

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

414. Hinds, J. I. D. Inorganic chemistry with the elements of physical and theoretical chemistry. New York 1908.
- [415. Bartelt, K. Die Terpene und Campherarten. Heidelberg 1908.
416. Henrich, F. Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Braunschweig 1908.
418. Zacharias, P. Die Theorie der Färbvorgänge. Berlin 1908.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von W. Kerp und J. Tröger. Für 1902, Heft 3. Braunschweig 1908.
7276. Ziegler, J. H. Die wahre Einheit von Religion und Wissenschaft. Zürich 1904.
7277. Ziegler, J. H. Die wahre Ursache der hellen Lichtstrahlung des Radiums. Zürich 1905.
7278. Ziegler, J. H. Die Struktur der Materie und das Welträtsel. Bern 1908.
7279. Ziegler, J. H. Konstitution und Komplementät der Elemente. Bern 1908.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mitteilungen.

599. Alfred Stock: Die Quecksilberwanne, ein zu wenig bekanntes, nützliches Hilfsmittel bei gasanalytischen Arbeiten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Fast alle mehr oder minder komplizierten gasanalytischen Apparate werden bei Benutzung einer geräumigen Quecksilberwanne entbehrlich. Während die »cuve à mercure« in französischen Laboratorien sehr verbreitet ist, blieb sie sonderbarerweise in Deutschland beinahe unbekannt. Und doch besitzt sie — abgesehen von ihrem hohen Anschaffungspreis — fast lauter Vorzüge vor anderen der Gasanalyse dienenden Apparaturen.

Ihre allgemeine Einführung in die französischen Institute ist Berthelots Verdienst, der sie fünfzig Jahre lang im Laboratorium und Hörsaal benutzte und manche praktische Neuerung bei ihrer Anwendung ersann. Er gab eine ausführliche Schilderung des Apparates

und der Methoden in dem kurz vor seinem Tode erschienenen, viele ausgezeichnete experimentelle Vorschriften bergenden »*Traité pratique de l'analyse des gaz*« (Paris, 1906).

Ich lernte den Gebrauch der Quecksilberwanne im Moissanschen Laboratorium kennen und habe sie seitdem auch im hiesigen Institut lange Jahre hindurch fortgesetzt verwendet und Erfahrungen in ihrer Benutzung gesammelt. Wenn ich diese hier zusammenstelle, so geschieht es in der Absicht, dem Apparate auch in Deutschland weitere Freunde zu gewinnen.

Beschreibung der Quecksilberwanne.

Die Wanne besteht (Fig. 1) aus einem ausgehöhlten rechtwinkligen Steinblock. Er ist außen 35 cm hoch, seine rechteckige Grundfläche ist 55 cm lang und 40 cm breit. In der Mitte einer Längsseite befindet sich am oberen Rande ein Ausschnitt, in den eine starke Glasscheibe eingekittet ist. Die Vorrichtung ermöglicht das Ablesen der Gasvolumina in Meßröhren unmittelbar in der Wanne. Das beste Material für diese bildet fehlerfreier polierter Marmor; billiger stellt sie sich aus Kalkstein, der möglichst dicht sein muß, aber stets den Nachteil hat, bei längerer Benutzung etwas abzubröckeln und dadurch das Quecksilber zu beschmutzen. Aus diesem Grunde und da die

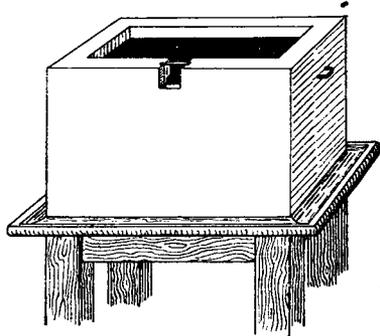


Fig. 1.

Ausführung der Wanne auch in Kalkstein nicht billig ist (sie erfordert mindestens 100 Mk.), empfiehlt es sich, die Mehrausgabe von 50—100%, welche die Verwendung von Marmor erheischt, nicht zu scheuen. Der Marmor läßt sich auch exakter bearbeiten als Kalkstein.

Die Wanne ruht auf einem kräftigen Holztisch, der durch starke Rollen unter den Füßen verschiebbar gemacht ist. Seine Platte ragt rings über den Stein hervor und ist hier zu einer fortlaufenden flachen, breiten Rinne ausgebildet, in welcher sich verspritztes Quecksilber sammelt.

Im einzelnen kann die Konstruktion der Wanne wie des Tisches ziemlich variiert werden. Die Figuren 2—7 zeigen ein Beispiel, welches ich empfehlen möchte.

Die Wanne selbst ist nicht etwa einfach ausgehöhlt, so daß sie einer gewöhnlichen pneumatischen Wanne gliche, sondern

sie ist mit einer Anzahl verschieden gestalteter und verschieden tiefer **Höhlungen** versehen, welche ihr bei möglichster Ersparnis an Quecksilber eine recht mannigfaltige Verwendung sichern. Ihre Anordnung geht wohl aus der Ansicht in Parallelperspektive (Fig. 2), der Auf-

