

Analyse des im Vakuum destillierten Quecksilbers.

Aus denselben Beweggründen wie unter A wurde das gereinigte Quecksilber im Vakuum zu drei Viertel abdestilliert und der Rückstand analysiert.

5,0514 g Quecksilber wurden in 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung wie vorher geschildert behandelt. Bleisulfat ließ sich nicht ausscheiden. Die Probe enthielt kein Blei.

C. Analyse des Ausgangsmaterials.

Gleichzeitig mit den Reinigungsversuchen wurde auch das Quecksilber vor der Verunreinigung mit Blei analysiert und als bleifrei befunden.

5,0397 g Quecksilber wurden in 15 ccm reiner konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung wie vorher behandelt. Bleisulfat ließ sich nicht nachweisen.

II. Zinnamalgam.

Zum Vergleich mit dem Bleiamalgam wurde ein 1%iges Zinnamalgam in derselben Weise wie bei Blei beschrieben hergestellt.

Das Zinnamalgam hatte eine graue, faltige Oberfläche. Aus dem flüssigen Amalgam hatten sich in geringer Menge feste Kristalle ausgeschieden.

A. Reinigung mit HNO_3 .

505 g 1%iges Zinnamalgam wurde wie bei Blei durch eine 1,10 m hohe Säule von verdünnter Salpetersäure ($d_{15} = 1,175$) laufen gelassen. Durch das feste Amalgam verstopfte sich die feine Kapillare oft. Nur durch häufiges Klopfen und Abbrechen der feinen Öffnung konnte das Quecksilber in die Salpetersäure laufen.

Das Durchtröpfeln wurde im ganzen dreimal wiederholt, da zweimaliges Behandeln noch ein Quecksilber lieferte, das an reinen Glasflächen haften blieb. Zurückerhalten 454,0 g Quecksilber.

Die Verluste an Quecksilber sind nach

$$\begin{array}{ll} \text{dem 1. Durchlaufen} & 11,8 \text{ g} = 2,9\% \\ \text{dem 2.} & 24,4 \text{ g} = 4,9\% \\ \text{dem 3.} & 46,0 \text{ g} = 9,2\% \end{array}$$

Angewandt: 500 g Quecksilber

5 g Zinn

505 g Amalgam

Erhalten: 454 g Quecksilber

46 g Verlust an

Quecksilber

5 g Verlust an

Zinn

505 g

Außerdem gingen noch die 5 g Zinn in die Salpetersäure. Trotzdem enthielt auch das zum dritten Male behandelte Quecksilber noch Zinn, wenn es haftete immer noch etwas an glatten, reinen Glasoberflächen. Der Zinngehalt kann aber nur sehr gering sein. Das zeigt folgende Analyse.

Analyse des Quecksilbers:

9,6452 g Quecksilber wurden mit 30 ccm HNO_3 ($d_{15} = 1,4$) übergossen, in der Wärme gelöst und die klare Lösung vorsichtig im Tiegel eingedunstet. Beim Glühen der Salzmasse hinterblieben nur 0,3 mg Asche. Diese entsprechen, als SnO_2 betrachtet, 0,24 mg Sn oder in Prozenten 0,003%. Es geht daraus hervor, daß es schwer ist, mit Salpetersäure ein von Sn völlig freies Quecksilber herzustellen.

Vakuumdestillation:

427,0 g Quecksilber wurden im Vakuum von 20 mm destilliert. Es hinterblieb ein Tropfen von 5,2 g Gewicht. Dieser Tropfen bildete noch etwas „Schweife“ auf reinen Glasoberflächen, war also noch zinnhaltig. Das Destillat — 421,8 g — haftete nicht mehr an Glasoberflächen. Man kann es als zinnfrei ansehen.

B. Reinigung mit Luft.

505 g 1% Amalgam wurden 5 Stunden mit Luft bei 150—160° geblasen. Da das mit konzentriertem HCl und Wasser gewaschene Produkt noch verunreinigt war, wurde ein zweites Mal 5 Stunden mit Luft geblasen. Bei diesem Male wurde zur Abkühlung der entweichenden Hg-Dämpfe eine große Waschflasche mit salzsäurehaltigem Wasser eingeschaltet. Es kondensierte sich fein verteiltes Quecksilber, das zum Teil am Boden lag, zum Teil in dem Wasser durch die Luft herumgewirbelt wurde. Aus dem Schlamm wurde durch Koagulation mit etwas starker Salzsäure nur ein Tropfen Hg von der Größe eines Stecknadelkopfes gewonnen. Zurückerhalten: 493,2 g Quecksilber.

