

Über die Anwendung des gelben Quecksilberoxyds und des metallischen Quecksilbers als Ursubstanzen in der Maßanalyse.

Von

J. M. Kolthoff und L. H. van Berk.

1. L. Rosenthaler und A. Abelmann¹⁾ haben schon das gelbe Quecksilberoxyd als Normalsubstanz in der Maßanalyse empfohlen. Nach ihren Angaben ist sein Anwendungsbereich sehr gross: es kann als Ursubstanz für die Alkalimetrie, Jodometrie, Oxydimetrie und Fällungsanalyse dienen. Es sei jedoch bemerkt, dass sie dabei verschiedene indirekte Methoden verwenden, was bei einer Einstellung nicht zu empfehlen ist. Eine eingehende Untersuchung über die Anwendung des Quecksilberoxyds für die Einstellung von Säuren hat G. Incze²⁾ angestellt. Nach ihm ist die Substanz leicht rein darzustellen und auch aus dem Handel rein zu beziehen. Die von ihm untersuchten Handelspräparate hatten alle einen höheren Gehalt als 99,95 % HgO entsprach. Das Quecksilberoxyd ist nach Incze nicht hygroskopisch und lässt sich in Flaschen von inaktivem Glas Jahre lang unverändert bewahren; es wird von ihm warm als Ursubstanz für die Einstellung von Säuren empfohlen. Wie wir sehen werden, sind unsere Erfahrungen etwas weniger günstig, sowohl mit einer selbst hergestellten Zubereitung wie mit einem Präparat von Kahlbaum mit Garantieschein. Wir haben die Brauchbarkeit des Quecksilberoxyds für die Einstellung von Salzsäure und Rhodanlösungen untersucht.

Das metallische Quecksilber ist — soviel wir wissen — nie in der Literatur als Ursubstanz für die Einstellung von Rhodanlösungen empfohlen worden. Doch ist es sehr leicht rein darzustellen und die Einstellung der Rhodanlösung ist, wie wir sehen werden, auf die Mercurilösung wenigstens so genau und einfacher vorzunehmen als auf Silberlösung. Während die Herstellung des sehr reinen Silbers eine langwierige Arbeit ist, kann man das reine Quecksilber sehr leicht durch eine Destillation in vacuo gewinnen.

2. Bei unseren Versuchen mit Quecksilberoxyd gingen wir von zwei Präparaten aus: a) von Kahlbaum mit Garantieschein, b) von

¹⁾ Pharmaceutical Journ. [4], **37**, 144 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 608 (1914); ferner diese Ztschrft. **57**, 98 (1918) und R. Philip, Ztschrft. f. d. ges. Schiesswesen **7**, 109 (1912).

²⁾ Diese Ztschrft. **56**, 177 (1917); auch **57**, 176 (1918).

einem aus Quecksilberchlorid und Natronlauge hergestellten Produkt. Incze empfiehlt die Darstellung nach Than, welche wir fast unverändert übernommen haben: I. 625 g 6,4⁰/₁₀ige Natriumhydroxydlösung, II. 100 g (umkrystallisiertes) Mercurichlorid auf 1 l.

Zu der ersten Lösung fügten wir unter fortwährendem Rühren die noch warme Lösung von II. Der erhaltene Niederschlag wird nach Incze so lange ausgewaschen, als das Waschwasser durch Phenolphthalein noch rot wird, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in schwarzem Glase aufbewahrt. Wir machten die Erfahrung, dass das Quecksilberoxyd beim längeren Auswaschen sich zum Teil kolloidal löst. Das Auswaschen wurde dann abgebrochen, das Präparat bei 40⁰ getrocknet. Die Teilchen vereinigen sich dann zu grösseren Partikelchen; nach dem Trocknen wurde noch einige Male mit warmem Wasser gewaschen und darauf bei 40⁰ an der Luft getrocknet. Es erwies sich, dass ein derartiges Präparat chlor- und alkalifrei war.

Prüfung des Quecksilberoxyds: Incze gibt keine Prüfungsvorschriften für das Quecksilberoxyd; doch ist zu wünschen, es zu untersuchen, bevor man es als Ursubstanz verwendet.