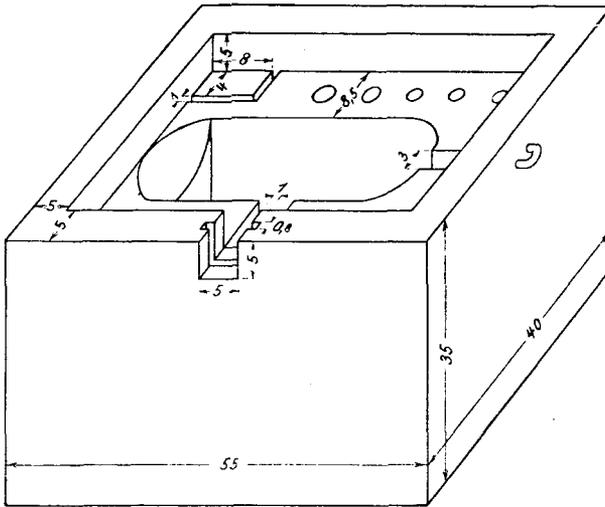


Fig. 2.

sicht (Fig. 3) und den Schnitten (Fig. 4, 5, 6) genügend klar hervor. Der 5 cm breite Rand der Wanne ist flach, damit er zum Abstellen

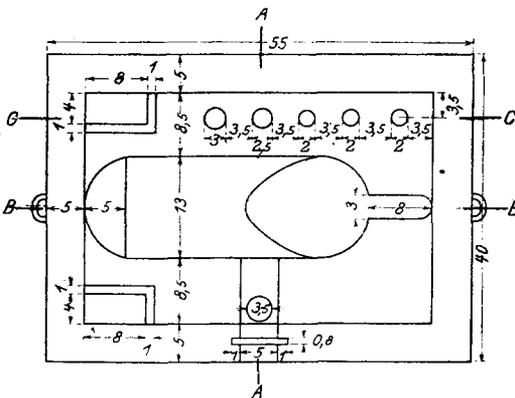


Fig. 3.

von Apparaten und Gefäßen dienen kann.

Im mittleren Teil der Wanne befindet sich ein längliches tiefes, in einen Spalt von 3 cm Weite auslaufendes Bassin, dessen

Form ermöglicht, große Kolben oder Flaschen und bis 50 cm lange Röhren ganz unter Quecksilber zu tauchen. Die Fläche zwischen dem Rande dieses

Bassins und dem äußeren Wannenrande ist eben und bei gefüllter Wanne nur 2–3 cm hoch mit Quecksilber bedeckt. Dort kann man weithalsige

Zylinder und Flaschen, welche Gase enthalten oder mit Quecksilber gefüllt sind, mit der Mündung nach unten absetzen, so daß ihre Öffnungen durch Quecksilber verschlossen bleiben. Zum Fortstellen von Meßröhren und dergleichen benutzt man die 5 röhrenförmigen Vertiefungen, oder

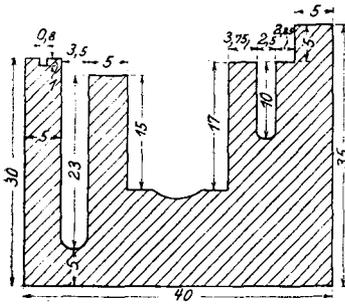


Fig. 4.

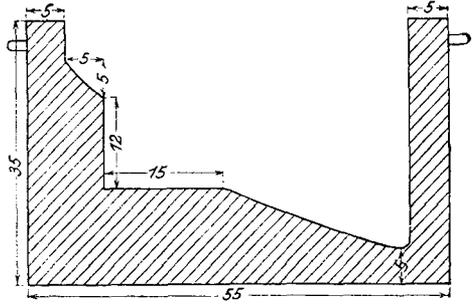


Fig. 5.

man lehnt sie an den äußeren Wanneurand, indem man ihre Mündungen gegen die in zwei Ecken angebrachten rechtwinkligen Rinnen stützt. Hinter der zum Ablesen dienenden eingekitteten Spiegelglas-scheibe befindet sich eine besonders weit hinabgehende Vertiefung von 3.5 cm Durchmesser, in welche die Gasmeßröhren so weit eingesenkt werden können, daß das Quecksilber im Inneren ebenso hoch steht wie dasjenige in der Wanne. Eine 2 cm tiefe Aussparung erleichtert die Überführung der Meßrohre usw. aus dem großen Bassin in diese Vertiefung.

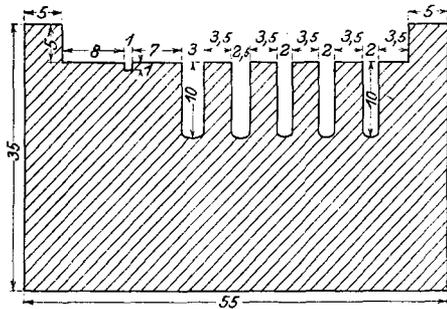


Fig. 6.

Der Abbildung des Tisches (Fig. 7) ist wenig hinzuzufügen. Unter seinen Füßen sind Rollen von 3—4 cm Höhe befestigt; sie müssen besonders stark sein, da sie eine Last von 7—8 Zentnern zu tragen haben. Der Raum zwischen den Tischbeinen kann durch einen Bretterboden oder durch Einbauen eines Schränkchens nutzbar gemacht werden. In einer Ecke der die Wanne umgebenden 1 cm tiefen Rinne ist ein gewöhnlich durch einen Stopfen verschlossenes Loch angebracht, durch welches das angesammelte Quecksilber abgelassen werden kann.

In den Zeichnungen nicht berücksichtigt ist ein rings über die Wanne greifender Deckel, der mit Vorleseschlüssern an zwei in die

Glasgefäßen unter Quecksilber zunächst einige Schwierigkeiten, die man jedoch sehr schnell überwinden lernt.

