

# Über den Nachweis des Quecksilbers als Cupromerkurijodid.

Von

**P. Artmann.**

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

N. Schoorl<sup>1)</sup> äussert sich über den mikrochemischen Nachweis des Quecksilbers als  $\text{HgJ}_2$  nach Behrens<sup>2)</sup> wenig günstig: Die Reaktion gelingt nur innerhalb der Grenzen 0,1—1%  $\text{Hg}^{++}$ ; dazu kommt die lösende Wirkung eines Überschusses sowohl an Kaliumjodid als auch an  $\text{Hg}^{++}$ -Salz — so lösen sich z. B. in 1 l n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bereits 48 g  $\text{HgJ}_2$ <sup>3)</sup>! Um bei einem etwaigen Überschuss an KJ das  $\text{HgJ}_2$  nicht zu übersehen, empfiehlt Behrens den Zusatz von  $\text{CuSO}_4$ ; er gibt die Reaktionsgrenze mit 0,075  $\gamma$  [1  $\gamma = 10^{-3}$  mg] Quecksilber an. Schoorl spricht dieser Reaktion diese hohe Empfindlichkeit ab und verwirft sie in Gegenwart von Blei.

F. Jackson<sup>4)</sup> gibt die Empfindlichkeitsgrenze der  $\text{HgJ}_2$ -Reaktion nach Behrens zu 1:2000 an, während ich sie nach eigenen Versuchen auf 1:10000 einstelle.

Von der Überlegung ausgehend, dass ein Überschuss des äusserst wenig löslichen Kupferjodürs nicht schaden kann, während  $\text{Cu}^{++}$  infolge Jodausscheidung störend wirkt, wurden Versuche mit einer wässrigen Aufschlammung von frisch gefälltem  $\text{CuJ}$  unternommen, welches durch Umsetzung mit dem  $\text{HgJ}_2$  zu dem intensiv dunkelrot gefärbten, schwerlöslichen Cupromerkurijodid  $\text{Cu}_2\text{HgJ}_4$  die Empfindlichkeit der Reaktion steigert. Dies führte zu einer brauchbaren Farbenreaktion für sehr kleine Mengen  $\text{Hg}^{++}$ , über die im folgenden berichtet werden soll.

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

1) Diese Ztschrft. **47**, 219 (1908).

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

3) Abegg, Hdb. d. anorg. Chem. **II/2**, 626.

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

Löslichkeitstabelle.

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

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

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

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



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

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

Bei meinen Versuchen kamen zur Anwendung eine n- $Hg(NO_3)_2$ -Lösung, welcher so viel  $HNO_3$  zugesetzt worden war, dass die Lösung in Bezug auf diese ebenfalls n war, und eine  $\frac{n}{10}$   $HgCl_2$ -Lösung. Beide Lösungen wurden entsprechend verdünnt und für jeden Versuch 1 *ccm* angewendet, der allmählich zu je 2 *ccm* einer CuJ-Aufschlammung, welche zirka 25—30 mg CuJ/*ccm* enthielt, zugesetzt wurde. Auf eine genaue Dosierung des CuJ wurde verzichtet, da seine Konzentration ja ohnedies konstant bleiben muss.

$\gamma Hg''/ccm:$	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>		10 <sup>3</sup>		10 <sup>2</sup>		10	
Anion:	$NO_3'$	$NO_3'$	$Cl'$	$NO_3'$	$Cl'$	$NO_3'$	$Cl'$	$NO_3'$	$Cl'$
Verhalten beim allm. Zusatz von 1 <i>ccm</i> $Hg''$ :	rötlich, dann sofort schokoladebr. heller werdend orange kadmiumgelb löst sich farblos.	rotorange braunrot grünlich-braun kadmiumgelb.	zinnobrot, bei läng. Stehen braun.	gelbrot dunkelrot eisenrot.	rötlich, zinnobrot, bei läng. Stehen braun.	orange-rot.		rosa.	

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

1a.  $HgJ_2 + CuJ$ : Vermischt man die wässrige Aufschlammung beider Stoffe im Verhältnis 1:2 (Mol.), so färbt sich der Niederschlag

zunächst dunkel, beim Kochen schwarz, wird aber beim Abkühlen wieder karminrot, was auf die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{HgJ}_4$ <sup>1)</sup> deutet.