Glührückstand: 5 g unseres Präparates hatten einen Glührückstand von 0,5 mg, also 1 : 10000 (= 0,01⁰/₁₀). Weil sich nach diesem Verfahren eventuell Natriumoxyd verflüchtigen kann, haben wir auch den Rückstand bestimmt nach der Umwandlung in Sulfat. Aus 5 g Oxyd wurde so ein Rückstand erhalten, der 1,7 mg wog.

Feuchtigkeitsgehalt: Nach Incze ist das Quecksilberoxyd gar nicht hygroskopisch. Doch ist wohl zu erwarten, dass ein so feines Pulver durch Oberflächenadsorption eine geringe Menge Wasser aus der Luft anziehen kann. Dies schien in der Tat der Fall zu sein. Lufttrockene Präparate wurden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd gestellt und es ergab sich, dass sie 0,03 bis 0,04⁰/₁₀ Wasser enthielten. Auch bei 80⁰ in vacuo über P₂O₅ war der Verlust 0,03⁰/₁₀ Wasser. Derartige Mengen sind bei der Anwendung einer Ursubstanz nicht zu vernachlässigen.

Chlorgehalt: Weil die Möglichkeit vorliegt, dass sich bei der Bereitung auch ein wenig Oxychlorid bildet, ist die Prüfung auf Chlorid notwendig:

1 g Quecksilberoxyd wird mit 0,5 g chlorfreiem Natriumcarbonat und 10 ccm Wasser während einer Minute ruhig gekocht und filtriert. Das Filtrat, das gewöhnlich noch eine Spur Mercurioxyd kolloidal

verteilt enthält, wird mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und mit 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt. Es darf keine Trübung oder Opalescenz entstehen. In dieser Weise sind 0,5 Teile Cl in 10000 Teilen HgO deutlich nachweisbar.

Man muss hier einen Überschuss von Silbernitrat verwenden, weil die Spur Quecksilberoxyd, welche im Filtrat vorkommt, mit dem Chlorid Sublimat bilden und dadurch einen Teil des Chlorids maskieren könnte.

Eigenartig ist, dass durch die Anwesenheit der geringen Mercurimenge eventuell gebildetes Silberchlorid nicht opalescent aussieht, wie das gewöhnlich der Fall ist (wie auch in einem blinden Versuch mit Na_2CO_3 , Salpetersäure und einer Spur Chlorid), sondern mehr «schimmerartig», etwa wie Bariumsulfat, das aus sehr verdünnter Lösung gefällt wird.

Unsere Präparate Mercurioxyd erwiesen sich als chlorfrei. Ob das Quecksilberoxyd imstande ist, Kohlensäure aus der Luft zu adsorbieren, haben wir nicht mehr untersucht. Es sei hier jedoch bemerkt, dass wir gewöhnlich beim Lösen in Säure eine geringe Gasentwicklung wahrnahmen.

Das rationelle Reaktionsgewicht des Quecksilberoxyds ist 108,30. Das verwendete Quecksilber war aus einem schmutzigen Präparat gewonnen, indem es zuerst filtriert und dann in vacuo destilliert wurde. Es war vollkommen flüchtig und hatte eine ganz klare, spiegelnde Oberfläche. Zur Prüfung auf metallische Verunreinigungen lösten wir 8 *g* des Quecksilbers in Salpetersäure und bestimmten nach dem Eindampfen den Glührückstand. Dieser war geringer als 0,3 *mg*.

3. Einstellung der Salzsäure auf Quecksilberoxyd. Wir verglichen dabei den Wirkungswert des Quecksilberoxyds mit dem von reinem Borax. Aus einer früheren Untersuchung hatte sich ergeben¹⁾, dass die von uns verwendeten Präparate Borax einen Wirkungswert hatten, der auf 0,02 % mit dem von reinem Natriumcarbonat, bezw. Kaliumjodat übereinstimmte. Die Salzsäure war $\frac{n}{10}$ und aus einer destillierten Säure durch Verdünnen mit Wasser bereitet. Wie bei früheren Untersuchungen arbeiteten wir wieder mit einer Bürette von etwa 100 *ccm*, welche zwischen 95 und 105 *ccm* in 0,1 *ccm* untergeteilt war. Die Boraxtitration wurde mit Methylrot als Indikator ausgeführt. 1,9061 *g* wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst ($\frac{n}{10}$ -Lösung), mit 8 Tropfen

1) Vergl. J. M. Kolthoff, Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 1447 (1926).

