

Über einen automatisch wirkenden Apparat, mittels dessen man ein Gasgemisch rasch und sehr vollständig von Stickstoff befreien kann.

Von Privatdozent Dr. F. HENRICH.

(Eingeg. d. 5.9. 1904.)

Bei der Untersuchung von Gasen einiger Wiesbadener Thermalquellen war ich vor die Aufgabe gestellt, den sogenannten „unabsorbierbaren Teil“ der Gase rasch und vollständig vom Stickstoff zu befreien. Da mich die vorhandenen Apparate nicht befriedigten, so habe ich einen neuen konstruiert, der sich gut bewährte, und den ich im folgenden beschreibe.

nach Bedürfnis wählen. Für meine Zwecke genügte es, ihnen ein Volumen von 100 ccm zu geben. Während die Behälter oben in ein rechtwinklig gebogenes Kapillarrohr von 1,5 mm innerer Weite endigen, sind sie unten zu einem Tubus verjüngt. In A_1 ist der Tubus durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den die Ableitung des Quecksilbers in das Reservoir B_1 erfolgen kann, das etwa 150 ccm faßt. Der Gummistopfen wird hier sowohl, als auch bei A_2 durch Bindfaden an den Wulst der Tuben befestigt und so vor dem Herausgedrücktwerden gesichert.

Den Tubus A_2 verschließt ein doppelt durchbohrter Gummistopfen. Die eine Durchbohrung steht mit dem Glasrohr a in Verbindung, das

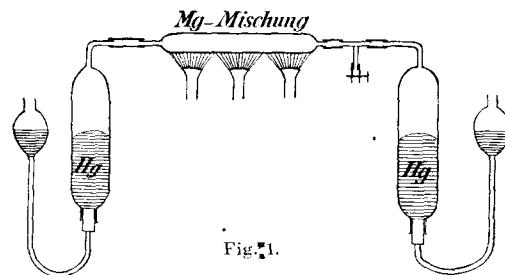


Fig. 1.

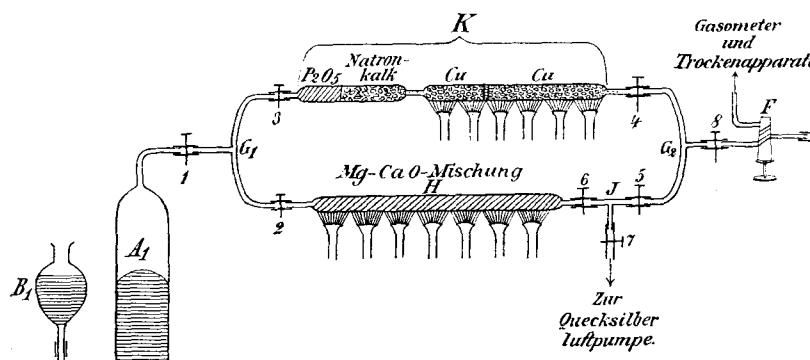


Fig. 2.

Die Absorption des Stickstoffs wird offenbar dann am vollständigsten erfolgen, wenn man das Gasgemisch fortwährend über die Magnesiumkalkmischung hinüber- und herüberbewegt. Daher benutzte ich zuerst einen Apparat der folgender Art (s. Fig. 1), in dem sich das scharf getrocknete Gas über Quecksilber befindet. Durch abwechselndes Heben und Senken einer der Birnen wird das oben angedeutete Ziel erreicht. Da aber das fortwährende Bewegen des Quecksilbergefäßes mit der Zeit eine bedeutende physische Anstrengung erfordert, so habe ich den Apparat so umgestaltet, daß das Hinüber- und Herüberbefördern des Gases automatisch geschieht und je nach Bedürfnis rasch oder langsam erfolgen kann. Zugleich wurde eine Anordnung getroffen, durch die man leicht Gas nachfüllen kann.

In Fig. 2 sind A_1 und A_2 Behälter zur Aufnahme des Gases. Man kann ihre Größe

die in der Figur angegebene Form und Lage hat. Es ist mittels eines Schlauches an das Reservoir B_2 befestigt, in das man während des Versuchs Quecksilber aus dem geräumigen Hahntrichter, je nach Bedürfnis, mehr oder weniger rasch tropfen läßt. — Die zweite Durchbohrung des Gummistopfens an A_2 steht mit der Hebevorrichtung D in Verbindung. Diese setzt sich aus einem weiteren Glasrohr von ca. 7 mm lichter Weite zusammen, das unten zum Anschluß an den Gummischlauch entsprechend verjüngt ist. Kurz vor dem oberen Ende biegt das Rohr d ab. Oben ist D durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein Heber E von 2 mm lichter Weite geht. Die Umbiegung des Hebers steht in etwa drei Viertel Höhe des Gefäßes A_2 . Der Heberarm, welcher in das Glasrohr D eintaucht, darf nicht länger sein als zwei Drittel der Länge des Behälters A_2 und ist unten schief abgeschnitten.

