

zeigt. Mit Platinchlorwasserstoffsäure gibt sie ein Chloroplatinat mit dem Schmp. 215—216° und mit Pikrinsäure ein Pikrat, das sich bei 197—198° zersetzt. Sie ist nach diesem Verhalten identisch mit dem Trimethylamin-oxyd, das Hantzsch und Hilland¹⁾ aus Hydroxylamin und Jodmethyl, Dunstan und Goulding²⁾ auf die gleiche Weise und außerdem aus Trimethylamin und Wasserstoffsperoxyd erhielten, bei dem sie die gleichen Eigenschaften beobachteten, und von dem sie die gleichen Derivate mit denselben Konstanten dargestellt haben.

Marburg, Chemisches Institut.

245. Wilhelm Strecker und Karl Conradt: Die Trennung des Quecksilbers von andern Elementen durch Destillation aus salzsaurer Lösung.

(Eingegangen am 20. September 1920.)

Bei Versuchen, Arsen, Antimon und Zinn von den andern Elementen der Schwefelwasserstoff-Gruppe durch eine Destillation aus salzsaurer Lösung zu scheiden, haben Strecker und Riedemann³⁾ beobachtet, daß bei den für die Verflüchtigung des Antimons nach Plato⁴⁾ erforderlichen Temperaturen auch das Quecksilber flüchtig war. Daß auch aus einfachen wäßrigen Lösungen Quecksilberchlorid in geringem Maße flüchtig ist, war schon verschiedentlich beobachtet worden, denn es gilt als analytische Regel, Quecksilbersalz-Lösungen nicht bei Gegenwart von Salzsäure einzudampfen, ebenso wie das Kochen von Sublimat-Lösungen in bewohnten Räumen als unhygienisch betrachtet wird. Es fragte sich nun, ob es möglich sei, die Flüchtigkeit des Quecksilbers aus seinen Salzlösungen durch eine geeignete Wahl der Versuchsbedingungen derart zu steigern, daß dadurch eine Trennung von andern Metallen bewirkt werden könne.

Die ersten Versuche in dieser Richtung sollten darüber Aufschluß geben, ob die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids aus wäßriger Lösung durch einen Salzsäurestrom in ähnlicher Weise beeinflußt würde, wie dies Hufschmidt⁵⁾ bei Arsentrichlorid beobachtet hatte. So wurde bei einer Temperatur von 110° 2 Stdn. Chlorwasserstoff durch eine wäßrige Sublimat-Lösung geleitet, mit dem Erfolg, daß in den Vorlagen nur ganz geringe Mengen von Quecksilber nach-

¹⁾ a. a. Q.

²⁾ a. a. O.

³⁾ B. 52, 1935 [1919].

⁴⁾ Z. a. Ch. 68, 26; Fr. 50, 641.

⁵⁾ B. 17, 2245 [1884].

gewiesen werden konnten. Auch durch Zugabe von Bromkalium, das bei den Versuchen von Rohmer¹⁾ die Destillation sehr beschleunigte, und selbst Jodkalium konnte die Flüchtigkeit des Quecksilbers nicht nennenswert gesteigert werden.

Ein anderer Faktor, der bei der Verflüchtigung in Betracht kommen konnte, war die Höhe der Versuchstemperaturen, da bei Steigerung derselben analog den Versuchen von Plato auch eine Erhöhung der übergehenden Quecksilbermengen zu erwarten war. In derselben Weise wie es Plato bei der Trennung Antimon und Zinn gelungen war, konnte auch hier die Temperatur durch konz. Schwefelsäure, die in den Destillierkolben gebracht wurde, hinreichend erhöht werden, dabei zeigte sich, daß eine Temperatursteigerung auf 130° die überdestillierende Quecksilbermenge nicht wesentlich vermehrt. Erst bei 150—160° konnten innerhalb einer Stunde etwas mehr als 13 % der angewandten Quecksilbermenge übergetrieben werden, während bei weiterer Temperaturerhöhung bis zu 15 % und schließlich bei 160—170° etwas über 16 % der eingewogenen Quecksilbermenge im Destillat nachzuweisen waren. Gleichzeitig war zu beobachten, daß bei 150° das Quecksilberchlorid aus der Flüssigkeit an den Wänden des Destillierkolbens hinaufkletterte und wahrscheinlich unverändert blieb. Es war daher zu vermuten, daß die bei der Destillation übergegangenen Mengen Quecksilber in direktem Zusammenhang stünden mit den Quantitäten Wasser und Salzsäure, die zur Lösung der Substanz verwendet worden waren. Man leitete daher Chlorwasserstoff durch den Apparat und ließ gleichzeitig konz. Salzsäure in den Destillierkolben eintropfen. Bei 150—160° destillierten nun während einer Stunde etwas über 32 %, bei 160—170° rund 60 % und bei 170—180° ungefähr 90 % des eingewogenen Quecksilbers über. Eine weitere Steigerung der übergehenden Quecksilbermengen wurde durch Zugabe der von Strecker und Riedemann angewendeten Mischung von konz. Salzsäure und konz. Bromwasserstoffsäure im Verhältnis 9:1 erzielt, denn bei sonst gleichen Versuchsbedingungen waren jetzt bei 150—160° nach Verlauf einer Stunde schon 80 % des angewandten Quecksilbers überdestilliert, und bei 160—170° war schon bei etwa halbstündiger Versuchsdauer das gesamte Quecksilber in der Vorlage zu finden. In noch höherem Maße wurde die Geschwindigkeit der Destillation durch die Gegenwart von Jodwasserstoff beeinflußt. Als man nämlich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein Gemisch aus einer konz. wäßrigen Jodkalium-Lösung mit Salzsäure zutropfen