Man versäume nicht, die Hände möglichst von Fett zu befreien und goldene Ringe u. dergl. abzulegen, ehe man in der Quecksilberwanne zu hantieren beginnt.

Von der Reinhaltung des Quecksilbers wird später die Rede sein.

Auffangen und Umfüllen der Gase. Man benutze beim Arbeiten mit der Quecksilberwanne nicht zu schwachwandige, sorgfältig gereinigte Glasgefäße. Ihre Säuberung erfolgt zunächst mechanisch mit Bürsten u. dergl., erforderlichenfalls mit geeigneten chemischen Mitteln (Natriumdichromat-Schwefelsäure-Gemisch u. a.), dann durch Ausspülen mit destilliertem Wasser und Trocknen. Die Verwendung von Alkohol und Äther für letzteren Zweck ist zu verwerfen, weil die Wandungen dabei leicht mit einer zwar minimalen, aber sehr störenden Fetthaut überzogen werden. Auf Glasflächen, welche längere Zeit mit unreinem Quecksilber in Berührung waren, bildet sich oft eine schwer zu entfernende Schmutzschicht; besonders hartnäckig sind die Niederschläge, die dort entstehen, wo Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, Phosphordampf u. ä. zusammentrifft. Meist hilft in solchen Fällen Ausspülen mit warmem Seifenwasser; Travers empfiehlt, die Gefäße mit einer Paste von Zinkstaub und Wasser auszuschwenken und sie dann mit Salzsäure zu behandeln. Die Quecksilberverbindungen werden so zu Metall reduziert, das durch Salpetersäure leicht zu beseitigen ist.

Für gasanalytische Versuche ist ein Vorrat an Röhren von Reagensglasform aus gewöhnlichem und Jenaer Glas, Zylindern mit abgeschliffener Mündungsfläche und Meßröhren der verschiedensten Größen bereitzuhalten. Statt der Zylinder kann man zum vorübergehenden Aufheben von Gasvorräten auch gewöhnliche Flaschen oder Kolben benutzen. Für längere Aufbewahrung empfehle ich Flaschen mit Quecksilberverschluß von der in Figur 8 wiedergegebenen Form. Ihr Hals ist über der für den Stöpsel abgeschliffenen Stelle becherartig erweitert. Hat man in der Wanne Gas in eine solche Flasche eingefüllt, so verschließt man sie mit dem schwach gefetteten Stopfen und dreht sie noch unter Quecksilber um, so daß beim Herausheben etwas Quecksilber in der den Stopfen umgebenden Rinne bleibt. Auf diese Weise ist das Eindringen von Luft zum Flascheninhalt unmöglich gemacht. Verhütet man noch das Herausspringen des Stöpsels durch Festbinden mit dünnem Eisendraht, so kann man beliebige Gase jahrelang ganz unverändert aufbewahren und jederzeit verwenden. Es ist ratsam, Gase, welche man bei der Ana-



Fig. 8.

lyse häufiger brauchen kann, wie Wasserstoff, Sauerstoff u. dergl., in derartigen Flaschen in möglichst reinem Zustande vorrätig zu halten. Es sei bei dieser Gelegenheit betont, wie vorteilhaft es ist, dort, wo es auf Darstellung wirklich reiner Gase ankommt, die im Entwicklungs- und Trockenapparat enthaltene Luft durch abwechselndes Evakuieren (wozu die Wasserluftpumpe völlig ausreicht) und Füllen mit dem Gase zu entfernen.

Ausströmende Gase, welche untersucht werden sollen, kann man direkt in der Quecksilberwanne im Meßgefäß auffangen; in anderen Fällen wird ein Umfüllen erforderlich werden. Das Gefäß, in welches ein Gas übergeführt werden soll, wird vollständig mit Quecksilber gefüllt, nachdem man die anhaftenden Luftpuren in bekannter Weise durch Hin- und Herbewegen einer größeren Luftblase ausgespült hat. Indem man es mit der linken Hand hält, bringt man mit der rechten Hand die Öffnung des Gefäßes, aus welchem Gas abgelassen werden soll, unter seine Mündung und läßt das Gas langsam übertreten. Beim Einfüllen in enge Meßröhren leistet hierbei ein Trichter, dessen Rohr kurz abgeschnitten ist, gute Dienste. Er wird mit der Spitze nach oben in das Meßrohr hineingesteckt; der starke Auftrieb hält ihn ohne weiteres fest. Auch er muß sehr sauber sein, damit er beim Eintauchen ins Quecksilber keine Luftbläschen mitnimmt. Handelt es sich um quantitative Überführung eines Gases, so bewege man ihn etwas hin und her, ehe man ihn aus dem Rohre herauszieht, damit zurückgehaltene Gasreste aufsteigen. Bei allen Arbeiten in der Quecksilberwanne ist zu bedenken, daß sich in capillaren Räumen, wie sie sich zwischen zwei einander dicht gegenüberstehenden Flächen bilden, leicht Gas festsetzt, welches vom Quecksilber nicht verdrängt wird.

Bisher war vorausgesetzt, daß das überzuführende Gas sich bereits über Quecksilber befand. Will man ein über Wasser aufgefangenes Gas in der Quecksilberwanne umfüllen, so bringt man es, um möglichst wenig Wasser mitzubekommen, zunächst in der Wasserwanne in ein hinreichend kleines Rohr, welches in seiner ganzen Länge von dem Gase eingenommen wird. Dieses wird dann mit dem Finger oder einem Gummistopfen verschlossen und in die Quecksilberwanne übergeführt. Aus einem nur teilweise mit Gas gefüllten Rohre kann man die Hauptmenge des darin enthaltenen Wassers in der Quecksilberwanne entfernen, indem man einen Glasstab von passender Stärke von unten in das Rohr einführt. Das verdrängte Wasser steigt an die Oberfläche der Waune und wird mit Filtrierpapier aufgenommen, von dem man sich einen größeren Vorrat in handlichen Stücken stets bereit halte. Die quantitative Entfernung des Wassers wird später besprochen werden.