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

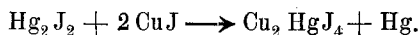
1c.  $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}_2\text{J}_2$ , etwa im Verhältnis von 2:1 (Mol) zusammengebracht, färben sich orange, welche Färbung allmählich heller wird; beim Erwärmen geht sie in rot über, wird aber beim Abkühlen wieder gelb: es entsteht  $2\text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{J}_2$ <sup>2)</sup>.

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



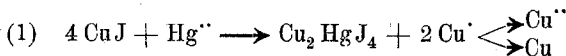
Wird noch mehr  $\text{Hg}''$  zugesetzt, so entsteht eine farblose Lösung.

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



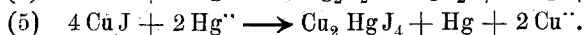
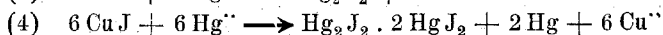
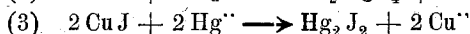
Kupferjodür kann in zweifacher Weise mit  $\text{Hg}''$  reagieren:

1. indem es sich mit  $\text{Hg}''$  analog einem Alkalijodid umsetzt:



Das sekundär ausgeschiedene elementare Kupfer zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur sowohl  $\text{HgJ}_2$  als auch  $\text{Cu}_2\text{HgJ}_4$  nicht merklich; beim Erhitzen jedoch bildet sich  $\text{CuJ}$  und  $\text{Hg}$ ;

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



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

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

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

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

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

Kupferjodür färbt sich an der Luft in feuchtem Zustande nach kurzer Zeit rötlich-braun; in trockenem Zustande erst nach mehreren Stunden. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Jod-Ausscheidung<sup>1)</sup> handelt. Ich konnte jedoch weder mit Stärke freies Jod in dem verfärbten  $\text{CuJ}$  nachweisen, noch Jod daraus durch  $\text{CS}_2$  sowie  $\text{CHCl}_3$  extrahieren. In  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst sich alles klar auf<sup>2)</sup>, wobei die Lösung aber braun bleibt, andererseits konnten  $\text{Cu}^{++}$ -Spuren mit Ammoniak und noch deutlicher mit  $\text{FeCy}_6\text{K}_4$  nachgewiesen werden. Die Braunfärbung des Kupferjodürs dürfte daher eher auf die Bildung von Kupferpolyjodid, z. B.  $\text{CuJ}_4$  — wie es J. W. Walker und M. V. Dover<sup>3)</sup> nachgewiesen haben — neben basischen  $\text{Cu}^{++}$ -Salzen zurückzuführen sein.

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

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

Die Reaktion selbst kann in zweifacher Weise ausgeführt werden:

1. entweder mit Kupferjodür-Aufschlammung oder
2. als Tüpfelprobe auf Kupferjodürreagenspapier.

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

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

<sup>2)</sup> Abegg, **II/1**, 583.

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

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

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

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

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

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

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

Dasselbe Resultat hinsichtlich c) wurde erzielt, als verschiedene Volumina der Hg''-Lösung genommen wurden:

$\gamma$ Hg''	100	100	100	100	100	10	10	10
gelöst in ccm	0,1	1	2	5	10	1	2	5
Verhalten:	intensiv	zinnoberrot		deutl.	rötl.-gelb	schwach	$\Theta$ .	
	zinnoberrot			rot		rötlich		

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

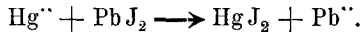
b) Besser ist es, sich ein Kupferjodürpapier frisch zu bereiten, indem man frisch gefälltes, mit Wasser ausgewaschenes Kupferjodür mit Wasser verreibt, in nicht zu dicker Schicht auf Tüpfelpapier aufstreicht und an der Luft in gelinder Wärme trocknen lässt. Mit einem solchen Papier lassen sich ganz gut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

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

<sup>1)</sup>  $\Theta$  bedeutet: kein Unterschied gegenüber Blindprobe.