0,2 %igem Methylrot und so lange mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzt, bis die Farbe dieselbe war, wie in 200 *ccm* 0,1-molarer Borsäure und 0,05 molarem Natriumchlorid mit 8 Tropfen Methylrot. In dieser Weise tritt kein Titrierfehler auf, die Bestimmung ist wohl auf 0,01 % genau.

Zur Titration des Quecksilberoxyds löst Incze 1 *g* in etwa 15 *g* Kaliumjodid und wenig Wasser. Nachdem alles gelöst ist, wird mit Wasser verdünnt und unter Verwendung von Phenolphthalein, bezw. Methylorange titriert.

Die Methode kostet also sehr viel Kaliumjodid. Bei unseren ersten Versuchen lösten wir 1,0830 *g* HgO (= 100 *ccm* $\frac{1}{10}$) in einem verschlossenen Kolben aus Jenaer Glas in 5 *g* Kaliumjodid und 20 *ccm* Wasser. In der Kälte dauerte es sehr lange, bevor alles Oxyd gelöst war, schneller ging es in der Wärme (Natronkalkrohraufsatz). Wir benutzten sowohl Phenolphthalein wie Methylrot als Indikatoren. Weil die sehr stark alkalische Lösung des Oxyds im Halogenid leicht etwas Kohlensäure anzieht (besonders wenn sie noch nicht ganz auf Zimmertemperatur abgekühlt ist), fanden wir bei den verschiedenen Versuchen gegen Phenolphthalein 0,8—0,3 % weniger Säure verbraucht als gegen Methylrot. Nachdem das Phenolphthalein entfärbt war, fügten wir 8 Tropfen 0,2 %iges Methylrot hinzu und vollendeten die Titration in der Siedehitze, so dass auch Spuren Kohlensäure unschädlich gemacht waren. Die letzte Spur Salzsäure wurde aus einer Mikrobürette, welche in 0,01 *ccm* geteilt war, zugegeben. Unter den beschriebenen Verhältnissen bestimmten wir, wieviel *ccm* $\frac{1}{10}$ -Salzsäure eine Lösung von 5 *g* Kaliumjodid in 125 *ccm* Wasser in der Siedehitze bei Verwendung von Methylrot erforderte. Diese Menge, welche 0,06 - 0,07 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Säure entsprach, wurde von der Titerzahl in Abzug gebracht.

Weil man für das Lösen des Quecksilberoxyds so viel Kaliumjodid braucht, haben wir dieses Salz durch Kaliumbromid ersetzt. 1,8030 *g* Quecksilberoxyd wurden mit 20 *g* Kaliumbromid und 25 *ccm* Wasser in einem Jenaer Kolben mit Natronkalkrohraufsatz gemischt, erwärmt und so lange geschüttelt, bis alles gelöst war. Dies war nach 3 Minuten immer der Fall. Dann wurde abgekühlt, das Natronkalkrohr entfernt und mit Salzsäure auf Phenolphthalein titriert. Um das Anziehen von Kohlensäure möglichst zu verhindern, wurde erst gegen Ende der Titration umgeschüttelt. Nachdem der Indikator entfärbt war, fügten wir 8 Tropfen Methylrot hinzu und vollendeten die Bestimmung in der Siedehitze, wie schon oben besprochen ist. Aus blinden Versuchen mit 20 *g* Kalium-

bromid und 125 *ccm* Wasser ergab sich, dass diese Lösung in der Siedehitze 0,07 — 0,075 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Salzsäure auf Methylrot verbrauchte. Diese Zahl wurde als Korrektur von der Titerzahl in Abzug gebracht. Unter den angegebenen Bedingungen fanden wir auf Phenolphthalein nur um 0,1 bis 0,13 % weniger Säure verbraucht als auf Methylrot. Weil die Titerzahlen auf dem letztgenannten Indikator bei dem von uns angewandten Arbeitsverfahren ganz unabhängig von einem Kohlensäuregehalt sind, wollen wir nur diese in der folgenden Tabelle erwähnen. Einfacher ist es, auf Dimethylgelb oder Methylorange zu titrieren; man braucht dann nicht zu erwärmen, nur ist bei sehr genauen Analysen der Titrierfehler zu berücksichtigen.

Vergleichung des Wirkungswertes von Borax und Quecksilberoxyd auf $\frac{n}{10}$ -Salzsäure.