¹⁾ B. 34, 33, 1565 [1901].

ließ, war schon bei 150—160° nach einer Stunde kein Quecksilber mehr im Destillierkolben nachzuweisen. Nachteilig ist jedoch bei dieser Arbeitsweise die Ausscheidung von freiem Jod, das mit überdestilliert und die spätere Fällung und Bestimmung des Quecksilbers stört. Bei allen diesen Versuchen war deutlich zu sehen, daß die Quecksilberverbindung, die, wie früher erwähnt, an die Kolbenwand destilliert war und sich weiterer Einwirkung entzogen hatte, durch die verdampfende eingetropfte Flüssigkeit gelöst und wieder in das Destillationsgemisch zurückgeführt wurde. Bei der Verwendung von Jodwasserstoff im letzterwähnten Versuch war der vorübergehend an die Kolbenwand destillierende Anflug als Quecksilberjodid zu erkennen, das je nach der Temperatur an manchen Stellen in der roten, an andern in der gelben Modifikation auftrat.

Wurde an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure zur Temperaturerhöhung verwendet, so gingen im Chlorwasserstoffstrom und bei gleichzeitigem Eintropfen von konz. Salzsäure bei 150—155° schon 92.8 % über, so daß also hier die überdestillierte Menge des Quecksilbers bereits bei tieferer Temperatur eine Höhe erreicht, auf die sie bei den Versuchen mit Schwefelsäure erst bei wesentlich höheren Temperaturgraden gebracht werden konnte. Überraschenderweise wurde dagegen durch den Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur eintropfenden Salzsäure hier keine Beschleunigung der Destillation des Quecksilbers erzielt, da bei 150—155° nur 51.40 % und bei 155—160° etwas über 90 % Quecksilber übergingen und erst bei Temperaturen über 160° eine vollständige Destillation des eingewogenen Quecksilbers festgestellt werden konnte. Welche Wirkung Wasser allein bei diesen Destillationen ausübt, zeigte ein Versuch, bei dem bei einer Temperatur von mehr als 170° durch Eintropfen von Wasser sämtliches Quecksilber im Chlorwasserstoffstrom übergetrieben wurde.

Hatte man durch die bisherigen Versuche die Bedingungen ermittelt, unter denen die Verflüchtigung des Quecksilbers aus Lösungen sicher erreicht wird, so war nunmehr eine Vereinfachung des verwendeten Apparates zu erstreben. Es wurde deshalb zunächst versucht, bei der Destillation den Chlorwasserstoffstrom wegzulassen und mit den Chlorwasserstoffmengen auszukommen, die durch das Eintropfen der konz. Salzsäure, allein oder gemischt mit andern Zusätzen, in den Apparat gebracht wurden.

Zuerst wurden in dieser Weise Destillationen ausgeführt, bei denen durch Zusatz von konz. Schwefelsäure die erforderliche Temperatur erreicht wurde. Die Überführung des Quecksilbers in die Vorlage erfolgte ganz in der gleichen Weise wie bei den Destillationen im Chlorwasserstoffstrom, und in völlig analoger Weise wurde auch

jetzt durch Zumischen von Bromwasserstoff zur Chlorwasserstoffsäure eine Beschleunigung des Vorgangs erreicht. Denn es war beim tropfenweisen Zusatz von Bromwasserstoff-Salzsäure bei einer Temperatur von 160—170° schon nach 45 Minuten kein Quecksilber mehr im Destillationskolben zu finden. Versuche, einen Strom von Wasserdampf zum Übertreiben des Quecksilbers zu benutzen, gaben ein unbefriedigendes Resultat, da sich bei 150—160° etwas weniger als die Hälfte und bei 160—170° etwas über 75 % verflüchtigen ließen.

Auch wenn Phosphorsäure zur Temperaturerhöhung diente, war der Salzsäure-Entwickler entbehrlich. Erwärmte man den mit Phosphorsäure beschickten Destillierkolben, in dem sich die mit wenig Salzsäure versetzte, wäßrige Sublimat-Lösung befand, auf 130—140° und ließ konz. Salzsäure zutropfen, so waren nach Verlauf einer Stunde 7.75 % von dem eingewogenen Quecksilber überdestilliert. Stieg die Temperatur auf 150°, so wurden über 82 % im Destillat gefunden, und bei 160° war am Ende des Versuchs das Quecksilber aus dem Destillierkolben völlig verschwunden. Noch schneller wurde der gleiche Erfolg erreicht durch Zugabe einer konz. wäßrigen Jodkalium-Lösung zu der eintropfenden Salzsäure, da dann bei 150—160° das ganze angewandte Quecksilber schon im Verlauf von $\frac{3}{4}$ -Stdn. überging.

Die Anwendung eines Chlorwasserstoffstroms bietet also bei der Destillation keine besonderen Vorteile. Das Salzsäuregas fördert beim Durchgang die Verflüchtigung nicht mehr als ein indifferenter Gasstrom. Deshalb wurde später in manchen Fällen, namentlich wenn bei Trennungen ein Niederschlag im Kolben entstand, ein Luftstrom mit der Saugpumpe durch den Apparat gesaugt, um das Stoßen der destillierenden Flüssigkeit zu verhindern.

