

Ueber Scheidung des Quecksilbers und Palladiums von einander und von Blei, Kupfer und Wismuth.

Von

Th. Rosenblatt.

Auffällig ist das Verhalten der thiokohlensauren Alkalien zu einigen Schwefelverbindungen der IV. und V. Gruppe und zwar nur zu den Metallen, welche complicirte Ammonverbindungen eingehen, Kobalt, Nickel, Quecksilber und Palladium. Diese Schwefelverbindungen lösen sich in thiokohlensaurem Kali, und zwar in beträchtlichen Mengen, so dass diese Löslichkeit sowohl zu quantitativen, als auch zu qualitativen Bestimmungen ausgenutzt werden kann. Dann kommt noch hinzu, dass Kohlensäure aus einer thiokohlensauren Lösung von Palladium und Quecksilber nur letzteres vollständig fällt, während Palladium in Lösung bleibt.

Im Journal der St. Petersburger Chemischen Gesellschaft von 1885 habe ich mitgetheilt, wie Schwefelkobalt und Schwefelnickel leicht durch thiokohlensaures Kali von den übrigen Schwefelverbindungen der IV. und den Hydraten der III. Gruppe abgeschieden werden können.

Diesen Untersuchungen analog habe ich das besagte Reagens auch auf die V. Gruppe angewendet, und theile hier die erhaltenen Resultate mit:

Thiokohlensaure Kalilösung (ich werde sie der Kürze wegen einfach Thiolösung nennen) habe ich bereitet, indem ich 1 Theil Schwefel in 2 Theilen Schwefelkohlenstoff auflöste, 15 Theile Kalilauge von 1,13 specifischem Gewicht hinzufügte, diese Mischung in einer Glasflasche unter öfterem Umschütteln einige Tage digerirte, bis die Flüssigkeit orange gefärbt erschien; darauf goss ich diese ab und behandelte den Rückstand nochmals mit 8 Theilen Kalilauge. Sollte der Schwefelkohlenstoff in der Flasche farblos erscheinen, so muss Schwefel auf's Neue gelöst werden und kann dann die erhaltene Flüssigkeit zur weiteren Bereitung des Reagens benutzt werden. Die erhaltenen orange gefärbten Flüssigkeiten werden zusammengegossen, nach dem Abstehen filtrirt und eignen sich dann zu den erwähnten Zwecken.

2,7096 g reines Quecksilberchlorid (A) habe ich in 1 Liter Wasser gelöst, jede 50 cc dieser Lösung enthielten 0,10005 g Quecksilber, dieses entspricht 0,11612 g Quecksilbersulfid; im Mittel aus drei Analysen wurden gefunden 0,116 g Sulfid.

0,8026 g Palladium wurden in Königswasser gelöst, die überschüssig Säure abgedampft und der Rückstand in 200 cc Wasser gelöst. In Mittel wurde in 25 cc dieser Lösung 0,10 g Palladium gefunden.

Ausserdem habe ich Lösungen von Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Cadmiumsalzen bereitet, wobei in einer jeden circa 0,5 g Metall in 50 cc enthalten waren.

Um die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in Thiolösung zu bestimmen, füllte ich in einen Kolben 100 cc Thiolösung nebst 6 g frisch bereiteten Quecksilbersulfids, bedeckte den Kolben mit einem Trichter bestimmte das Totalgewicht, erwärmte den Kolben und erhielt die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang im Sieden; nach dem Erkalten ersetzte ich das verdampfte Wasser und filtrirte durch ein trockene Filter. *) 10 cc dieser Lösung versetzte ich bis zur sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Absetzen sammelte ich den gebildeten, hauptsächlich aus Quecksilbersulfid bestehenden Niederschlag auf zwei in einander gelegten, bei 101° C. getrockneten Filtern, wusch hinreichend aus, trocknete wieder und entfernte den beigemengten Schwefel durch Schwefelkohlenstoff im Soxhlet'schen Extractionsapparat. Die Filter, bei 101° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0,2009 g Quecksilbersulfid. Ein zweiter Kolben wurde ebenfalls wie der erste mit Thiolösung und Quecksilbersulfid gefüllt, eine Stunde lang gekocht und, wie bereits oben angegeben, behandelt. 10 cc dieser Lösung gaben 0,201 g Quecksilbersulfid. Hiernach lösen 100 cc Thiolösung im Mittel 2,0095 g Quecksilbersulfid.

Es wurden 50 cc Quecksilberlösung (A) und 50 cc Bleiacetatlösung hinreichend mit Wasser verdünnt, angesäuert, auf 50° C. erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der gewaschene Niederschlag wurde von Filter in eine Porzellanschale abgespritzt, eine Platinspirale hineingelegt 30 cc Thiolösung hinzugefügt, mit einem Uhrglase bedeckt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten; dann in ein Becherglas filtrirt, hinreichend ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos durchlief. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der gebildete Niederschlag nach dem Absetzen auf zwei in einander gelegten, vordem bei 101° C. getrockneten Filtern gesammelt ausgewaschen, wieder getrocknet und der beigemengte Schwefel in

*) Wird etwas der Lösung auf Kupferblech gebracht, so scheidet sich auf diesem sofort Quecksilber ab.