An den äußeren Schenkel des Heberrohrs ist mittels eines kurzen Gummischlauches ein Gläserchen von 2 mm lichter Weite eingesetzt, das in den engeren Schenkel des Gefäßes U mündet, in das das Quecksilber abfließt. Der kurze Verbindungsschlauch wird mit einem Quetschhahn (9) versehen. Aus dem Gefäß U kann man in der aus der Figur 2 ersichtlichen Weise das Quecksilber durch eine Wasserluftpumpe wieder nach C befördern. An den kapillaren oberen Teil von A₂ schließt man durch guten, dickwandigen, kapillaren Gummischlauch den Dreieghahn F an, der am besten mit Quecksilberdichtung versehen ist. Der gebogene Arm desselben steht durch Trockenapparate mit dem Gasometer in Verbindung, der die von N zu befreende Gasmischung enthält. An den geraden Schenkel des Dreieghahns setzt sich das U-Rohr G₂ an, das aus dickwandigem Kapillarrohr von 1,5 mm lichter Weite besteht. Die kürzeste Entfernung der zwei äußersten Schenken beträgt ca. 20 cm. Ein genau gleiches U-Rohr G₁ ist mit A₁ verbunden. Natürlich liegen die U-Rohre in Wirklichkeit nicht, wie in Fig. 2 angegeben, in der Ebene des Papiers, sondern senkrecht zu derselben.

Auf diese Weise ist die Verbindung von A₁ nach A₂ doppelt verzweigt. In den einen Zweig schaltet man das Rohr H ein, das mit einer Magnesiumkalkmischung, am besten mit Hempelescher Mischung¹⁾, beschickt ist. Dies Absorptionsrohr ist durch das kleine, kapillare T-Rohr J an G₂ angeschlossen und ebenfalls durch ein gleiches T-Rohr oder mittels einfachen dickwandigen Gummischlauchs mit G₁ verbunden. Diese T-Röhren dienen zum Entfernen des Gases und der Luft aus verbrauchten oder neu einzusetzenden Absorptionsröhren.

Die zweite Leitung von A₁ nach A₂ wird durch die Doppelröhre K hergestellt, die einerseits mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer, andererseits mit Natronkalk und Phosphorsäure-anhydrid beschickt ist.

An den Stellen, wo die Zahlen 1—9 stehen, sind Schraubenquetschhähne angebracht.

Füllung des Apparates: Man füllt zunächst A₁ und A₂ bis zum Ansatz der Kapillaren mit Quecksilber, indem man alle Schraubenklemmen öffnet bis auf 9 und die Reservoirs B₁ und B₂ entsprechend hebt. Dann verbindet man durch den Dreieghahn A₂ mit dem Gasometer und öffnet 9. Indem das Quecksilber nach U abläuft, füllt sich A₂ mit Gas, das sehr gut durch konz. Schwefelsäure, Natronkalk und Phosphorsäure-anhydrid getrocknet wurden²⁾. Nun läßt man Quecksilber aus C in B₂ tropfen, schaltet den Dreieghahn um, schließt 2, 6, 5 und 7 während 8, 4, 3, 1 geöffnet bleiben. Entsprechend der Geschwindigkeit, mit der das Quecksilber aus C in B₂ fließt, bewegt sich das

Gas durch K nach A₁. Wenn A₂ etwa halb mit Quecksilber gefüllt ist, schließt man 9 und läßt das Quecksilber so lange weiter in A₂ tropfen, bis es an der Kapillaren angelangt ist. Dann unterbricht man den Quecksilberzufluß aus C, schließt 3, öffnet 2, 6, 7 und leitet das Gas durch Heben von B₁ aus A₁ durch H und J in die Luft.

Ist A₁ bis zur Kapillaren mit Quecksilber gefüllt, so schließt man 2 und 6 und wiederholt den Füllungsprozeß mehrmals, bis die Luft aus K und H verdrängt ist.