Analytische Operationen, bei welchen das Quecksilber angreifende Reagenzien anzuwenden sind, müssen in der Wasserwanne vorgenommen werden. Die dafür notwendige Überführung der Gase bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Soll ein in der Quecksilberwanne aufgefangenes Gas in eine Gasbürette oder einen anderen gasanalytischen Apparat gebracht werden, so geschieht es entweder mittelst des bekannten umgekehrten Hebers¹⁾ oder mit Hilfe einer Hahnglocke. Letztere (s. Fig. 9) ist ein unten offenes Gefäß von Glocken- oder Röhrenform, welches oben ein Capillarrohr mit einem Capillarahn trägt. Der Apparat wird einschließlich Rohr und Hahn mit Quecksilber gefüllt und bei geschlossenem Hahn durch einen ebenfalls mit Quecksilber bzw. Wasser gefüllten Schlauch mit der Gasbürette usw. verbunden. Nachdem man das Gas in die Glocke eingeführt und ihren Hahn geöffnet hat, taucht man sie so tief in die Wanne ein oder senkt die Gasbürette so weit, daß das Gas in diese übergedrückt wird.



Das Messen der Gasvolumina. Zum Messen des Volumens führt man ein Gas in ein kalibriertes Rohr über. Dies wird dann in die röhrenförmige Vertiefung hinter der Glasscheibe der Wanne so weit hineingesenkt, bis das Quecksilber innen und außen gleich hoch steht. Um den Einfluß der Handwärme auszuschalten, hält man das Rohr dabei mit einer Holzklammer (Reagensglas-Klammer oder dergl.). Die Ablesung nimmt man durch die Glasscheibe hindurch vor, indem man das Auge bei lotrecht stehendem Rohr in die Ebene des Quecksilberspiegels der Wanne bringt, so daß dieser also als Linie erscheint. Jeder Parallaxenfehler wird dadurch vermieden. Das Gas steht bei der Ablesung unter Barometerdruck.

Um dem Meßrohr und seinem Inhalt eine bestimmte Temperatur zu geben, taucht man es unmittelbar vor der Ablesung 1–2 Minuten lang vollständig in das Quecksilber der Wanne ein und mißt dessen Temperatur. Die große Metallmasse hat stets einheitliche Wärme, die sie schnell auf die darin befindlichen Gegenstände überträgt. Man denke aber daran, daß sie sich ziemlich rasch erwärmt, sobald man die Hände längere Zeit mit ihr in Berührung bringt, und lese in solchem Falle auch bei dicht aufeinanderfolgenden Beobachtungen das Thermometer immer von neuem ab.

Aufmerksamkeit verdient, wie bei allen Gasvolummessungen, der Feuchtigkeitsgehalt des Gases. Da man selten sicher sein kann, daß die untersuchten Gase völlig trocken sind, und da man sie zu

¹⁾ Vergl. z. B. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, deutsch von Estreicher, Braunschweig 1905, S. 27.

analytischen Zwecken gewöhnlich ohnehin mit wäßrigen Flüssigkeiten in Berührung bringen muß, empfiehlt es sich meist, sie mit Wasserdampf zu sättigen. Zu dem Zwecke beläßt man das Gas einige Minuten in einem Rohre, dessen Wände mit Wasser benetzt sind, ehe man es in das Meßrohr überführt. Man kann natürlich auch ins Meßrohr selbst einen größeren Wasserüberschuß geben. Dann verschließt man das Rohr mit einem Gummistopfen und befeuchtet es durch Neigen an seiner ganzen Innenfläche. Man hüte sich, wegen der oben erwähnten schädlichen Wirkungen des zwischen Stopfen und Mündungsrand befindlichen capillaren Raumes, die Öffnung aus dem Quecksilber herauszuheben. Bei der Volumablesung, welche selbstverständlich erst erfolgen darf, nachdem das Wasser von den Wandungen möglichst zusammengelaufen ist, muß die Höhe der Wassersäule über dem Quecksilber berücksichtigt werden. Entweder hält man das Rohr so, daß für je 13.5 mm Wassersäule der innere Quecksilbermeniscus um 1 mm tiefer steht als der äußere Quecksilberspiegel, oder aber — und das ist genauer — man liest bei gleicher Quecksilberhöhe ab und subtrahiert bei der Berechnung $\frac{1}{13.5}$ der Wassersäule vom beobachteten Barometerstand.

Kommt es darauf an, ein feuchtes Gas von Wasserdampf zu befreien, so geschieht es durch Überführen in ein mit konzentrierter Schwefelsäure benetztes Gefäß. Statt dessen kann man auch ein Stückchen Ätzkali in den Gasraum einführen und mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde darin lassen. Man verwendet dazu am besten eine kleine Stange geschmolzenes Kaliumhydroxyd des Handels, die man zuvor so lange der Luft aussetzt, bis ihre Oberfläche etwas Wasser angezogen hat. Diese Vorsichtsmaßregel verhütet mit Sicherheit, daß etwa Luft vom Kali an das Gas abgegeben würde. Zur Einführung des Ätzkalis dient ein dünner blanker Eisendraht, der heiß in das eine Ende des Stängelchens gesteckt wird und beim Erkalten darin festhaftet. Den Draht nur um das Kali herumzuwickeln, wäre wegen der dabei entstehenden Capillarräume verkehrt.