Die Verluste an Quecksilber betragen

$$\begin{array}{lll} \text{nach den ersten 5 Stunden} & 7,6 \text{ g} = 1,5\% \\ \text{" zweiten 5 "} & 2,9 \text{ g} = 0,6\% \\ \text{" dritten 5 "} & 6,8 \text{ g} = 1,4\% \end{array}$$

Angewandt: 500 g Quecksilber

5 g Zinn

505 g Amalgam

Erhalten: 493,2 g Quecksilber

6,8 g Verlust an

Quecksilber

5,0 g Verlust an

Zinn

505,0 g

Der Verlust an Quecksilber schwankt sehr und vermindert sich. Das kommt wohl daher, daß sich ein in Salzsäure schwer lösliches Zinnoxyd bildet und so durch den hinzukommenden Sauerstoff der Verlust an Quecksilber scheinbar wieder geringer wird.

Das Quecksilber war trotz 15 stündigen Behandlens mit Luft immer noch mit Sn verunreinigt.

Es wurde deshalb 12 Stunden lang mit Luft bei 160° geblasen, die vorher durch eine Flasche mit rauchender Salzsäure geleitet war. Nach dem Waschen mit konzentrierter Salzsäure und Wasser wog das Quecksilber 487,6 g. Der Verlust betrug also im ganzen nur 12,5 g = 2,5%.

Quecksilber wird durch Chlorwasserstoff bei 160° nicht angegriffen, wie durch Untersuchung der Waschwässer nachgewiesen wurde.

Das Quecksilber war jetzt rein und haftete nicht mehr an Glasoberflächen. Von einer Analyse wurde daher abgesehen.

Für die Zukunft ist zu empfehlen, bei der Reinigung des Quecksilbers von Zinn, gleich von vornherein die Luft-Salzsäure-Methode anzuwenden, man spart dann an Zeit. [A. 233.]

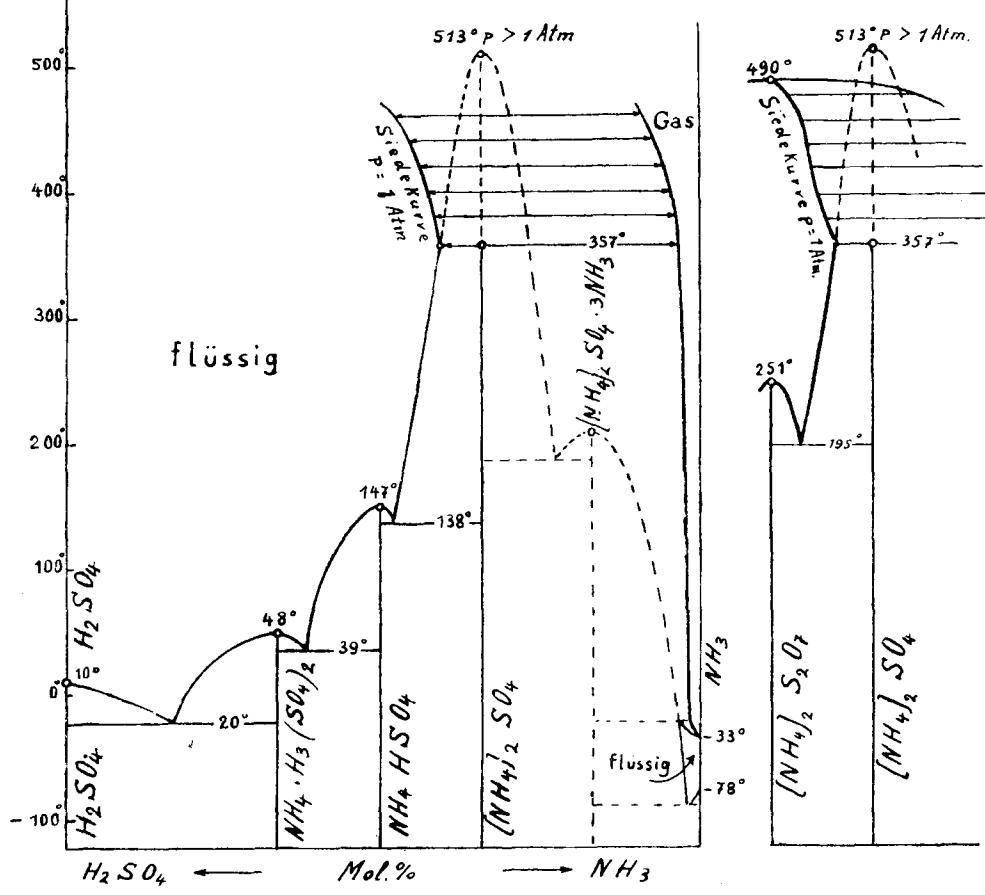
Über das Schmelzen und Sieden von Ammonsulfat (Ergänzung).