Daß bei Gegenwart von Phosphorsäure das Chlorid des Quecksilbers schon durch Wasserdampf verflüchtigt werden kann, zeigte ein Versuch, bei dem die mit Phosphorsäure versetzte Sublimat-Lösung eine Stunde auf 150—160° gehalten wurde, während welcher Zeit etwa 200 ccm Wasser eintropften, wobei das gesamte Quecksilber überdestillierte.

Das Bromid des Quecksilbers zeigt dagegen unter den gleichen Bedingungen ein abweichendes Verhalten. Bei einer Temperatur von 140—150° gingen nämlich aus einer Quecksilberbromid-Lösung innerhalb einer Stunde und bei tropfenweiser Zugabe von Wasser nur etwas über 2 % über, und selbst nach längerem Erhitzen auf 155° ist nicht alles Quecksilber aus dem Destillierkolben vertrieben, woraus hervorgeht, daß das Quecksilberbromid wesentlich weniger leicht flüchtig ist als das Chlorid. Außerdem scheint auch die geringere Löslichkeit

des Quecksilberbromids eine gewisse Bedeutung für den Verlauf der Verflüchtigung zu haben.

Nachdem nunmehr erwiesen war, daß das Quecksilber aus salzsaurer Lösung rasch und sicher abdestilliert werden kann, wurde versucht, auf diesem Wege Trennungen des Quecksilbers von andern Elementen durchzuführen. Von Kupfer konnte es sowohl bei Gegenwart von Schwefelsäure als auch von Phosphorsäure getrennt werden, und zwar bei 160—170°. Die Trennung dauert bei Zugabe von Bromwasserstoff-Salzsäure etwa eine Stunde. Die Methode bietet den Vorteil, daß jedes der beiden Metalle für sich allein gefällt werden kann, so daß die Bedingungen weit günstiger sind als bei der Trennung mit Schwefelwasserstoff aus Cyankalium-Lösung.

Bei der Trennung von Quecksilber und Blei erfolgt die Verflüchtigung auffallend schwer, da das durch die Schwefelsäure ausgefällte Bleisulfat Anteile des Quecksilbersalzes einschließt, und zwar besonders dann, wenn das Bleisalz an die Gefäßwand gespült wird und dort als Kruste sitzen bleibt. Wurde diese gegen Ende der Destillation wieder in die Flüssigkeit zurückgebracht, so ergaben sich befriedigende Resultate. Mit Phosphorsäure dagegen ließ sich, wenn auch nur unter Zugabe etwas größerer Mengen Bromwasserstoff-Salzsäure die Trennung im Laufe einer Stunde bewerkstelligen, obwohl das entstandene Bleichlorid und bromid, die beide in Phosphorsäure schwer löslich sind, Quecksilbersalz einstühlen und so die Verflüchtigung stören können.

Die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium verläuft glatt, einerlei ob man Schwefelsäure oder Phosphorsäure zur Temperatursteigerung verwendet. Sie geht, da das Quecksilber in einer Stunde oder beim Durchsaugen eines Luftstroms schon in 45 Minuten abdestilliert werden kann, schneller als die Trennung mit phosphoriger Säure, die ein 12-stündiges Stehen der Fällung verlangt.

Dagegen ergaben sich beim Versuch, Quecksilber und Wismut durch Destillation zu trennen, stets zu hohe Werte für das Quecksilber und zu niedere für das Wismut. Wie Versuche mit reinen Wismutsalzen zeigten, liegt auch bei diesen eine Flüchtigkeit vor, die zwar der beim Quecksilber beobachteten nicht gleichkommt, aber in ähnlicher Weise von der Temperatur und den sonstigen Versuchsbedingungen abhängt. Ob sich auf diesem Verhalten Bestimmungs- und Trennungsmethoden aufbauen lassen, soll noch untersucht werden.

Die Trennung vom Eisen ist wieder leicht und sicher durchzuführen, und das gleiche dürfte auch ohne weiteres für die andern Elemente der Schwefelammonium-Gruppe zutreffen, so daß, wenn aus irgend einem Grunde die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur

Trennung vom Quecksilber nicht räthlich erscheint, die Destillationsmethode einen brauchbaren Ersatz bietet.

Nicht ungünstiger ist der Verlauf der Trennung des Quecksilbers von den Erdalkalien und Alkalien. So ließ sich beim Zutropfen von Bromwasserstoff-Salzsäure-Gemisch das Quecksilber aus einer Bariumsalz enthaltenden Lösung in 45 Minuten abdestillieren. Das Bariumsalz geht dabei, wenn Schwefelsäure zur Temperaturerhöhung angewendet wird, in das Sulfat über, das nach Beendigung der Destillation sofort aufs Filter gebracht werden kann. Das Stoßen der siedenden Flüssigkeit ließ sich vermeiden, wenn man mit der Saugpumpe einen Luftstrom durch sie hindurchsaugte.

Besondere Vorteile scheint das Destillationsverfahren zu bieten, wenn es sich um die Bestimmung großer Mengen Quecksilber neben geringen Mengen begleitender Elemente, besonders aus der Schwefelwasserstoffgruppe, handelt. In diesem Falle kann mit entsprechend verlängerter Versuchsdauer das Quecksilber völlig entfernt werden, und es wird die Gefahr vermieden, daß entweder das ausfallende Quecksilber beträchtliche Mengen des Stoffes, der in Lösung bleiben soll, mit niederreißt, oder daß bei gleichzeitiger Fällung das Quecksilbersulfid das andere Sulfid derartig einschließt, daß bei der folgenden Extraktion mit Salpetersäure nur eine unvollkommene Wirkung erzielt wird.