Hier sind noch einige Worte über Fehler zu sagen, welche bei der Ablesung durch den Meniscus des Quecksilbers oder Wassers entstehen können. Alle Meßgefäße sollen natürlich so weit sein, daß die Capillarität keine Störungen verursacht. Für sehr genaue Ablesungen, zumal wenn kleine Gasmengen zu messen sind, müssen die Meßröhren nachgeeicht werden. Ihre Teilung ist ja in der Regel so angebracht, daß sie den Staud des Meniscus eines bestimmten Quecksilbervolums bei aufrechtstehendem Rohre, d. h. wenn sich die Öffnung oben befindet, anzeigt. Man braucht sie aber regelmäßig in umgekehrter

Stellung. An den Ablesungen ist also, sobald größere Genauigkeit erforderlich ist, eine Korrektion anzubringen, deren Betrag empirisch oder auch rechnerisch zu ermitteln ist. Empirisch, indem man soweit Quecksilber in das zu prüfende Rohr füllt, daß der Meniscus gerade mit einem Teilstrich abschließt, und es dann mit etwas Sublimatlösung überschichtet; der Meniscus plattet sich dadurch ab, und seine Stellung zeigt, bei welchem Teilstrich, bezw. Bruchteilen eines solchen das vorher abgelesene Volum wirklich endet. Rechnerisch, indem man die bei Röhren mittlerer Weite ziemlich zutreffende Annahme macht, daß das Volum der den Meniscus bildenden Flüssigkeitsmenge, d. h. der zwischen der Ebene der Berührungsfäche des Glases mit dem Quecksilber bezw. Wasser und der parallel zu dieser an den Meniscus gelegten Tangentialebene befindlichen Flüssigkeit etwa zwei Drittel vom Gesamtvolum des zwischen den beiden genannten Ebenen und der Rohrwand liegenden Zylinders ausmacht.

Die Anwendung flüssiger und fester Reagenzien. Die analytische Untersuchung der Gase erfolgt in der Quecksilberwanne wie auch sonst meist durch aufeinanderfolgende Anwendung geeigneter flüssiger oder fester Reagenzien, welche gewisse Bestandteile absorbieren. Fast alle Flüssigkeiten, die für gasanalytische Zwecke vorgeschlagen worden sind, können Verwendung finden. Aus ihrer großen Zahl seien nur wenige beispielsweise genannt: Wasser (SiF_4 , NH_3 , HCl), verdünnte Schwefelsäure (NH_3), Kalilauge (CO_2 , H_2S), alkoholische Kalilauge (CS_2), Natriumhydrosulfidlösung (O), Kupfersulfatlösung (PH_3), ammoniakalische Cuprochloridlösung (CO), rauchende Schwefelsäure (C_2H_4). Auch gasförmige Reagenzien sind gelegentlich von Nutzen, z. B. bei der Absorption von NO durch Alkalilösung unter Zugabe von Sauerstoff. Von der Benutzung ausgeschlossen sind natürlich diejenigen Stoffe, welche Quecksilber angreifen, wie etwa Brom. Ihre Anwendung muß mit Wasser als Absperrmittel erfolgen.

Man führt das flüssige Absorptionsmittel am zweckmäßigsten mittels Pipetten in das Gasgefäß ein. Die Operation wird erleichtert, wenn man Pipetten mit umgebogenem Rohrende benutzt (s. Fig. 10), die man sich ohne Schwierigkeit selbst herstellt. Das Rohr der kleinen Pipette ist so eng ausgezogen, daß man mit ihrer Hilfe ein Reagens auch tropfenweise zugeben kann. Man verwende stets eine möglichst geringe Menge des Absorptionsmittels, um die Fehler zu verkleinern, welche durch die Löslichkeit der Luft und anderer Gase in Wasser, wie wäßrigen Lösungen bedingt sind. Wünscht man ein bestimmtes Quantum einer Flüssigkeit auf ein Gas wirken zu lassen, so füllt man ein Proberöhrchen von der richtigen Größe mit dem Reagens bis zum Rande und bringt es ver-



Fig. 10.

geschlossen und mit der Mündung nach unten ins Quecksilber der Wanne. Wenn nötig, korrigiert man zuvor das Volum des Röhrchens durch Eingießen von Quecksilber.

Nachdem man die absorbierende Flüssigkeit zum Gase hat aufsteigen lassen, verschließt man die Gefäßmündung durch einen fehlerfreien befeuchteten Gummistopfen und bringt Gas und Reagens durch Neigen des Gefäßes in innige Berührung, wobei man aus den früher erörterten Gründen darauf achtet, daß Mündung und Stopfen nicht aus dem Quecksilber herauskommen. Zeigt wiederholte Beobachtung, daß die Absorption beendet ist, so liest man das Volum ab oder füllt das Gas in das Meßrohr über. Natürlich ist die Höhe der Säule, die Dichte und Tension der absorbierenden Flüssigkeit bei der Berechnung zu berücksichtigen. Da man die letzten Daten häufig nicht genau kennen wird, empfiehlt es sich, das Absorptionsmittel zu entfernen, durch reines Wasser zu ersetzen und dann erst die Ablesung vorzunehmen.