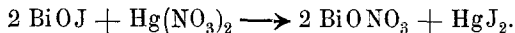
Lösungen, sowie Metallsalze leichter reduzierbarer Metalle, wie z. B. Ag<sup>+</sup>-Salze, dürfen nicht zugegen sein. Salpetersäure unter  $\frac{n}{10}$  schadet nicht, aber auch grössere Mengen derselben, etwa bis  $n$ , sind zulässig, wenn die Konzentration des Hg<sup>++</sup> annähernd im gleichen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

Auf Bleijodid wirkt Hg<sup>++</sup> stark lösend; die PbJ<sub>2</sub>-Kristalle färben sich bei Benetzung mit Hg<sup>++</sup>-Lösung sofort tief orangerot; es findet die Umsetzung statt:



Hiermit im Einklange steht auch die grössere Löslichkeit des Bleijodids (siehe Löslichkeitstabelle!). Selbst bei einem Verhältnis 1 T. Hg : 1000 T. Pb wurde die Reaktion noch nicht wesentlich beeinflusst<sup>1)</sup>, nur erschien bei sehr geringen Hg<sup>++</sup>-Mengen — z. B. 0,1  $\gamma$  — der rötliche Tropfen am Rande mehr gelbstichig.

Basisches Wismutnitrat reagiert mit CuJ nicht, hingegen färbt sich letzteres, wenn mit Salpetersäure angesäuert wird, je nach der Menge des Wismut schwarz bis rötlich. Das jodähnlich gefärbte BiJ<sub>3</sub> wird durch viel Wasser unter Abscheidung von ziegelrotem BiOJ zerlegt. Bringt man zu einer Aufschlammung von BiOJ Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, so wird die Lösung milchig, hierauf gelb, dann orangerot, beim Kochen bildet sich HgJ<sub>2</sub>:



Setzt man mehr Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hinzu, so löst sich das Merkurijodid wieder auf und es hinterbleibt ein weisser Niederschlag von basischem Wismutnitrat. Neben Wismut in Konzentrationen unter 500  $\gamma$  Bi/ccm = = 0,0025 g-Atome Bi/l und in schwach salpetersaurer Lösung kann noch 0,1  $\gamma$  Hg<sup>++</sup> neben der hundertfachen Menge Bi nachgewiesen werden. Nach R. Dubrisay<sup>2)</sup> beginnt Wismutjodid bei Konzentrationen unter 0,002 g-Atom Wismut/l in BiOJ und HJ hydrolytisch zu zerfallen, während der störende Einfluss des BiJ<sub>3</sub> auf die Quecksilberjodidreaktion sich bei nahezu der gleichen Bi-Konzentration geltend macht. Dies dürfte sich dadurch erklären, dass bei höheren Bi-Konzentrationen das fast schwarze BiJ<sub>3</sub> ausfällt, welches die Farbenreaktion natürlich weit mehr stört als das viel schwächer tingierte BiOJ.

<sup>1)</sup> Das entstehende Cu<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> ist also auch weit schwerer löslich als HgJ<sub>2</sub>.

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

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

#### Zusammenfassung.

Der qualitative Nachweis von Merkurisalzen durch Tüpfeln auf Kupferjodürpapier ist innerhalb der Grenzen  $10\text{ g} - 5\text{ mg Hg}^{++}/\text{l}$  gut durchführbar. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt  $1 : 200000$ . Leicht reduzierbare Stoffe, ferner Wisnutmengen über  $500\text{ mg/l}$ , sowie höhere Azidität als  $\frac{1}{10}$  beeinträchtigen das Resultat. Die Reaktionsgrenze wurde mit  $0,03\ \gamma\ \text{Hg}^{++}$  ermittelt, worin die beschriebene Methode von der Quecksilberkobaltrhodanid-Reaktion von Behrens<sup>1)</sup> übertroffen wird, vor der sie aber den Vorteil der leichteren Ausführbarkeit voraus haben dürfte.

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

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

Von

**E. Hauser, Wien.**

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

Die von F. Feigl und R. Stern<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Auffindung von Ionen durch Tüpfelreaktionen wurde von mir in 220 Fällen auf ihre Brauchbarkeit geprüft, wobei das Augenmerk auf die Auffindung der Ionen der III. Gruppe des  $\text{H}_2\text{S}$ -Ganges gerichtet wurde. Die Nachprüfung geschah in der Weise, dass 204 teils einfache, teils zusammengesetzte Proben, deren Bestandteile nach dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gang leicht erkannt wurden, sofort und ohne eventuelle vorhergegangene Gruppentrennung in der von den genannten Autoren angegebenen Art auf die Ionen der III. Gruppe untersucht wurden. Auf diese Weise sollte festgestellt werden, inwieweit die Tüpfelmethode, deren Anwendung innerhalb der isolierten III. Gruppe zweifellos möglich ist, durch die Gegenwart von Elementen anderer Gruppen, sowie indifferenten organischer Verbindungen beeinträchtigt wird.

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

<sup>2)</sup> Diese Ztschrift. **60**, 1 (1921).