Auch eine Anreicherung geringer Spuren von Elementen, die das Quecksilber begleiten, läßt sich durch die Destillation erzielen, wenn jeweils nach beendeter Destillation neue Quantitäten Analysensubstanz eingebracht werden, bis die Menge des neben dem Quecksilber zu bestimmenden Elements eine Größe erreicht hat, die eine sichere Bestimmung zuläßt.

War durch die bisherigen Versuche gezeigt worden, daß das Quecksilber durch Destillation aus salzsaurer Lösung bei geeigneter Temperatur in ähnlicher Weise von andern Elementen getrennt werden kann, wie dies bei Arsen, Antimon und Zinn gelungen war, so blieb noch zu untersuchen, in welcher Form die Verflüchtigung stattfindet. Da in stark salzsäuren Lösungen von Quecksilberchlorid erhebliche Mengen einer komplexen Quecksilberchlorid-Chlorwasserstoffsäure vorliegen, so war es denkbar, daß die Verflüchtigung vielleicht auf dem Entstehen dieser Komplexverbindung beruhe. Es wurde daher die Flüchtigkeit von reinem Quecksilberchlorid für sich allein, sowie in einem Strom von Chlorwasserstoff und in einem Stickstoffstrom bei 160° untersucht. Ohne einen Gasstrom ist die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids bei dieser Temperatur außerordentlich gering. Im Salzsäurestrom verflüchtigten sich beträchtliche

Mengen, und im Stickstoffstrom war der Effekt fast der gleiche wie im Chlorwasserstoffstrom. Die Wirkung des Gasstroms scheint also hier rein mechanisch zu sein und darauf zu beruhen, daß die entstehenden Dämpfe sich in einem ruhenden Gasstrom sofort wieder an der benachbarten kälteren Stelle absetzen, durch einen Gasstrom aber vorher weiter weggeführt werden, so daß ihre Verdichtung erst an einer entfernten Stelle erfolgt.

Ein analoger Vorgang scheint sich auch bei der Destillation aus der salzsäuren Lösung abzuspielen. Die Gegenwart der Salzsäure bewirkt, vielleicht unter Bildung der komplexen Säure $HgCl_2H$, daß das Quecksilberchlorid in der Lösung bleibt und sich nicht der Einwirkung der erhöhten Temperatur durch Hinaussublimieren entzieht, sondern von den Wasserdämpfen mitgeführt werden kann, ebenso wie ja auch metallisches Quecksilber sich in beträchtlichen Mengen weit unter seinem Siedepunkt mit Wasserdämpfen übertreiben läßt. Es steht damit in Einklang, daß die Destillation auch ohne Salzsäurestrom im Luftstrom oder sogar ohne jeden Gasstrom durchgeführt werden kann, wenn nur durch Zutropfen wäßriger, konz. Salzsäure die Chlorwasserstoff-Konzentration auf einer bestimmten Höhe gehalten und für Gegenwart von Wasser gesorgt wird. Fehlen das verdampfende Wasser und die Salzsäure, so destilliert das Sublimat aus der Lösung und setzt sich unmittelbar über dem Flüssigkeitsspiegel wieder fest. Daß in den Fällen, bei denen Phosphorsäure zur Erhöhung der Destillationstemperatur diente, das Quecksilberchlorid schon bei tieferer Temperatur oder bei gleicher Temperatur in kürzerer Zeit überging als bei Verwendung von Schwefelsäure, scheint ebenfalls erklärlich, wenn man den Vorgang als eine einfache Wasserdampf-Destillation auffaßt. Von der Phosphorsäure wird nämlich das Wasser nicht in dem Maße zurückgehalten und kann sich daher bei tieferer Temperatur in größeren Mengen verflüchtigen, als das bei der Schwefelsäure der Fall ist; denn Phosphorsäure enthält bei 100° nur noch 18 % Wasser, während Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur noch etwa 25 % Wasser festzuhalten vermag.

Daß das Quecksilberchlorid bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure unter Freiwerden von Chlorwasserstoff zersetzt wird, während das Bromid größere Beständigkeit zeigt, scheint schließlich aus Resultaten hervorzugehen, die bei der Destillation von Quecksilberchlorid und -bromid mit Schwefelsäure bei $160-170^\circ$ unter Zutropfen von reinem Wasser erhalten wurden. Beim Quecksilberchlorid war nämlich der Wert für die nach halbstündiger Destillation in der Vorlage gefundene Chlormenge weit größer als der Betrag, der sich aus dem überdestillierten Quecksilber errechnete unter der Voraussetzung, daß

es sich als Quecksilberchlorid verflüchtigt hätte. Beim Quecksilberbromid dagegen standen die Mengen des Broms und des Quecksilbers im Destillat in dem für Quecksilberbromid berechneten Verhältnis. Die Salzsäure, die bei den Destillationen eingetropft wird, scheint daher auch die bei der Destillation des Quecksilberchlorids entstehenden Verluste an Chlorwasserstoff zu decken und die Bildung des Sulfats, das erst bei wesentlich höherer Temperatur übergetrieben werden kann, zu verhindern. Daß mit Wasserdampf allein eine völlige Verflüchtigung des Quecksilbers bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht gelang, während sie bei Phosphorsäure möglich war, scheint ebenfalls darauf zu beruhen, daß sich Sulfat bildet, daß unter diesen Bedingungen nicht überdestilliert werden kann.

Die beschleunigende Wirkung des Bromwasserstoffs, die sich besonders bei den höheren Versuchstemperaturen zeigte, beruht schließlich vielleicht auf der Bildung des gegen Schwefelsäure beständigeren Bromids, bei dem die Geschwindigkeit der Destillation bei Temperaturen von 150° gering ist, während sie bis 160° sehr zunimmt.