Ursubstanz	Indikator	etwa $\frac{n}{10}$ - Salzsäure <i>ccm</i>	Mittel	Abweichung vom Wirkungswert im Vergleich mit Borax		
Borax (Kahlbaum) 1,9061 <i>g</i>	Methylrot	99,51 99,51 99,52	} 99,51	—		
Borax (eigenes Präparat)	"	99,50 99,51 99,52			} 99,51	—
Quecksilberoxyd (eigenes Präparat) 1.0830 <i>g</i> mit 5 <i>g</i> Kaliumjodid	"	99,41 99,42 99,42				
mit 2 <i>g</i> Kaliumbromid		99,43 99,42 99,43	} 99,43	— 0,08 %		
Quecksilberoxyd (Kahlbaum) mit 20 <i>g</i> Kaliumbromid		99,44 99,45			} 99,45	— 0,06 %

Wir sehen also, dass die verwendeten Präparate Quecksilberoxyd einen geringeren Wirkungswert haben als der reine Borax, und zwar ist er 99,92 (eigenes Präparat), bzw. 99,94 (Kahlbaum), statt 100,00.

Wenn wir eine Korrektur für den Wassergehalt unseres Präparates anbringen, so steigt der Wirkungswert von 99,92 auf 99,95. Aus diesen Beispielen ersehen wir, dass das Quecksilberoxyd praktisch wohl eine geeignete Normalsubstanz für die Einstellung von Salzsäure ist; bei sehr genauen Analysen ist es aber zu verwerfen. Für die Einstellung von starken Säuren hat das Quecksilberoxyd übrigens keine Vorteile gegenüber den anderen bekannten Ursubstanzen; jedenfalls ziehen wir die Anwendung von Borax vor. Dieses Salz ist durch Umkrystallisieren aus Wasser (Auskrystallisieren unter 63 °) leicht rein darzustellen, ist nach dem Trocknen neben sich verflüchtigendem Natriumbromid (D. d. rel. 60 %) luftstabil, hat ein grosses Reaktionsgewicht, während die Titration äusserst genau und einfach ist.

Wir haben noch versucht, das Quecksilberoxyd mit reinem Kaliumbijdodat zu vergleichen, indem wir versuchten, das Oxyd in einer äquivalenten Menge Kaliumbijdodat zu lösen. Jedoch ist es nicht gelungen, das Oxyd in Lösung zu erhalten.

4. Anwendung des Quecksilberoxyds und des Quecksilbers für die Einstellung einer Rhodanlösung. Das Mercurirhodanid gehört bekanntlich zu den sehr wenig dissoziierten Substanzen, seine gesättigte Lösung enthält nur eine winzige Menge Rhodan- und Mercuri-Ionen. Schon J. Volhard¹⁾ hat diese Tatsache zur Mercuribestimmung mit Rhodanlösung benutzt, wobei er Ferriammoniakalaun als Indikator verwendete. Bei unseren Versuchen ergab sich nun, dass die Rhodan-Ionenkonzentration in einer gesättigten Mercurirhodanidlösung nicht immer vernachlässigbar klein ist. Bei Temperaturen von 25 ° bis 30 ° gibt eine gesättigte Mercurirhodanidlösung mit Salpetersäure und Ferri schon eine deutliche orange-braune Färbung. Titriert man daher bei diesen Temperaturen eine Mercurilösung mit Ferri als Indikator, bis die erst wahrnehmbare Farbänderung auftritt, so ist der Äquivalenzpunkt noch nicht erreicht. Auch Volhard (a. a. O.) hat schon einen Titrierfehler wahrgenommen. Wir haben unsere erste Versuchsreihe bei 28 ° ausgeführt (zufällig hohe Zimmertemperatur im Sommer) und fanden dann, dass die erste wahrnehmbare Farbänderung 0,12% vor dem Äquivalenzpunkte auftrat. Um genaue Resultate zu erhalten, verwendeten wir daher bei den Titrationen zum Vergleich eine gesättigte Mercurirhodanidlösung, welche dasselbe Volumen hatte und die gleiche

¹⁾ Ann. der Chem. **190**, 57 (1877).

