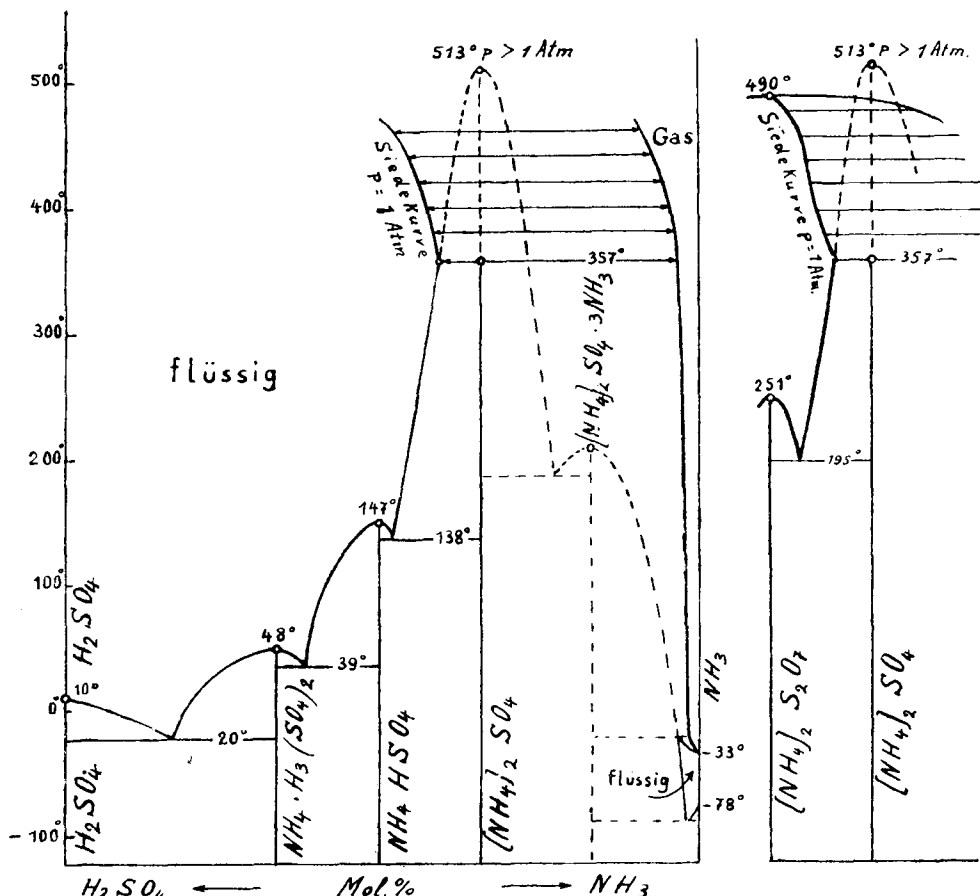
Über das Schmelzen und Sieden von Ammonsulfat (Ergänzung).

Von ERNST JÄNECKE.

(Eingeg. 18./10. 1921.)

Eine Durchsicht der Versuche über das Schmelzen und Sieden von Ammonsulfat, worüber ich im vorigen Jahre bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker berichtete, hat gezeigt, daß das System noch komplizierter ist, als dort angegeben wurde (diese Zeitschr. 33, I, S. 278 [1920]).

Beim Erhitzen von neutralem Ammonsulfat entweicht nicht nur Ammoniak, sondern auch Wasser, und es entsteht schließlich Ammoniumpyrosulfat ($\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Es handelt sich phasentheoretisch also nicht um ein binäres, sondern um ein ternäres System mit NH_3 , H_2O und SO_3 als unabhängige Bestandteile. Die Figur gibt das



Verhalten der Gemische aus H_2SO_4 und NH_3 , sowie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ wieder. Da beim Erhitzen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zunächst mehr NH_3 als H_2O entweicht, wird das Verhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beim Schmelzen und Sieden nicht einfach durch den rechten Teil der Figur