Versuche¹⁾.

Destillation im Salzsäurestrom bei 110° .

Als Destillationsgefäß wurde ein Fraktionierkolben von 300 ccm Inhalt verwendet, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein bis fast auf den Boden reichendes Glasrohr zum Einleiten des Chlorwasserstoffstroms. Die zweite Bohrung hielt ein Thermometer, das ein so kleines Quecksilbergefäß besaß, daß es selbst von der kleinsten angewandten Flüssigkeitsmenge ganz bespült wurde, während in der dritten Bohrung ein Tropftrichter steckte. An das seitliche Ansatzrohr war ein nach abwärts gerichteter Schlangenkühler angeschlossen, der mit einem doppelt durchbohrten Kork in einen als Vorlage dienenden Liter-Rundkolben eingesetzt war. Dieser stand wieder durch ein in der zweiten Bohrung des Korks steckendes Glasrohr mit einem mit Wasser gefüllten Peligot-Rohr in Verbindung, wodurch Verluste an Quecksilber sicher vermieden werden sollten.

Das Quecksilberchlorid wurde mit soviel Salzsäure in den Kolben gebracht, daß das Quecksilbergefäß des Thermometers bedeckt war, dann wurde das Gaseinleitungsrohr mit einem Salzsäure-Apparat verbunden und so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit im Destillierkolben gesättigt war. Jetzt wurde der Kolben erwärmt und die Temperatur auf 110° gehalten, wobei zum Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit Wasser aus dem

¹⁾ vergl. die Dissertation von K. Conradt, Marburg 1920.

Tropftrichter zugegeben wurde. Nach 2 Stdn. wurde die Vorlagenflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

1.8545 g HgCl₂, 0.0057 g HgS.

Ber. Hg 1.0008 g. Gef. Hg 0.0049 g.

Durch Zugabe von 1.5 g Bromkalium wurde die Menge des überdestillierenden Quecksilbers nicht wesentlich gesteigert.

1.8478 g HgCl₂, 0.0124 g HgS.

Ber. Hg 0.9958 g. Gef. Hg 0.0101 g.

Bei Zugabe von Jodkalium zeigte sich die gleiche Erscheinung,

1.8330 g HgCl₂, 0.0211 g HgS.

Ber. Hg 0.9849 g. Gef. Hg 0.0182 g.

Destillationen im Salzsäurestrom bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Es wurde der gleiche Apparat benutzt wie bei den oben beschriebenen Destillationen und der hier entbehrliche Tropftrichter wegge lassen. Das Quecksilberchlorid wurde, in Salzsäure gelöst, in den Destillierkolben gebracht und unter Kühlung mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, worauf der Salzsäure-Apparat angeschlossen wurde. Die Vorlage und das Peligot-Rohr waren mit Wasser beschickt.

Nach jeweils einstündiger Destillation im Salzsäurestrom wurde das Quecksilber in der Vorlage bestimmt. Die im Peligot-Rohr enthaltene Flüssigkeit war quecksilberfrei. Bei den einzelnen Destillationen wurden folgende Werte erhalten:

Bei 150—160°: 0.2332 g HgCl₂, 0.0278 g HgS.

Ber. Hg 0.1723 g. Gef. Hg 0.0240 g.

Bei 160—170°: 0.2146 g HgCl₂, 0.0284 g HgS.

Ber. Hg 0.1586 g. Gef. Hg 0.0245 g.

Bei 170—180°: 0.2001 g HgCl₂, 0.0282 g HgS.

Ber. Hg 0.1478 g. Gef. Hg 0.0243 g.

Destillationen im Salzsäurestrom in Gegenwart von Schwefelsäure und Zutropfen von Salzsäure.

Der Destillierkolben, der die Sublimat-Lösung und 10 ccm konz. Schwefelsäure enthielt, war mit einem Tropftrichter versehen, dessen Abflußrohr ausgezogen und nach oben gebogen war, um das Hineinsteigen von Gasblasen zu verhindern. Destilliert wurde 1 Stde. unter Durchleiten von Salzsäuregas und Eintropfen konz., wässriger Salzsäure.

Bei 150—160°: 0.1672 g HgCl₂, 0.0476 g HgS.

Ber. Hg 0.1235 g. Gef. Hg 0.0410 g.

Bei 160—170°: 0.1321 g HgCl₂, 0.0681 g HgS.
 Ber. Hg 0.0976 g. Gef. Hg 0.0582 g.

Bei 170—180°: 0.1900 g HgCl₂, 0.1465 g HgS.
 Ber. Hg 0.1404 g. Gef. Hg 0.1263 g.

Ließ man an Stelle der konz. Salzsäure ein Gemisch aus gleichen Teilen konz. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.49 eintropfen, so erhielt man bei jeweils einstündiger Destillation folgende Werte:

Bei 150—160°: 0.2743 g HgCl₂, 0.1884 g HgS.
 Ber. Hg 0.2027 g. Gef. Hg 0.1624 g.

Bei 160—170°: 0.1696 g HgCl₂, 0.1438 g HgS.
 Ber. Hg 0.1253 g. Gef. Hg 0.1240 g.

Bei Steigerung der Temperatur auf 170—180° wurde sowohl quantitative Verflüchtigung als auch eine Abkürzung der Destillationsdauer erreicht, da schon nach 40 Min. alles Quecksilber in die Vorlage übergegangen war.