Das hierfür notwendige Verfahren ist auch zu benutzen, wenn verschiedene flüssige Reagenzien nach einander Verwendung finden. Man braucht dabei den in Figur 11 dargestellten kleinen Apparat.

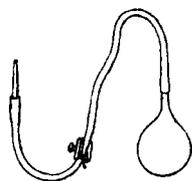


Fig. 11.

An einem Rundkölbchen von 100—500 ccm Inhalt sitzt ein mit einer Klemmschraube verschließbarer Capillarschlauch von 50 cm Länge, der an seinem freien Ende ein etwa 5 cm langes, zu einer sehr feinen langen Spitze ausgezogenes Glasrohr trägt. Man evakuiert den Kolben an der Wasserstrahlpumpe, drückt den Schlauch mit der rechten Hand dicht am Glasrohr zu, öffnet die Klemmschraube mit der linken Hand, führt die Glasspitze in das Quecksilber der Wanne ein und läßt durch kurzes Lüften des Schlauches etwas Quecksilber in das Rohr treten. Nun schiebt man die Spitze in das mit der linken Hand gefaßte Rohr, welches Gas und Absorptionsmittel enthält, soweit hinein, daß sie sich über dem Quecksilber in dem zu entfernenden Reagens befindet. Letzteres wird beim Freigeben des Schlauchverschlusses langsam in das Kölbchen gesaugt, und man kann es bei einiger Vorsicht durch allmähliches Nachgehen mit dem Saugröhrchen so einrichten, daß nur wenige Tropfen zurückbleiben, ohne daß Gas mitgerissen würde. Der Schlauch wird jetzt erst mit den Fingern, dann mit der Klemmschraube verschlossen und entfernt; das Kölbchen kann bei anderen Versuchen weiter verwendet werden, bis es fast ganz mit Quecksilber und wäßriger Flüssigkeit gefüllt ist; dann wird es entleert und neu evakuiert. Das Gas im Rohr wäscht man mit einigen Kubikzentimetern reinem Wasser,

saugt dieses wieder in der geschilderten Weise ab und wiederholt das Auswaschen, falls es nötig erscheint, ehe man die Volumablesung vornimmt oder das neue Reagens anwendet.

Obleich es auch ohne besondere Geschicklichkeit zu vermeiden ist, daß beim Auswaschen versehentlich Gas mit abgesaugt wird, bestimme man der Sicherheit halber doch des letzteren Volum vorher und nachher, um einem etwaigen Verluste Rechnung tragen zu können.

Dieselbe Absaugmethode ist am Platze, wenn ein in Berührung mit Wasser befindliches Gas getrocknet werden soll. Man beseitigt mit ihrer Hilfe die Hauptmenge des Wassers und entfernt die letzten Reste durch Schwefelsäure oder festes Ätzkali, wie es oben beschrieben wurde.

Beim Auswaschen kommt das Gas mit größeren Quantitäten Wasser in Berührung; es ist daher von Wichtigkeit, ein ganz luftfreies Wasser zu verwenden. Man stellt es mit Hilfe des in Figur 12 abgebildeten Apparates her. Den Kolben von etwa 1 l Inhalt füllt man fast ganz mit Wasser, erhitzt es zum Sieden und läßt den Dampf durch das angeschmolzene¹⁾ lange Entbindungsrohr in die Luft entweichen. Sobald etwa ein Fünftel des Wassers fortgekocht ist, bringt man das Rohrende unter Quecksilber und schiebt eine mit Quecksilber gefüllte

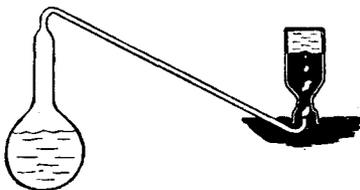


Fig. 12.

Vorlage, am zweckmäßigsten eine Gasvorratsflasche (Fig. 8), darüber. In ihr sammelt sich nun völlig luftfreies Wasser an. Geschieht die Kondensation in der großen Quecksilbermasse der Wanne, so ist eine besondere Kühlung entbehrlich. Das reine Wasser hebt man in den Vorratsflaschen mit genau den gleichen Vorsichtsmaßregeln auf wie die Gase, füllt es nur unter Quecksilber um usw. An die Atmosphäre gebracht, löst es sofort beträchtliche Mengen Luft auf²⁾.

Für sehr exakte Analysen sind auch die Reagenzienlösungen möglichst von Luft zu befreien. Man kocht sie in einem fast ganz damit gefüllten Gefäß aus, welches mit einem in Quecksilber tauchenden Ableitungsrohr versehen ist. Das erkaltete, nun teilweise mit Quecksilber gefüllte Siedegefäß wird unter Quecksilber in der Wanne geöffnet und in Vorratsflaschen entleert.

Verwendet man bei den analytischen Operationen ausschließlich luftfreie Lösungen und Wasser, so gewähr-

¹⁾ Kautschukverbindungen sind schädlich, weil sie an den Wasserdampf Schwefel abgeben.

²⁾ Vergl. hierzu Stock und Nielsen, diese Berichte **39**, 3392 [1906].

leistet das Arbeiten mit der Quecksilberwanne eine Genauigkeit, wie sie keine andere gasanalytische Methode ermöglicht. Von größtem Werte ist dieser Vorzug bei der Untersuchung hochprozentiger Gase, bei denen nach der Absorption nur sehr kleine Gasreste übrigbleiben.