Menge Salpetersäure und Ferri enthält, wie die zu titrierende Flüssigkeit beim Endpunkte. Wir fügten dann so lange Rhodanlösung hinzu, bis die Farbe dieselbe war, wie in der Vergleichslösung. Bei einer fortgesetzten Untersuchung ergab sich, dass die Löslichkeit des Mercurirhodanids, besonders aber die Rhodan-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung stark mit der Temperatur zunimmt. Wir haben die totale Löslichkeit des Quecksilberrhodanids und die Rhodan-Ionenkonzentration bei einigen Temperaturen bestimmt. Die Rhodan-Ionenkonzentration wurde colorimetrisch mit Ferrilösung in verdünnter salpetersaurer Lösung ermittelt, indem wir mit Kaliumrhodanidlösungen von genau bekanntem Gehalt verglichen. In Wirklichkeit bestimmt man in dieser Weise nicht genau die wahre Rhodan-Ionenkonzentration in der Quecksilberrhodanidlösung, weil das Ferri eine Gleichgewichtsbedingung hervorruft. Wegen der Selbstkomplexbildung des Quecksilberrhodanids sind die Verhältnisse sehr verwickelt; weil das Resultat der colorimetrischen Messungen besonders von praktischem Interesse ist, seien hier die Resultate ohne weiteres erwähnt. Das verwendete Mercurirhodanid war dreimal aus Wasser umkrystallisiert.

Temperatur	Totale Löslichkeit des Mercurirhodanids	Colorimetrisch ermittelte Rhodan- Ionenkonzentration
13,5°	$1,45 \times 10^{-3}$ molar	$1,3 \times 10^{-5}$ n
18°	$1,62 \times -$ "	$2,7 \times -$ "
30°	$2,35 \times -$ "	$25 \times -$ "

Aus dieser Tabelle ergibt sich deutlich, wie stark die Rhodan-Ionenkonzentration mit der Temperatur zunimmt. Eine bei 13° bis 15° gesättigte Lösung wird nach Zusatz von Ferri fast gar nicht gefärbt. In Übereinstimmung damit fanden wir dann auch, dass bei Temperaturen unter 15° der Titrierfehler praktisch vernachlässigbar wird. Titriert man bis zur ersten wahrnehmbaren Farbänderung, so fällt der Farbumschlag fast genau mit dem Äquivalenzpunkt zusammen. Bei genauen Analysen ist es daher zu empfehlen, bei Temperaturen, welche nicht höher als 15° sind, zu arbeiten, sonst ist eine Vergleichslösung von einer bei der Versuchstemperatur gesättigten Mercurirhodanidlösung zu empfehlen. Der Farbumschlag ist bei Temperaturen unter 15° ausserordentlich scharf zu sehen (mit $\frac{1}{10}$ -Lösungen auf etwa 0,01%),

und die Ausführung der Mercuritration ist wenigstens so genau — und gestaltet sich einfacher als die entsprechende Silbertitration.

Volhard (a. a. O.) empfiehlt, die Salpetersäurekonzentration bei der Mercuribestimmung möglichst klein zu halten. In Übereinstimmung mit E. Rupp und L. Krauss¹⁾ fanden wir jedoch, dass die Säurekonzentration praktisch ohne Einfluss auf das Resultat ist. Wir fanden 5 bis 10 *ccm* 50%ige Salpetersäure auf 100 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Mercurilösung sehr geeignet, während 1 *ccm* einer gesättigten Ferriammoniakalaunlösung bei demselben Volumen schon genügt.

Um uns zu überzeugen, dass der colorimetrisch ermittelte Endpunkt genau der Stelle des Äquivalenzpunktes entsprach, haben wir auch verschiedene Titrations potentiometrisch ausgeführt. Dabei wurde ein Platinnetz, das elektrolytisch mit Quecksilber bedeckt war, als Elektrode verwendet.

Das Resultat dieser Titrations entsprach auf 0,01 bis 0,02 % dem colorimetrisch ermittelten Endpunkt.

Zur Bestimmung des Wirkungswertes des Quecksilberoxyds und Quecksilbers verglichen wir die Resultate mit denen, welche mit reinem Silber erhalten wurden. Das Silber war von der holländischen Münzanstalt bezogen («Zeugensilber») und hatte nach den Angaben einen Gehalt von mehr als 99,99 % Silber.

Die Titerflüssigkeit war aus Kaliumrhodanid «Kahlbaum» mit Garantieschein bereitet und enthielt nach unseren Versuchen weniger als 0,01 % Chlor²⁾.