0.2267 g HgCl₂, 0.1947 g HgS.
 Ber. Hg 0.1675 g. Gef. Hg 0.1678 g.

Zugabe von 0.5 g Jodkalium zu der eintropfenden konz. Salzsäure bewirkte bereits bei 150—160° eine quantitative Verflüchtigung im Verlauf einer Stunde.

0.2633 g HgCl₂, 0.2253 g HgS.
 Ber. Hg 0.1938 g. Gef. Hg 0.1942 g.

Destillationen im Salzsäurestrom bei Gegenwart von Phosphorsäure und Zutropfen von Salzsäure.

Bei diesen Versuchen traten an die Stelle der Schwefelsäure zur Erzielung der erforderlichen Temperatur 10 ccm Phosphorsäure, während sonst alles unverändert blieb. Destilliert wurde 1 Stde. im Salzsäurestrom unter Zutropfen von konz., wässriger Salzsäure.

Bei 150—155°: 0.2150 g HgCl₂, 0.1710 g HgS.
 Ber. Hg 0.1589 g. Gef. Hg 0.1474 g.

Bei 155—160°: 0.2625 g HgCl₂, 0.2222 HgS.
 Ber. Hg 0.1939 g. Gef. Hg 0.1915 g.

Bei 160—170°: 0.2120 g HgCl₂, 0.1810 g HgS.
 Ber. Hg 0.1566 g. Gef. Hg 0.1560 g.

Ließ man statt der konz. Salzsäure ein Gemisch aus 9 Raumteilen konz. Salzsäure und 1 Raumteil Bromwasserstoffsäure zutropfen, so ergaben sich folgende Werte:

Bei 150—155°: 0.2918 g HgCl₂, 0.1285 g HgS.
 Ber. Hg 0.2156 g. Gef. Hg 0.1108 g.

Bei 155—160°: 0.3003 g HgCl₂, 0.2339 g HgS.

Ber. Hg 0.2219 g. Gef. Hg 0.2016 g.

Bei 160—170°: 0.2232 g HgCl₂, 0.1908 g HgS.

Ber. Hg 0.1649 g. Gef. Hg 0.1645 g.

Destillation im Salzsäurestrom bei Gegenwart von
Phosphorsäure und Zutropfen von Wasser.

Die Sublimatlösung wurde, mit 10 ccm Phosphorsäure versetzt, im Salzsäurestrom bei 170—180° destilliert und an Stelle der konz. Salzsäure oder des Säuregemisches reines Wasser zugetropft, wobei nach 1 Stde. alles Quecksilber übergetrieben war.

0.2911 g HgCl₂, 0.2493 g HgS.

Ber. Hg 0.2151 g. Gef. Hg 0.2149 g.

Destillationen ohne Salzsäurestrom bei Gegenwart von
Schwefelsäure.

Da auf den Gasentwickler verzichtet werden konnte, war der Destillierkolben mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der Thermometer und Tropftrichter zu tragen hatte. Auch das Peligot-Rohr war entbehrlich, da sich bei allen Versuchen niemals eine Spur Quecksilber in ihm gezeigt hatte. Der Tropftrichter, bei dem in der Mitte des Ablaufröhres ein enges Röhrchen eingesetzt war, das die in die untere Hälfte des Rohres fallenden Tropfen zu zählen gestattete, reichte bis zum Boden des Kolbens, da im Laufe der Versuche sich zeigte, daß die in die heiße Flüssigkeit eintropfenden Reagenslösungen sich nicht damit vermischten, sondern in Tropfen darauf rotierend verdampften, ohne genügend zur Wirkung zu kommen. Das Quecksilberchlorid gab man gelöst in verd. Salzsäure in den Kolben und destillierte nach Zugabe von 10 ccm konz. Schwefelsäure bei 160—170° unter Zutropfen von 100 ccm 10-proz. Salzsäure, wobei, wie bei allen Destillationen ohne Gasstrom, Siedesteinchen in den Kolben gegeben werden mußten. Nach 50 Minuten war fast alles Quecksilber übergegangen.

0.4198 g HgCl₂, 0.3577 g HgS.

Ber. Hg 0.3102 g. Gef. Hg 0.3084 g.

Beim Zutropfen von 100 ccm 20-proz. Bromwasserstoffsäure war bei 160—170° schon nach 45 Minuten der Rückstand quecksilberfrei und alles Quecksilber fand sich quantitativ im Destillat.

0.3912 g HgCl₂, 0.3344 g HgS.

Ber. Hg 0.2890 g. Gef. Hg 0.2887 g.

Besonders glatt erfolgte bei Zugabe eines Gemisches aus 50 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Bromwasserstoffsäure und 50 ccm Wasser die

völlige Verflüchtigung selbst größerer Mengen Quecksilber, entsprechend $\frac{1}{2}$ g Sublimat, bei $160-170^\circ$ im Verlauf einer Stunde.

0.4992 g HgCl_2 , 0.4285 g HgS .

Ber. Hg 0.3688 g. Gef. Hg 0.3694 g.

Bei einer Destillation im Wasserdampfstrom wurde der Tropftrichter durch ein Glasrohr ersetzt, durch das der Dampf eingeleitet werden konnte. In dem Destillierkolben wurde die Sublimat-Lösung mit 10 ccm konz. Schwefelsäure auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann je eine Stunde im Dampfstrom destilliert. Das Sublimat destillierte dabei aus der Lösung heraus und setzte sich an der Kolbenwand fest, so daß eine völlige Verflüchtigung nicht zu erreichen war.

