

Erfahrung doch häufig, dass etwa doch vorhandene Verunreinigungen zu falschen Analysenergebnissen führen. Es sollte daher immer wieder von allen verantwortlichen Stellen auf die Notwendigkeit, Reagenzien zu prüfen, hingewiesen werden und deshalb darf das dazu unentbehrliche Buch von Merck in keinem Laboratorium fehlen. In der neuen Auflage sind die Vorschriften überall sorgfältig durchgesehen und zum Teil schärfer präzisiert.

F. Emich, Mikrochemisches Praktikum. Zweite Auflage. Mit einem Abschnitt über Tüpfelanalyse von F. Feigl. Verlag von J. F. Bergmann, München 1931. Preis kart. RM 12.80.

Die kurze Anleitung von Emich, deren erste Auflage seiner Zeit an dieser Stelle<sup>1)</sup> besprochen wurde, liegt nun in zweiter Auflage vor. Der Verfasser weist darauf hin, dass das Praktikum auch neben dem inzwischen neu erschienenen Lehrbuch<sup>2)</sup> seine besondere Berechtigung behält, weil es eben ganz darauf zugeschnitten ist, Studierenden im Rahmen eines kürzeren Kurses die notwendige Einführung in die mikrochemischen Arbeitsmethoden zu geben. Begrüßenswert ist ein neu beigefügter Abschnitt, in dem F. Feigl auf 10 Seiten einen kurzen Überblick über die Tüpfelanalyse und einige ausgewählte Arbeitsvorschriften gibt.

H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse. Zweite neu bearbeitete Auflage unter Mitwirkung von R. Berg, R. Dietzel, O. Lüning und M. Teitelbaum herausgegeben von R. Berg und R. Dietzel. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1931. Preis geb. RM 56.—.

Die Neuaufgabe dieses 1913 zuletzt erschienenen Standardwerkes über Maßanalyse wurde seit langem erwartet. Es darf dankbar begrüßt werden, dass die jetzigen Herausgeber nach dem leider zu frühen Tode von Beckurts die mühsame Neubearbeitung übernommen haben und uns nunmehr den ersten Band vorlegen. Die Anordnung ist grundsätzlich dieselbe geblieben. Nach allgemeinen Einführungen enthält der vorliegende Band die Alkalimetrie und Acidimetrie, die Jodometrie sowie die Chloro- und Bromometrie. Den wesentlichen Inhalt nehmen zu etwa gleichen Teilen die beiden zuerst genannten Abschnitte ein. Kennzeichnend für das Beckurtsche Buch war immer die weitgehende Vollständigkeit. Diese haben die Herausgeber auch in der neuen Auflage zu erhalten gesucht, während sie für manche, mehr theoretische Betrachtungen auf das bekannte Buch von Kolthoff verweisen. Die Neuaufgabe wird ebenso wie die früheren in allen analytischen Laboratorien immer da benutzt werden, wo es sich darum handelt, für irgend eine Titration die zweckmäßigste und sicherste Vorschrift herauszusuchen.

L. Fresenius.

**Quecksilber.** Vergleichende Untersuchungen der Wirksamkeit einiger Oxydationsmittel gegenüber metallischem Quecksilber im Hinblick auf seine analytische Bestimmung haben P. Fleury

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **65**, 56 (1924/25). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **69**, 465 (1926).

und J. Marque<sup>1)</sup> ausgeführt. Quecksilberschlamm wird z. B. durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad glatt zu Mercurisalz oxydiert; anschliessend versetzt man mit Oxalsäure und titriert deren Überschuss mit Permanganat zurück.

Die Einwirkung von Ferrisalzen führt in der Kälte zu Mercurosalz, wobei die Reaktion umgekehrt ebenfalls zur Bestimmung von Ferri-Ionen geeignet ist. Ebenso oxydiert Phosphormolybdänsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad Quecksilber zu Mercurosalz. Man titriert die blaue Lösung mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von etwas Mangansulfat.

Die Bestimmung des Quecksilbers als Metall durch Reduktion mit Hydrazin oder Zinnchlorür haben H. H. Willard und A. W. Boldyreff<sup>2)</sup> nachgeprüft. Beide Methoden ergeben bei sorgfältigem Arbeiten unter Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln einwandfreie Werte.

Zur Reduktion des Quecksilbers mit Hydrazin werden der neutralen Lösung auf je 50 *ccm* Lösung 10 *ccm* Ammoniak (D 0,9) und anschliessend Hydrazinhydrat zugegeben. Durch kräftiges Rühren, Ansäuern mit Salzsäure und erneutes Alkalisieren mit Ammoniak erzielt man ein gutes Zusammenballen der Quecksilbertröpfchen. Diese werden beim Absaugen auf einem Filtertiegel zurückgehalten, mit Aceton ausgewaschen und durch 5 Minuten langes Durchsaugen von mit Chlorcalcium getrockneter Luft getrocknet. Da hierbei etwas Quecksilber verdampft, sind als Erfahrungswert 1,3 *mg* Quecksilber zuzuaddieren.

Bei der Reduktion von Quecksilbersalzen mit Zinnchlorür ist dieses in hohem Überschuss anzuwenden, die Lösung muss ferner stark mit Salzsäure angesäuert werden. Die Weiterverarbeitung des Niederschlages erfolgt wie oben angegeben, die Korrektur für die Verdampfung von Quecksilber beträgt jedoch nur 1,0 *mg*.