Hat man nur wenig stickstoffhaltige Mischung zur Verfügung, so kann man A₁ bis 1, A₂ bis zum Dreieghahn mit Quecksilber füllen und die Röhren G₁, G₂, K, H und J durch 7 mittels der Quecksilberpumpe evakuieren. Dann füllt man A₂ mittels des Dreieghahns mit Gas und läßt es in den evakuierten Raum einströmen, wobei man für einen steten Überschuß von Quecksilber in B₂ zu sorgen hat.

Bedienung des Apparates: Vor dem man die Hempelesche Mischung erhitzt, füllt man A₁ und A₂ nicht weiter als bis zur Hälfte mit Gasmischung. Beim Beginn der Absorption schließt man 3 und 7, öffnet 1, 2, 6, 5, 4, 8 und läßt aus C zunächst mäßig rasch Quecksilber in B₂ einfließen. Dann bewegt sich das Gas von A₂ durch H nach A₁, bis die Hebervorrichtung in Tätigkeit tritt. Nun fließt das Gas rasch von A₁ nach A₂, wodurch eine gute Durchmischung bewirkt wird. In A₂ angelangt, wird es durch das aus C, je nach Bedürfnis mehr oder weniger rasch zutropfende Quecksilber wieder nach A₁ befördert, nimmt, wenn der Heber in Tätigkeit tritt, seinen Weg nach A₂ zurück und wird auf diese Weise automatisch hinüber- und herüberbewegt. — Man beachte, daß der Heber E sich immer vollständig entleert, und befördere dies entweder durch Einblasen in d oder dadurch, daß man kurze Zeit auf b drückt, wenn das Quecksilber am inneren Ende des Heberrohres angelangt ist.

Kommt die Absorptionsmischung ins Glühen, so wird der Stickstoff zuweilen so stürmisch absorbiert, daß es bei unvorsichtig geleiteter Operation nötig ist, die Quetschhähne 1 und 8 für kurze Zeit zu schließen, damit kein Quecksilber in die Röhren G₁ und G₂ gelangt.

Ist die Absorption im Gange, so beschränkt sich die Bedienung des Apparates im wesentlichen auf die Umlegung des Dreieghahnes. War derselbe mit A₁ verbunden, und ist es nötig, frisches Gas einzulassen, so dreht man ihn in dem Moment, wo das Quecksilber durch E abzufließen beginnt, so, daß er mit dem Gasometer kommuniziert. In kurzer Zeit ist dann A₂ gefüllt. Nun bringt man den Dreieghahn wieder in seine ursprüngliche Lage und läßt aus C Quecksilber zutropfen. Nach Beginn der Absorption kann man A₂ jedesmal frisch füllen, wenn das Quecksilber durch E abzufließen beginnt. Bemerkt man, daß die Absorption trüger wird, so schließt man 2, wenn alles Gas in A₂ ist, öffnet 3 und treibt alles Gas durch K nach A₁. Dies wird dadurch ermöglicht, daß man bei 9 schließt

¹⁾ Vgl. Hempele, Gasanalytische Methoden²⁾, 3. Aufl., S. 150 u. Z. anorg. Chem. 21, 19.

²⁾ Will man A₂ nur teilweise füllen, so drücke man an dem betreffenden Punkte so lange auf den Schlauch b, bis das Quecksilber aus D ausgelaufen ist.

und Quecksilber zutropfen läßt, bis es an die Kapillare von A_2 gelangt. Nun schließt man 3 und öffnet 2 und 9, wodurch das Quecksilber, aus A_2 in U abfließend, das Gas über H nach A_2 zurückbefördert. Durch erneutes Schließen von 2 und 9, sowie Öffnen von 3, treibt man das Gas wieder nach A_1 und läßt es dann über H zurück nach A_2 fließen. Diesen Kreisprozeß wiederholt man 5—6 mal. Dann ist das Gasvolumen meist wieder so zusammengegangen, daß Nachfüllungen aus dem Gasometer notwendig werden.

Ist die Mischung in H verbraucht und noch nicht genug stickstofffreies Gas vorhanden, so schließt man 2, 6 und 5, nimmt H heraus und verdrängt das darin enthaltene Gas durch einen trockenen Kohlensäurestrom in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer³⁾. Dann setzt man ein neues Rohr mit Magnesiumkalkmischung ein, das man vorher mit dem stickstoffhaltigen Gase gefüllt hat. Man läßt zunächst 2 und 5 geschlossen, öffnet 6 und evakuiert durch 7 mittels der Quecksilberluftpumpe. Dann schließt man 7, läßt durch 2 Gas ein und setzt den Prozeß fort.