Bei $150-160^\circ$: 0.3244 g HgCl_2 , 0.1285 g HgS .

Ber. Hg 0.2397 g. Gef. Hg 0.1108 g.

Bei $160-170^\circ$: 0.3505 g HgCl_2 , 0.2275 g HgS .

Ber. Hg 0.2590 g. Gef. Hg 0.1961 g.

Destillationen ohne Salzsäurestrom bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Zu dem in verd. Salzsäure gelösten Quecksilberchlorid gab man 10 ccm Phosphorsäure und destillierte unter Zutropfen von 250 ccm konz. Salzsäure, wobei bei $150-160^\circ$ im Verlauf einer Stunde völlige Verflüchtigung erzielt wurde.

Bei $140-150^\circ$: 0.2734 g HgCl_2 , 0.2020 g HgS .

Ber. Hg 0.2020 g. Gef. Hg 0.1741 g.

Bei $150-160^\circ$: 0.3212 g HgCl_2 , 0.2751 g HgS .

Ber. Hg 0.2373 g. Gef. Hg 0.2371 g.

Ließ man eine Mischung aus 50 ccm einer 3-proz. Jodkalium-Lösung und 150 ccm konz. Salzsäure einfließen, so ging bei $140-150^\circ$ in einer Stunde mehr als die Hälfte und bei $150-160^\circ$ das ganze Quecksilber in die Vorlage.

0.5355 g HgCl_2 , 0.2641 g HgS .

Ber. Hg 0.3957 g. Gef. Hg 0.2277 g.

0.4362 g HgO , 0.4681 g HgS .

Ber. Hg 0.4040 g. Gef. Hg 0.4035 g.

Destillation bei Gegenwart von Phosphorsäure unter Zutropfen von Wasser.

Man löste Quecksilberchlorid unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser. Nachdem man 10 ccm Phosphorsäure zugesetzt hatte, erhitzte man auf $150-160^\circ$ und destillierte unter Zutropfen von 150 ccm Wasser eine Stunde. Nach Beendigung der Destillation ergab sich völlige Verflüchtigung des Quecksilbers.

0.3593 g HgCl₂, 0.3078 g HgS.

Ber. Hg 0.2655 g. Gef. Hg 0.2653 g.

Quecksilberbromid, erhalten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure im Destillierkolben, ging bei gleicher Behandlung bei 140—150° nur in ganz geringer Menge über und ließ sich auch bei 150—160° unter Eintropfen von 200 ccm Wasser nicht völlig verflüchtigen.

Bei 140—150°: 0.3898 g HgO, 0.0115 g HgS.

Ber. Hg 0.3610 g. Gef. Hg 0.0099 g.

Bei 150—160°: 0.3791 g HgO, 0.4029 g HgS.

Ber. Hg 0.3511 g. Gef. Hg 0.3478 g.

Trennungen.

Die Trennungen wurden in einem Apparät ausgeführt, bei dem der Destillierkolben mit dem Kühler durch einen Schliff verbunden war. Desgleichen waren auch der Kühler und das Ableitungsrohr in die Vorlage eingeschliffen. Der Tropftrichter war an der Tropffalle mit einem seitlichen Ansatz versehen, der das Einleiten oder das Ansaugen eines Gasstroms gestattete.

Quecksilber von Kupfer. Die Lösung von Sublimat und Kupfersulfat wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein bräunlicher Niederschlag bildet, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht und den Gang der Trennung nicht hindert. Dann wurde bei 160—170° destilliert unter Zutropfen eines Gemisches aus 50 ccm konz. Salzsäure, 50 ccm Wasser und 5 ccm Bromwasserstoffsäure (D = 1.43).

Nach einer Stunde wurde das Quecksilber in der Vorlage, das Kupfer im Rückstand gefällt und bestimmt.

0.5008 g HgCl₂, 0.2497 g CuSO₄ + 5 H₂O: 0.4290 g HgS, 0.0795 g Cu₂S.

Ber. Hg 0.3700 g, Cu 0.0636 g.

Gef. » 0.3698 », » 0.0635 ».

Bei Anwendung von 10 ccm Phosphorsäure an Stelle der Schwefelsäure gelang die Trennung bei sonst gleicher Arbeitsweise ebenfalls.

0.5343 g HgCl₂, 0.5322 g CuSO₄ + 5 H₂O: 0.4587 g HgS, 0.1695 g Cu₂S.

Ber. Hg 0.3948 g, Cu 0.1354 g.

Gef. » 0.3954 », » 0.1353 ».

Quecksilber von Blei. Getrennt wurde ein Gemisch von Bleinitrat und Sublimat. Zu Beginn der Destillation verursachte das beim Zusatz der konz. Schwefelsäure aus der wäßrigen Lösung der beiden Salze ausgefallene Bleisulfat heftiges Stoßen, so daß durch den seitlichen Ansatz am Tropftrichter ein Kohlendioxydstrom durch die destillierende Flüssigkeit geleitet werden mußte.

Die Destillation erfolgte bei 160—170° und beanspruchte eine Stunde, während welcher Zeit ein Gemisch von 100 ccm konz. Salzsäure, 100 ccm Wasser und 10 ccm Bromwasserstoffsäure ($D = 1.43$) eingetropft wurde. Dabei mußte in der letzten Viertelstunde die an der Kolbenwand festsitzende Substanz durch Umschwenken in die Flüssigkeit zurückgebracht werden.

0.4420 g HgCl₂, 0.5015 g Pb(NO₃)₂: 0.3794 g HgS, 0.4580 g PbSO₄.