Die Zahl fester Absorptionsmittel, welche für die Gasanalyse in Betracht kommen, ist eine recht beschränkte. Pulverförmige und poröse Substanzen¹⁾ sind wegen der in ihnen enthaltenen Luft meist nicht zu gebrauchen. Will man einmal ein festes Reagens, wie etwa Phosphor, Ätzkali, Zinkchlorid, benutzen, so nehme man es in kompakter, d. h. zuvor geschmolzener Form. Wegen der kleinen Oberfläche wird es allerdings längere Zeit mit dem Gase in Berührung bleiben müssen. Im übrigen kann hier auf das früher über das Trocknen der Gase mit festem Kaliumhydroxyd Gesagte verwiesen werden.

Das Erhitzen der Gase. Die Eigenschaft vieler Gase, beim Erhitzen für sich (z. B. SbH_3) oder in Gegenwart gewisser Stoffe (z. B. PH_3) quantitativ zu zerfallen, kann bei der Analyse oft mit Vorteil benutzt werden. Man nimmt die Erwärmung in einem Rohre aus gewöhnlichem, Jenaer oder Quarz-Glas vor, welches zweckmäßigerweise in einem stumpfen Winkel gebogen ist (Fig. 13). Um die Hitze der Brennerflamme gleichmäßig zu verteilen, schiebt man über das horizontale Rohrnde ein Stück eisernes Gasrohr oder umwickelt es mit Kupferdrahtnetz. Bestimmte Temperaturen bis zu 600° lassen sich leicht in einem mit einer axialen Bohrung und einem Loche für das Thermometer versehenen Aluminiumblock erzielen, der durch einen Bunsen-Brenner geheizt wird. Man wähle das zu erhitzende Gasvolum wegen der durch die Wärme, eventuell auch durch den Zerfall bedingten Ausdehnung nicht zu groß. Durch Unterbrechung und Wiederaufnahme des Erwärmens ist dafür zu sorgen, daß alle Teile des Gases der hohen Temperatur ausgesetzt werden. Die Konstanz des Volums dient dabei als Kriterium. Selbstverständlich hat die definitive Volummessung erst nach Umfüllen in ein Meßrohr zu erfolgen. Letzteres selbst darf nicht erhitzt werden.

Will man ein Gas in Berührung fester Substanzen, wie Kalium, Natrium, Schwefel, erwärmen, so benutze man ein Winkelrohr, in dessen horizontalen Teil man etwas von dem betreffenden Stoffe bringt. Entweder läßt man ihn vor dem Einführen des Gases im quecksilberge-

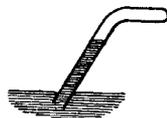


Fig. 13.

¹⁾ Durch Anfeuchten läßt sich die Porosität gelegentlich beseitigen; befeuchtete Reagenspapierstückchen kann man z. B. unbedenklich in den Gasraum einführen.

füllten Rohre aufsteigen und sorgt beim Zutreten des Gases durch Neigen und Drehen des Rohres dafür, daß er an die gewünschte Stelle kommt; oder aber man schiebt ihn nachträglich mit einem am Ende zu einem kleinen Stempel gebogenen Platindraht hinein. Alkalimetallstückchen können übrigens ohne Gefahr einer Reaktion mit dem Quecksilber zusammengebracht werden, wenn man sie nur nach dem Abschneiden kurze Zeit der Luft aussetzt und so mit einer Oxydhaut schützt.

Das Durchfunken der Gase. Ein äußerst wertvolles analytisches Hilfsmittel ist die Einwirkung des elektrischen Induktionsfunken auf Gase. Er kann einmal ähnliche Zersetzungen hervorrufen wie die bloße Erhitzung; weiter vermag er Explosionen einzuleiten, wie sie z. B. bei der Bestimmung des Wasserstoffes und seiner Verbindungen üblich sind; und endlich ermöglicht er die spektroskopische Untersuchung des Gases, in welchem er überspringt.

Als Elektroden dienen gebogene starkwandige Glasrohre (s. Fig. 14) von 3 mm lichter Weite, in deren einem geschlossenen Ende ein Platindraht eingeschmolzen ist. Das Rohr wird im übrigen vollständig mit Quecksilber gefüllt, das, am offenen Ende durch einen hineingesteckten Draht mit dem Induktionsapparat verbunden, die Stromleitung über-



Fig. 14.

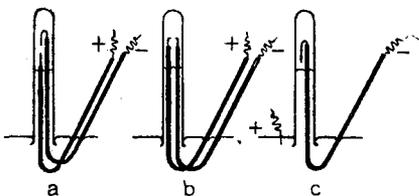


Fig. 15.

nimmt und gleichzeitig Platindraht und Einschmelzstelle kühlt. Die Elektroden werden von unten in das mit dem zu durchfunkenden Gase gefüllte Rohr so eingeführt, daß keine metallische Verbindung mit dem Quecksilber der Wanne stattfindet. Einige Anordnungen sind in Figur 15, *a*, *b*, *c* dargestellt. Bei *a* und *b* sind zwei Röhrenelektroden verwendet, deren Stellung zu einander durch einen Kork fixiert wird; *a* erlaubt die Funkenlänge leicht zu verändern. Bei *c* wird eine Elektrode durch das Quecksilber der Wanne selbst gebildet, welches daher mit dem einen Pole des Induktionsapparates zu verbinden ist. Diese einfachste Methode genügt, wenn nur ein einzelner Funke eine Explosion veranlassen soll. Bei längerem Gebrauch der Funken hat sie den Nachteil, daß Volumänderung des Gases auch die Funken-

länge beeinflußt. Dieser Übelstand wird bei der in Figur 16 abgebildeten Elektrode vermieden, welche ebenfalls das Wannenecksilber zur Stromzuführung benutzt. Hier ist noch ein zweiter Platindraht mit kleinen Warzen aus Einschmelzglas außen an der gebogenen Röhre befestigt.