Von ERNST JÄNECKE.

(Eingeg. 18/10. 1921.)

Eine Durchsicht der Versuche über das Schmelzen und Sieden von Ammonsulfat, worüber ich im vorigen Jahre bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker berichtete, hat gezeigt, daß das System noch komplizierter ist, als dort angegeben wurde (diese Zeitschr. 33, I, S. 278 [1920]).

Beim Erhitzen von neutralem Ammonsulfat entweicht nicht nur Ammoniak, sondern auch Wasser, und es entsteht schließlich Ammoniumpyrosulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Es handelt sich phasentheoretisch also nicht um ein binäres, sondern um ein ternäres System mit NH_3 , H_2O und SO_4 als unabhängige Bestandteile. Die Figur gibt das



Verhalten der Gemische aus H_2SO_4 und NH_3 , sowie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ wieder. Da beim Erhitzen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zunächst mehr NH_3 als H_2O entweicht, wird das Verhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beim Schmelzen und Sieden nicht einfach durch den rechten Teil der Figur

wiedergegeben, sondern es entsteht auch teilweise NH_4HSO_4 , bis schließlich auch dieses vollständig zu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ wird. Die Figur ist konstruiert unter Mitbenutzung von Versuchen von Kendall und Landon (Journ. Amer. Chem. Soc. 1920, 42, 2135). Diese sind zwar nach einer veralteten Methode angestellt, die z. B. schon vor über 20 Jahren Kurnakow bei seinen Untersuchungen von Alkaliamalgamen benutzte und dabei auch nicht alle Verbindungen fand. Nach dieser Methode werden nur die Ausscheidungstemperaturen von Bodenkörpern aus bestimmten Gemischen verschiedener Zusammensetzung genau bestimmt. Hierdurch ist es zwar möglich, solche Verbindungen genau zu finden, die kongruent schmelzen, also ein Schmelzpunktmaximum besitzen, dagegen können inkongruent schmelzende Verbindungen nur durch Knickpunkte in dieser Erstarrungskurve zum Ausdruck kommen. Deren Zusammensetzung kann dann nur auf andere Art genau gefunden werden. Wie bekannt, ist dieses durch thermische Analyse sehr leicht möglich. Auf Grund ihrer Untersuchungen vermuten Kendall und Landon außer den in der Figur angegebenen kongruent schmelzenden Verbindungen eine inkongruente der Zusammensetzung $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, also eine andere als $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, wie sie D'Ans in wässrigen Lösungen gefunden haben will. Ich habe diese Verbindung in das Diagramm nicht mit aufgenommen. Die Figur ist ferner noch ergänzt durch den bei höherem Druck kongruenten Schmelzpunkt von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Kendall u. Davidson, Journ. of industr. and Eng. Chem. 1920, 307). Die stark ausgezogenen Linien der Figur beziehen sich auf das Verhalten bei Atmosphärendruck. Die von Friedrich gefundene Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ (Zeitschrift f. anorg. Chem. 84, 373) ist ebenfalls eingezeichnet, allerdings an eine vollständig willkürliche Stelle. Die Figur ist ohne weiteres verständlich. Für das Sieden gilt das früher (l. c.) Gesagte. Die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ läßt sich nach Schulze (Ber. 17, 1884, 2705) auch direkt aus SO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ herstellen. Eine nach dessen Angaben bereitete Verbindung zeigte ein wenig andere Schmelz- und Siedetemperaturen, nämlich 236° statt 250° und 472° statt 490° als die aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hergestellte Verbindung.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß zwischen H_2SO_4 und NH_3 außer dem einfachsauren und dem neutralen Ammonsulfat noch die anderen Verbindungen $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ und wahrscheinlich noch ein saures Sulfat auftreten, und ferner: daß das Endprodukt, das aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beim Erhitzen zum Sieden entsteht, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ ist, welches durch ein Siedepunktmaximum ausgezeichnet ist und kongruent schmilzt. [A. 232.]