In einem Kjeldahlkolben lösten wir 10,788 *g* des reinsten Silbers in 50 *ccm* 50%iger Salpetersäure (chlorfrei). Nach dem Lösen wurden die Stickoxyde ausgekocht; die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und nach Einstellung der Temperatur genau auf 1 *l* aufgefüllt.

In derselben Weise bereiteten wir einige Lösungen von 10,030 *g* Quecksilber in 50 *ccm* 50%iger Salpetersäure und füllten nachher in demselben Messkolben und bei genau derselben Temperatur wie die Silberlösung auf 1 *l* auf. In demselben Messkolben wurden auch Lösungen von 10,830 *g* Quecksilberoxyd in 50 *ccm* 50%iger Salpetersäure mit Wasser aufgefüllt. Selbstverständlich wurde darauf geachtet, dass alle Lösungen bei genau derselben Temperatur aufgefüllt wurden.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2015 (1902); auch Arch. der Pharm. **241**, 444 (1903); Chem. Ztg. **32**, 1077 (1908).

²⁾ Diese Ztschrift. **70**, 389 (1927).

Bei den Titrationen verwendeten wir immer dieselbe Pipette von 100 *ccm*, die Rhodanlösung wurde der Burette von 100 *ccm* entnommen.

100 *ccm* der zu untersuchenden Lösungen wurden mit 1 *ccm* einer gesättigten Ferriammoniakalaunlösung versetzt und mit Rhodan titriert. Bei der Silbertitration erscheint der Umschlag viel zu früh (etwa um 0,6 ‰), man muss dann kräftig schütteln, bis die schwach bräunliche Färbung nicht mehr verschwindet [vergl. Kolthoff und van Berk¹⁾]. Wegen des notwendigen Überschusses an Reagens für den Indikator erscheint der definitive Umschlag etwas zu spät. Wenn wir dafür eine Korrektur von 0,02 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung anbrachten, so war das Resultat genau mit dem der potentiometrischen Titration in Übereinstimmung.

Bei den Mercurititrationen verwendeten wir immer eine gesättigte Mercurirhodanidlösung als Vergleichsflüssigkeit.

Wir haben zwei Versuchsreihen zu verschiedenen Zeiten ausgeführt, nämlich bei 28° und bei 14°. Die Resultate stimmten genau miteinander überein, deshalb erwähnen wir nur die Ergebnisse, die bei 14° erhalten wurden.

Vergleich des Wirkungswertes von Silber mit dem von Quecksilberoxyd und Quecksilber bei 14°.

Ursubstanz	etwa $\frac{n}{10}$ -Kaliumrhodanid <i>ccm</i>	Mittel	Abweichung vom Wirkungswert im Vergleich mit Silber
100 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ reine Silberlösung (Titerzahl korrigiert für notwendigen Überschuss)	99,82	} 99,83	—
	99,84		
(potentiometrisch)	99,83	} 99,83	—
	99,82		
100 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -Mercurioxyd eigenes Präparat	99,59	} 99,60	— 0,23 ‰
	99,60		
	99,61		
(Kahlbaum)	99,67	} 99,67	— 0,16 ‰
	99,67		
	99,68		
	99,68		
100 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -Quecksilberlösung	99,83	} 99,84	+ 0,01 ‰
	99,84		
	99,82		
	99,85		
	99,88		
	99,84		

¹⁾ Diese Ztschrift. 70, 389 (1927).

Aus diesen Resultaten ersieht man also, dass das reine Quecksilber genau denselben Wirkungswert hat wie reines Silber. Weil das Quecksilber so leicht rein darzustellen ist, sich leicht in Salpetersäure löst und die Titration mit Rhodan sehr einfach vorzunehmen ist, möchten wir es warm als Ursubstanz empfehlen. Die Resultate, welche mit den beiden Präparaten Quecksilberoxyd erhalten wurden, sind viel weniger günstig. Der Wirkungswert beträgt 99,77, bzw. 99,84%. Eigenartigerweise fanden wir bei der acidimetrischen Einstellung einen Wirkungswert von 99,92, bzw. 99,94%. Es ist uns nicht gelungen, diese Differenz aufzuklären. Weil der Glührückstand des Quecksilberoxyds nur 0,01% war, so kann die Anwesenheit einer nicht flüchtigen alkalischen Verunreinigung (Soda) nicht für die Abweichung verantwortlich sein.