Soxhlet'schen Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Darauf wurden die Filter wieder bei 101° C. getrocknet und gewogen. Erhalten wurde $0,116\text{ g}$ Schwefelquecksilber. In der Filterasche war kein Blei nachzuweisen.

Statt mit Salzsäure Quecksilbersulfid zu fällen, kann dasselbe auch durch Hineinleiten von Kohlensäure erreicht werden.

50 cc Quecksilberlösung (A) und 50 cc Kupferlösung wurden wie früher mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Thiolösung gekocht, aus dem Filtrat aber wurde das Quecksilbersulfid statt mit Salzsäure mit Kohlensäure gefällt, und der erhaltene Niederschlag wie oben weiter behandelt. Erhalten wurde $0,1162\text{ g}$ Quecksilbersulfid. In der Filterasche konnte Kupfer mit dem Löthrohr nachgewiesen werden.

Als man 50 cc Quecksilberlösung (A) und 50 cc Silberlösung mit Thiolösung kochte, filtrirte, Quecksilbersulfid aus der filtrirten Lösung fällte und wie oben weiter behandelte, erhielt man beim Wägen des Niederschlages $0,1159\text{ g}$ Quecksilbersulfid.

50 cc Quecksilberlösung (A) mit 50 cc Wismuthlösung gemischt und aus derselben, wie zuvor, Quecksilbersulfid gefällt und gewogen, ergaben $0,1158\text{ g}$.

50 cc Quecksilberlösung (A) mit 50 cc Cadmiumlösung, in Allem wie vorhin behandelt, ergaben nur $0,0943\text{ g}$ Quecksilbersulfid. Eine andere Probe, wobei mit 50 cc Thiolösung gekocht wurde, gab nach der Fällung nur $0,095\text{ g}$ Quecksilbersulfid. Das Schwefelcadmium blieb braun gefärbt und enthielt Quecksilber.

Durch verschiedenartiges Abändern der Versuche mit Thiolösung konnte ich auf keine Art Quecksilber vollständig vom Cadmium scheiden.

Als 50 cc Quecksilberlösung (A) und 25 cc Palladiumlösung (B) direct mit 30 cc Thiolösung in einem Becherglase erwärmt wurden, resultirte eine klare Flüssigkeit ohne jeglichen Bodensatz. Durch diese Lösung wurde gewaschene Kohlensäure geleitet, bis sämtliches Quecksilbersulfid ausgefällt war, dieses wie vorher angegeben, behandelt und gewogen. Erhalten wurde $0,1159\text{ g}$ Quecksilbersulfid. Das Filtrat wurde nach der Kohlensäure-Behandlung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Das nach einiger Zeit in der Wärme gefällte Schwefelpalladium wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure abgedampft, in Wasser aufgenommen, filtrirt, mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, Cyanquecksilberlösung hinreichend zugesetzt und gelinde erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht

mehr nach Cyanwasserstoff roch. Der gebildete Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, im Rose'schen Tiegel, dessen Gewicht vorher bestimmt war, stark geglüht und zuletzt im Wasserstoffstrome erkalten lassen. Erhalten wurde 0,0999 *g* Palladium.

Die wässrige Lösung eines Gemisches, bestehend aus Blei-, Kupfer- und Wismuthsalzen (1,0 *g*) nebst 50 *cc* Quecksilberlösung (A) und 25 *cc* Palladiumlösung (B) wurde hinreichend mit Wasser verdünnt, angesäuert, auf 70° C. erwärmt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit 50 *cc* Thiolösung ausgekocht, filtrirt und nachgewaschen. Darauf wurde das Filtrat mit Kohlensäure behandelt, das ausgeschiedene Quecksilbersulfid gesammelt, gewaschen und wie früher zum Wägen vorbereitet. Hierbei erhielt ich 0,1157 *g* Quecksilbersulfid. Im zweiten Filtrate wurde Palladium als Sulfid durch Salzsäure gefällt, dieses Sulfid, wie eben erwähnt, in Lösung gebracht, mit Cyanquecksilber gefällt und nachher als metallisches Palladium gewogen = 0,0997 *g*.

Ausser den hier angeführten Analysen habe ich noch eine ganze Reihe ausgeführt und bekam jedesmal gut übereinstimmende Zahlen.

Auf Grundlage der Resultate dieser Untersuchungen scheint es mir wahrscheinlich, dass Palladium und Quecksilber von Blei, Kupfer und Wismuth, dagegen nicht von Cadmium, durch thiokohlensaure Kalilösung hinreichend genau geschieden werden können.

Diese Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des St. Petersburger Berg-Instituts ausgeführt worden.

St. Petersburg, 20. April 1886.

Ueber quantitative Borsäure-Bestimmung.

Von

Th. Rosenblatt.

Um die Borsäure in freiem Zustande, in in Wasser oder Säuren löslichen Verbindungen, namentlich aber wenn sie an Alkali oder Magnesia gebunden ist, zu bestimmen, genügen die von A. Stromeyer*) oder C. Marignac**) angegebenen Methoden; anders aber verhält es

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **100**, 82.

) Diese Zeitschrift **1, 405.