Tagesrundschau.

Ludwigshafen. Die Wiederherstellungsarbeiten in der Anilinfabrik selber sind fast vollständig durchgeführt worden. Die Arbeit in dieser Fabrik war ja auch nur für wenige Stunden unterbrochen. Auch in Oppau wird bereits wieder gearbeitet; sobald die durch die Explosion beschädigten Gasometer durch neue ersetzt sind, kann die Ammoniakproduktion in großem Maßstabe wieder erfolgen.

Berlin. Die Mitteilungen des Deutschen Ausschusses für technisches Schulwesen bringen in Heft 13 vom 15. September sehr interessante Nachrichten über *Werkschulen der deutschen mechanischen Industrie*, die auch für die Einrichtung und Fortführung ähnlicher Schulen für die Kreise der deutschen chemischen Industrie Bedeutung haben dürften.

Wien. Die *erste Wiener Messe* hat einen überraschend großen Erfolg gehabt. Die Zahl der Aussteller betrug 4500 und 2000 weitere mußten wegen Platzmangel auf die nächste Messe verwiesen werden. Gegen 200 000 Messeausweise wurden ausgegeben. Die großen Abschlüsse, die auf dem Gebiet der Papierindustrie, des Maschinenbaues, der Elektrotechnik, des Kunstgewerbes, der Ledergalanteriewaren und der Wäschefabrikation gemacht wurden, haben den betreffenden Fabriken gestattet, den Friedensbetrieb wieder aufzunehmen. Die Frühjahrsmesse des kommenden Jahres soll in den Tagen vom 19. bis 25. März abgehalten werden. R.

Aus der Technik.

In Nr. 80 d. Zeitschrift wird auf Seite 500 ein neuer Bunsenbrenner beschrieben, dessen Neuerung darin bestehen soll, daß die Luftzuführung genau reguliert werden kann. Derartige Brenner mit schraubbbarer Hülse sind seit etwa 20 Jahren im Gebrauch. Es besitzen eine solche die Brenner nach Fletscher, derjenige Dr. Rob. Muenckes, Katalog Nr. 3342, nach Schober, Katalog Muencke Nr. 3367. Daß die Düse im Durchmesser im Verhältnis zum Brennerrohr stehen muß, ist eigentlich selbstverständlich. Von einem neuen Bunsenbrenner kann somit nicht die Rede sein.

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Chemische Gesellschaft Erlangen.

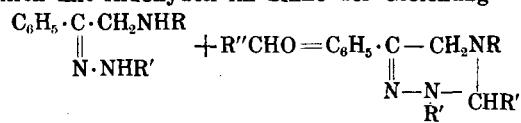
Sitzung am 19. Juli 1921. Vortrag von Herrn Prof. Dr. Max Busch: „Über isomere Hydrazone von Aminoacetophenonen (Phenacylaminen)“. Trotz vielfacher Bemühungen (vgl. Journ. f. pr. Ch. 85, 425) war es bisher nicht gelungen, bei den Hydrazonen des Phenacyl-

amins oder der Phenacylaminide die von der Theorie geforderten beiden stereoisomeren Formen aufzufinden. Vortr. hat nun neuerdings in Gemeinschaft mit den Herren G. Friedenberger und W. Sell diese Versuche wieder aufgenommen und gefunden, daß unter geeigneten Bedingungen neben den bisher bekannten Hydrazonen sich tatsächlich niedriger schmelzende Isomere isolieren lassen, und zwar wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Bildung dieser letzteren durch die Gegenwart eines Orthosubstituenten im Phenylhydrazinrest begünstigt wird. Diese Erscheinung tritt auch in anderen Hydrazonringen — so in denen der Glyoxalsäure, der Brenztraubensäure, der Benzoylameisensäure — zutage und bildet somit eine wertvolle Handhabe bei dem Studium der Hydrazonisomerie. Die sonst nicht leicht erfolgenden Umlagerungen einer Form in die andere treten bei den Hydrazonen der Phenacylamine nicht ein, nur unter der katalytischen Wirkung von H_2S wandeln sich die niedrig schmelzenden Verbindungen leicht in die Isomeren um. Von besonderem Interesse ist, daß die Konfiguration der beiden Formen sich feststellen und damit zugleich der Beweis erbringen ließ, daß es sich hier tatsächlich um Stereoisomerie handelt.