Jedenfalls ergibt sich aus dem gesamten Zahlenmaterial, dass das Quecksilberoxyd für die genaue Einstellung von Rhodanlösungen nicht zu empfehlen ist.

Zusammenfassung:

1. Bei der Einstellung von Salzsäure auf Quecksilberoxyd erreicht man Werte, die nicht mehr als 0,1% von denen, welche mit reinem Borax erhalten werden, abweichen.

Als Arbeitsvorschrift ist zu empfehlen, 1 g Oxyd in 20 g neutralem Kaliumbromid und 25 ccm Wasser in der Wärme zu lösen, mit Phenolphthalein zu versetzen und mit Säure zu titrieren. Nachdem der Indikator entfärbt ist, fügt man Methylrot hinzu und vollendet die Titration in der Siedehitze, bis die reingelbe Farbe in orange umzuschlagen anfängt. Statt auf Methylrot kann man natürlich die Titration auch in der gewöhnlichen Weise bei Zimmertemperatur auf Dimethylgelb oder Methylorange vollenden.

2. Bei der Mercurititration nach Volhard erscheint der Umschlag etwas zu früh, weil eine gesättigte Mercurirhodanidlösung vom Indikator auch schon schwach gefärbt wird. Die Abweichung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 30° ist der Titrierfehler dadurch etwa 0,13%, unter 15° ist er kleiner als 0,02% und kann dann also vernachlässigt werden. Arbeitet man bei Temperaturen höher als 15°, so ist die Anwendung einer Vergleichslösung, die bei der Versuchstemperatur an Mercurirhodanid gesättigt ist, zu empfehlen.

3. Quecksilber ist durch Destillation in vacuo leicht rein zu erhalten und ist zur Einstellung von Rhodanidlösungen eine vorzügliche Ursubstanz.

4. Die von uns verwendeten Präparate Quecksilberoxyd hatten auf Rhodan einen etwa um 0,2% zu niedrigen Wirkungswert.

Utrecht, Februar 1927.

Pharmazeutisches Laboratorium der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mehl und Backwaren. Zur Wasserbestimmung in Mehlen. Die an sich so einfache Wasserbestimmung ist nach H. Snyder und Betty Sullivan¹⁾ in Mehlen ein schwieriger analytischer Prozess, da dabei die Art, in der das Wasser im Mehl gebunden ist, eine gewisse Rolle spielt. Die Verfasser haben zunächst 3 Bestimmungsmethoden miteinander verglichen: 1. Das Mehl wurde 5 Stunden im Lufttrockenschrank bei 105° getrocknet. 2. Dasselbe Mehl wurde 5 Stunden im Wasserdampftrockenschrank und 3. im Vakuumtrockenschrank bei 600—750 mm Vakuum und 100° Temperatur getrocknet. Methode 1 liefert um im Mittel 1,43% (auf Mehl bezogen) höhere Werte als Methode 2. Die nach 3 erhaltenen Werte waren um 1,87% höher als diejenigen von 2. In einer weiteren Arbeit²⁾ befassen sich die Verfasser mit einer 4. Methode, die auf der Trocknung durch wasserentziehende Mittel, wie konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, beruht. Die Ergebnisse dieser Methode sind nicht exakter als die der anderen Methoden, da um die letzten Spuren Wasser zwischen Mehl, das bekanntlich sehr hygroskopisch ist, und wasserentziehendem Mittel ein Kampf stattfindet, dessen Ausgang ungewiss ist. Die Verfasser weisen ferner darauf hin, dass beim Erhitzen des Mehles über den Siedepunkt des Wassers Feuchtigkeitsverluste eintreten, die auf chemische und physikalische Veränderungen der Kohlehydrate und Proteine, infolge des Verlustes von Hydrationswasser, hindeuten. Die nach der Methode von E. Brown und J. W. T. Duvel³⁾ erhaltenen Werte liegen 2% unter denen der Vakuummethode⁴⁾.

L. C. Mitchell und S. Alfend⁵⁾ stellten fest, dass gleichmäßigere Werte bei der Bestimmung der Feuchtigkeit in Mehlen erhalten

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **16**, 741 (1924). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. **16**, 1163 (1924). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. **17**, 311 (1925). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **52**, 59 (1913). — ⁵⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **8**, 76 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 2561 (1924).