Ber. Hg 0.3266 g, Pb 0.3137 g.

Gef. » 0.3271 », » 0.3130 ».

Bei der Destillation mit Phosphorsäure bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, der durch einen durchgesaugten Luftstrom aufgerührt werden muß. Nach einstündiger Destillation bei 160—170° unter Zugabe von 75 ccm konz. Salzsäure, 75 ccm Wasser und 10 ccm Bromwasserstoffsäure ist die Trennung beendet.

0.4348 g HgCl₂, 0.2686 g Pb(NO₃)₂: 0.3729 g HgS, 0.2457 g PbSO₄.

Ber. Hg 0.3213 g, Pb 0.1680 g.

Gef. » 0.3215 », » 0.1679 ».

Quecksilber von Cadmium. Als Ausgangsmaterial dienten Quecksilberchlorid und metallisches Cadmium, das im Destillierkolben in konz. Salzsäure und einem Tropfen Salpetersäure gelöst wurde. Nachdem die Salpetersäure verjagt war, wurde zunächst die wäßrige Lösung des Sublimats und dann vorsichtig unter Kühlung 10 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Während der Destillation saugte man mit der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom durch den Apparat. Zugetropft wurde ein Gemisch von 50 ccm konz. Salzsäure, 50 ccm Wasser und 5 ccm Bromwasserstoffsäure bei 160—170°. Nach 40 Minuten war die Trennung beendet.

Das Cadmium wurde im Rückstand als Sulfid gefällt und als Sulfat gewogen.

0.2780 g HgCl₂, 0.4814 g Cd: 0.2388 g HgS, 0.8925 g CdSO₄.

Ber. Hg 0.2054 g, Cd 0.4814 g.

Gef. » 0.2059 », » 0.4812 ».

Quecksilber von Eisen. Aus einem Gemisch von Sublimat und Mohrschem Salz wurde in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 160—170° in 45 Minuten unter Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure, 60 ccm Wasser und 10 ccm Bromwasserstoffsäure das Quecksilber abdestilliert.

0.4432 g HgCl₂, 0.3184 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ + 6 H₂O: 0.3803 g HgS, 0.0651 g Fe₂O₃.

Ber. Hg 0.3275 g, Fe 0.0453 g.

Gef. » 0.3278 », » 0.0454 ».

Quecksilber von Barium. Getrennt wurde ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Bariumchlorid durch $\frac{3}{4}$ -stündige Destillation im Luftstrom mit 10 ccm konz. Schwefelsäure bei 160—170° unter Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure, gemischt mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure und 60 ccm Wasser.

Das Bariumsulfat konnte aus dem Destillierkolben direkt aufs Filter gebracht werden.

0.3080 g HgCl_2 , 0.2248 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0.2645 g HgS , 0.2155 g BaSO_4 .
 Ber. Hg 0.2276 g, Ba 0.1264 g.
 Gef. » 0.2280 », » 0.1268 ».

Bei der Destillation mit Phosphorsäure mußte das Barium nachträglich als Bariumsulfat gefällt werden.

0.2874 g HgCl_2 , 0.3103 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0.3317 g HgS , 0.2956 g BaSO_4 .
 Ber. Hg 0.2862 g, Ba 0.1745 g.
 Gef. » 0.2859 », » 0.1740 ».

Verflüchtigung des Quecksilberchlorids im Chlorwasserstoff- und Stickstoff-Strom.

In ein weites Glasrohr, das an dem einen Ende ein Gaszuleitungsrohr trug, während das andere mit einem Peligot-Rohr, das wenig Wasser enthielt, verbunden war, wurde in einem Porzellanschiffchen eine abgewogene Menge trocknes Quecksilberchlorid gebracht. Die Röhre lag mit ihrer ganzen Länge in einem aus Asbestpappe zusammenggebogenen Heizkasten, dessen Innentemperatur durch ein eingesetztes Thermometer gemessen werden konnte. Bei 170° wurde während einer Stunde ein getrockneter Salzsäurestrom über das Quecksilberchlorid geleitet. Dann wurde das Schiffchen zurückgewogen. Es hatten sich 0.5658 g Quecksilberchlorid verflüchtigt. Als unter sonst völlig gleichen Bedingungen ein trockner Stickstoffstrom über das Quecksilberchlorid geleitet wurde, verflüchtigten sich 0.5650 g.

Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid.

In den bei den Trennungen benutzten Destillierkolben wurde zunächst Quecksilberchlorid, in einem zweiten Versuch dagegen Quecksilberbromid gebracht und dann vorsichtig 10 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Dann destillierte man bei 160—170° $\frac{1}{2}$ Stunde unter Zutropfen von 85 ccm Wasser.

Das Destillat wurde zum Liter aufgefüllt und in gemessenen Mengen Quecksilber und Halogen bestimmt. Dabei ergaben sich 0.1915 g HgS und 0.4414 g AgCl oder 0.1650 g Hg und 0.1092 g Cl. Zu 0.1650 g Quecksilber gehören aber nur 0.0533 g Chlor, so daß also der gefundene Wert fast das Doppelte des berechneten ist. Beim Quecksilberbromid stehen dagegen die im Destillat gefundenen Mengen Quecksilber und Halogen im richtigen Verhältnis zueinander. Es wurden bei gleicher Arbeitsweise gefunden 0.1440 g HgS und 0.2320 g AgBr oder 0.1241 g Hg und 0.0987 g Br. 0.1241 g Quecksilber verlangen theoretisch 0.0989 g Brom.

Marburg, Chemisches Institut.