Hat man so viel Unabsorbierbares, als man gebraucht, so läßt man dies noch zehn- bis zwanzigmal den Kreisprozeß durchmachen, der oben beschrieben ist, indem man abwechselnd die Klemmschrauben 2 und 3 öffnet und schließt. Dabei muß man, um das Gas immer vollständig aus A_2 zu vertreiben, 9 stets schließen und erst wieder öffnen, wenn A_2 bis zur Kapillaren mit Quecksilber gefüllt, 3 geschlossen und 2 geöffnet ist. Um das Gas aus A_1 vollständig zu verdrängen, hebt man einfach B_1 . Es ist zweckmäßig, das Unabsorbierbare zuletzt recht langsam durch K streichen zu lassen, indem man das Quecksilber aus C entsprechend in B_2 eintröpfen läßt.

Am sichersten arbeitet man natürlich mit Quecksilberverschlüssen. In diesem Falle kann man die betreffenden Röhren des Apparates so gestalten, wie es Hempel in seinen „Gasanalytischen Methoden“ S. 153 angibt. Indessen habe ich auch bei Verbindungen mit gutem, dickwandigem Gummischlauch, der mit Ligaturen versehen war, durchaus einwandsfreie Resultate erhalten.

Hat man nicht soviel Gas, um den in H und K befindlichen Rest entbehren zu können, so kann man diese beiden Röhren mittels einer Töplerschen Pumpe auspumpen und das Gas nach A_1 befördern⁴⁾.

Zuletzt wird das Gas in A_1 gesammelt und von da in Plückersche Röhren gefüllt oder nach Bedarf verwendet.

Der Apparat ist leicht zu bedienen, funktioniert bei sorgfältiger Bedienung ausgezeichnet und gestattet es, den Stickstoff sehr rasch und vollständig aus einem Gasgemisch zu entfernen. Die Hauptteile lieferte die Firma C. Desaga in Heidelberg.

³⁾ Daraus wird es wieder in den Gasometer gefüllt.

⁴⁾ Vgl. Hempel, „Gasanalyt. Methoden“ 3. Aufl., S. 362.

Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen.

Von Privatdozent Dr. F. HENRICH.

(Eingeg. d. 15.10. 1904.)

Wie schon früher¹⁾ kurz mitgeteilt wurde, habe ich bereits im April d. J. festgestellt, daß die heiße Quelle des Badehauses Adler-Krone²⁾ zu Wiesbaden radioaktiv ist. Inzwischen sind die Untersuchungen ergänzt und auf die wichtigsten Thermalquellen Wiesbadens ausgedehnt worden. Im folgenden seien einige Resultate kurz mitgeteilt, eine ausführliche Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen.

Der Nachweis der Radioaktivität wurde sowohl auf photographischem als auch auf elektrometrischem Wege erbracht. Im ersten Falle leitete ich das getrocknete Gas in einen Exsikkator aus rotem Glase, der vorher mit einigen photographischen Platten wurde. Noch im Dunkelzimmer wurde er mit zwei lichtundurchlässigen Tüchern verhüllt und an der Quelle in eine verschlossene Kiste gestellt. Die Gase traten am Boden des Exsikkators aus und verbreiteten sich von da im Raume. Die photographischen Platten lagen mit ihrer Schichtseite nach oben und waren mit entsprechend hergerichteten Metallstücken belegt. Die Metallstücke kamen nicht direkt auf die Schichtseite zu liegen, sondern waren davon durch ein Stückchen Seidenpapier getrennt. Nachdem das Gas 22 Stunden durch den Exsikkator geleitet war, wurden die Platten entwickelt. Sie zeigten überall da eine starke Schwärzung, wo kein Metall lag. So entstand ein deutliches Bild der Metallstücke auf der Platte.

Als ich aber die Gase auf Schwefelwasserstoff prüfte, zeigte es sich, daß sie nicht frei davon sind. Schon R. und H. Fresenius teilten mit, daß das Wasser des Kochbrunnens der Adler- und Schützenhofquelle Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten, die sich aber chemisch nur unvollkommen nachweisen ließen. Bei den Gasen konnte ich den Nachweis mit Sicherheit erbringen. Ich leitete einen starken Strom der Gase verschiedener Quellen durch Lösungen von reinem Bleinitrat und Kupfchlorid. Nach einigen Stunden hatten sich wägbare Mengen von Metallsulfiden abgeschieden, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen Schwefel abschieden,

¹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 575.

²⁾ Dem Besitzer dieses Badehauses, Herrn Ludwig Walther, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen zu vielem Danke verpflichtet.