Von den beiden möglichen Konfigurationen



kommt die Synform (I) den höher schmelzenden Verbindungen, die Antiform (II) den niedriger schmelzenden zu; die ersten vereinigen sich nämlich mit Aldehyden im Sinne der Gleichung



zu Triazinderivaten, während die niedrig schmelzenden Isomeren eine derartige Ringkondensation nicht erfahren und angesichts ihrer Konfiguration auch nichts erfahren können.

Dr. Erich Rosenhauer, Schriftführer.

Chemiker-Vereinigungen der deutschen Kaliindustrie.

(Magdeburg-Staßfurt, Hannover-Braunschweig u. Nordhausen-Eisenach.)

Hauptversammlung am 10. und 11. September d. J. in Hann-Münden. Der Begrüßung der anwesenden Gäste und Teilnehmer durch Dr. Koelichen, Direktor der Kali-Forschungsanstalt, folgten die Vorträge:

Dipl.-Ing. A. Küpper von der Kali-Forschungsanstalt: „Über den Löseprozeß in kontinuierlichen Apparaten und über Sättigungsverhältnisse von Chlorkalium und Chlornatrium in heißen Lösungen.“ Dipl.-Ing. O. Küster von der Kali-Forschungs-Anstalt: „Über wärmetechnische Untersuchungen an den Löseapparaten“

und Dr. Hennicke, Salzdetfurth: „Über Anhydrit.“

Den Vorträgen schloß sich eine rege Diskussion an. Der Abend des gleichen Tages und der nachfolgende Sonntag war geselligen Veranstaltungen gewidmet. Die nächste Versammlung soll voraussichtlich im Spätsommer nächsten Jahres stattfinden, wobei als Ort der Tagung Weimar gewählt ist.

Verein deutscher Chemiker.

Aus den Bezirksvereinen.

Bezirksverein Leipzig. In Fortführung der im vergangenen Jahr auf Anregung von Dr. Fürth mit großem Erfolg veranstalteten Fortbildungskurse für die in der Praxis stehenden Mitglieder des Vereins über die Fortschritte auf den verschiedenen Gebieten der Chemie und verwandter Fächer wird Prof. Dr. Wo. Ostwald im kommenden Monat und zwar am 8., 15., 22. und 29. November abends 8 $\frac{1}{4}$ Uhr im Institut f. physik. Chemie d. Universität Leipzig, Linnestr. 2, einen vierstündigen Kurs über „Kolloidchemie“ mit anschließender Besprechung abhalten.

Anmeldungen werden auf der Geschäftsstelle, Nürnberger Str. 48, angenommen; außerdem wird an den Vortragsabenden selbst ein Anmeldebogen ausgelegt. Das Honorar wird je nach der Beteiligung für Mitglieder M 20—30, für Nichtmitglieder das Doppelte betragen. [V. 32.]

Märkischer Bezirksverein. Besichtigung der Chemischen Fabriken Kunheim & Co., Niederschöneweide, am Sonnabend, 24./9. 1921, nachmittags 1 $\frac{1}{2}$ Uhr. Vorsitzender: Dr. Hans Alexander. Schriftführer: Dr. A. Bub. Dr. Bub eröffnet die von mehr als 100 Mitgliedern besuchte Sitzung und begrüßt die Damen als Gäste des Vereins. Nach Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten nimmt Dr. Auerbach das Wort zu einem einleitenden Vortrag „Über die Chemischen Fabriken Kunheim & Co.“, dem sich eine eingehende Besichtigung der Werke anschließen soll. Dr. Auerbach führt folgendes aus:

Eine der ältesten chemischen Fabriken ist das Unternehmen Kunheim, das im Jahre 1831 begründet wurde, um Beizen für die Textil-