Fig. 16.

Um schwer zersetzbar Gase quantitativ durch den Funken zu zerlegen, muß man ihn stundenlang darauf wirken lassen. Konstantwerden des Gasvolums zeigt das Ende des Zerfalles an; häufig läßt es sich auch an der Farbenänderung des Funkens, zumal bei spektroskopischer Beobachtung, erkennen.

Bei der Ausführung einer Explosion fülle man das Rohr nur zu einem Viertel mit dem Gase, ziehe es möglichst aus der Wanne heraus und befestige es sicher an einem besonders schweren Stative, damit es nicht durch den nach oben gerichteten Stoß der Explosion aus dem Quecksilber gehoben wird. Es empfiehlt sich, dem oberen Rohrende durch einen von einer Klammer gehaltenen Kork oder Gummistopfen ein festes Widerlager zu geben. Die Explosion vollzieht sich übrigens so ruhig und gefahrlos, wie in irgend einem anderen Spezialapparate.

Das Reinhalten des Quecksilbers. Die schlimmsten Feinde des Quecksilbers sind Fett und die Metalle, welche sich leicht im Quecksilber auflösen, wie Blei, Zinn, Zink. Vor ihnen schütze man es sorgfältig. Auch gewisse Gase greifen das flüssige Metall an. Dazu zählen die Halogene, die Chloroxyde, Ozon, Jodwasserstoff, Stickoxyde, Selenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, der freilich nur langsam einwirkt.

Selbstverständlich darf das Quecksilber nicht mit Lösungen von Salzen edlerer Metalle in Berührung gebracht werden, die es metallisch abscheiden und lösen kann.

Im übrigen braucht man aber nicht ängstlich zu sein, wenn sich der Spiegel der Quecksilberwanne einmal trübt. Flüssige Verunreinigungen entfernt man mit Wasser und Filtrierpapier. Feste oder gelöste sammeln sich — das Quecksilber erfährt ähnlich dem Wasser an der Luft eine Art Selbstreinigung — als dünner Überzug an der Oberfläche an. Man beseitigt sie auf höchst einfache Weise mit Hilfe eines 1.5–2 cm dicken Glasstabes oder an beiden Enden verschlossenen Glasrohres von der Länge der Quecksilberfläche. Man taucht dieses einfache Instrument, welches stets zur Hand sein muß, auf einer Seite der Wanne soweit in das Quecksilber ein, daß es der ganzen Länge nach nur wenig heraussteht, und bewegt es in dieser Stellung über die Quecksilberfläche hin bis zur anderen Längsseite der Wanne. Aller Schmutz schiebt sich dabei wie eine dünne Haut in Falten

zusammen, wird durch langsames Drehen des Rohres oder Stabes, an welchem er haftet, aufgenommen und aus der Wanne entfernt. Man streicht ihn, da er viel Quecksilber enthält, am besten über der Rinne des Wannentisches ab.

Dieses, wie alles beim Experimentieren in der Wanne beschmutzte Quecksilber wird gesammelt und, wenn seine Menge hinreichend angewachsen ist, je nach der Art seiner Verunreinigung durch Filtrieren, Behandeln mit Salpetersäure oder Destillieren gereinigt. Eine einfache Vorrichtung zur Regenerierung des Quecksilbers, die Berthelot angegeben und »fontaine à mercure« getauft hat, besteht (s. Fig. 17) aus einer 2 l-Flasche, die am Boden einen Tubus mit Hahn, im Halse einen zur feinen Spitze ausgezogenen Trichter trägt. Durch letzteren gießt man das unreine Quecksilber in die Flasche und überschichtet es mit konzentrierter Schwefelsäure. Es reinigt sich so in kurzer Zeit und kann sauber und trocken abgezapft werden.



Fig. 17.

Hoffentlich überzeugt die genaue Beschreibung den einen oder anderen der Fachgenossen von der Brauchbarkeit der Quecksilberwanne. Es liegt auf der Hand, daß sie nicht berufen ist, Spezialapparate zu ersetzen, wo es, wie in der Technik oft, gilt, jahrein jahraus ein Gemisch derselben Gase zu analysieren. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen aber mit ihren wechselnden Anforderungen ist sie in Anbetracht ihrer steten Bereitschaft, großen Einfachheit, mannigfaltigen Verwendung und wegen der Genauigkeit der mit ihr zu erzielenden Resultate ein ausgezeichnetes Hilfsmittel. Der Entschluß, sie anzuschaffen, wird nur dadurch erschwert, daß sie für etwa tausend Mark Quecksilber erfordert. Das Metall geht ja aber nicht verloren und behält seinen Wert dauernd.

600. Friedrich Stolz: Über Diazoantipyridin-dimethylamin.

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

Im D. R. P. 203753 ist von der »Société chimique de l'Avanchet«, Vernier bei Genf, ein Verfahren zur Darstellung von Dimethylamino-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon beschrieben, welches darauf beruht, daß man Nitrosodimethylamin allein oder in Gegenwart von Kupferpulver auf 4-Amidoantipyridin einwirken läßt. Die Erfinderin nimmt an, daß das Nitrosamin mit dem Amidoantipyridin zunächst unter