Nach A. Kundert<sup>3)</sup> lässt sich Bleiamalgam bei 100° ohne Quecksilberverlust trocknen. Zur Bestimmung des Quecksilbers im amalgamierten Zink löst man die Legierung in verd. Salzsäure (1:1); zur Trennung von Quecksilber und Blei lässt sich vorteilhaft die Unlöslichkeit des  $\text{PbCO}_3$  in Cyanidlösung verwenden. Zu der Lösung wird daher Sodalösung und anschliessend 10%ige Cyannatriumlösung zugegeben; der Bleicarbonatniederschlag wird mit 1%iger Cyannatriumlösung ausgewaschen, das Quecksilber im Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt ihn zur Wägung und erhitzt ihn unter einem Abzug. Das verflüchtigte Quecksilbersulfid ergibt den Quecksilbergehalt. Das Verfahren ist für sämtliche in Salz- oder Schwefelsäure löslichen Amalgame anwendbar.

Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers kann nach L. Colombier<sup>4)</sup> wie folgt durchgeführt werden.

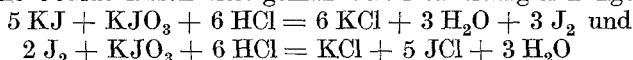
<sup>1)</sup> Journ. Pharmac. Chim. [8] 11, 150 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, I, 3813 (1930). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 569 (1930). — <sup>3)</sup> Chemist-Analyst 18, Nr. 5, 6 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, II, 2583 (1929). — <sup>4)</sup> Journ. Pharmac. Chim. [8] 10, 15 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, II, 1829 (1929).

1 g der zu untersuchenden Substanz wird in verd. Säure gelöst und auf 100 ccm verdünnt. Darauf bringt man in ein cylindrisches Gefäss genau 20 ccm einer gegen 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung eingestellten 0,1 n-Kaliumcyanidlösung, 10 ccm Ammoniak, 0,5 ccm 20 %ige Jodlösung, fügt genau 50 ccm der zu untersuchenden Quecksilberlösung zu und titriert mit 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung bis zur bleibenden Trübung. Wenn n die Zahl verbrauchter ccm bedeutet, hat man  $a = 20 - n$  zu nehmen und je nach der Grösse von a folgende Korrektur x anzubringen:

$$\begin{aligned} \text{wenn } 4 < a < 13, & \text{ wird } x = (0,943 + 0,001 a) a \\ \text{,, } 13 < a < 19, & \text{ ,, } x = (0,8975 + 0,0045 a) a \\ \text{,, } 19 < a < 19,5 & \text{ ,, } x = (0,413 + 0,03 a) a. \end{aligned}$$

Falls a kleiner als 4 ist, muss die Einwage vergrössert werden. Die ursprüngliche Substanz enthält sodann  $4x\%$  Quecksilber.

Lösliche Jodide lassen sich gemäß den Reaktionsgleichungen



titrieren, indem man der Lösung Chloroform zusetzt, dessen Entfärbung den Endpunkt der Titration anzeigt. Nach Angaben von F. G. Brockman<sup>1)</sup> ist diese Methode auch auf die Bestimmung von Quecksilberjodid anwendbar, wobei jedoch lange Zeit und kräftig geschüttelt werden muss, um es in Lösung zu bringen. Es ist demnach vorteilhafter, die Löslichkeit des Quecksilberjodids durch Zugabe von etwas Kaliumcyanid, das mit Kaliumjodat nicht reagiert, zu erhöhen. Man arbeitet daher wie folgt.

5 g Quecksilberjodid werden in 50 ccm 5 %iger Kaliumcyanidlösung aufgelöst; man füllt auf 100 ccm auf, versetzt 10 ccm der Lösung mit 13 ccm 0,2 n-Kaliumjodatlösung, 20 ccm Salzsäure und 5 ccm Chloroform und titriert unter kräftigem Schütteln bis zur Entfärbung des Chloroforms. Zwölf Beleganalysen ergaben im Mittel 99,55% mit einer grössten Abweichung von + 0,3 und - 0,2%. H. Brückner.

**Blei.** Eine neue Methode zur colorimetrischen Bleibestimmung nach A. D. Petrow<sup>2)</sup> beruht auf der Blaufärbung, die PbO<sub>2</sub> in Gegenwart von Essigsäure mit p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan ergibt.

Zur Bestimmung wird das Bleisalz mit einer ammoniakalischen 12–14 %igen Ammoniumpersulfatlösung in der Kälte oxydiert; das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird nach 10–15 Minuten abfiltriert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit einer Lösung von 5 Teilen Alkohol, 1 Teil Essigsäure und  $\frac{1}{2}$ –1% Tetramethyldiaminodiphenylmethan versetzt. Für je 1 mg Pb sollen etwa 0,7–1 ccm Ammoniak, 1–2 ccm Persulfatlösung und 5–7 ccm Tetramethyldiaminodiphenylmethanolösung zugegeben werden. Als colorimetrische Vergleichslösung dient alkalische Lackmuslösung, da die vom Reagens erzeugte Färbung zu unbeständig ist, um als Standardlösung verwendet zu werden.

<sup>1)</sup> Americ. Journ. Pharmac. **101**, 596 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 2583 (1929). — <sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 311 (1928); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 2595 (1930).