

Es wurden wechselnde Mengen von o-Benzoesäure-sulfinitid (5—10 g) unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser im Einschmelzrohr erhitzt. Im Verlaufe von etwa einer Stunde wurde die Temperatur auf 200° gebracht und zwei Stunden lang darauf erhalten. Nach dem Erhitzen war vollständige Lösung eingetreten. Die klare, süßsäuerlich schmeckende Reaktionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Sie erstarrte beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, dessen Mutterlauge nach weiterem Eindampfen eine zweite Fraktion ergab. Die abgesaugten Kristalle wurden zunächst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther getrocknet. Auf diese Weise konnten rund 85% der theoretisch möglichen Ausbeute an saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium erhalten werden.

0,1430 g Subst. (im Exsiccator getrocknet): 0,2002 g CO₂, 0,0523 g H₂O. — 0,1661 g Subst.: 0,0216 g NH₃¹⁷⁾. — 0,1442 g Subst.: 0,1544 g BaSO₄.

C₇H₈O₅NS Ber. C 38,34 H 4,14 N 6,39 S 14,63
Gef. C 38,18 H 4,11 N 6,24 S 14,71.

Farblose, sehr leicht wasserlösliche, in Alkohol schwerer, in Äther sehr schwer lösliche Kristalle, die dem rhombischen System angehören. Geschmack schwach sauer, hinterher fade; Reaktion in Wasser und Alkohol sauer. Reaktion mit Neßlerschem Reagens stark positiv. Schmelzpunkt 265—266° unter leichter Bräunung. Beim trocknen Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus tritt ein weißes Sublimat von o-Benzoesäuresulfinitid auf.

6. Darstellung von Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat.

Zur Reindarstellung des Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoats wurde eine bestimmte Menge saures o-sulfobenzoesaures Ammonium (2,8 g) mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd (0,5113 g) in 1/10 n-Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft; die abgesaugten Kristalle wurden mit absolutem Alkohol und Äther getrocknet.

0,1200 g Subst. (im Exsiccator getrocknet): 0,0084 g NH₃. — 0,2660 g Subst.: 0,0789 g Na₂SO₄.

C₇H₈O₅NSNa Ber. N 5,78 Na 9,50
Gef. N 5,72 Na 9,51.

Farblose, sehr leicht wasserlösliche, in Alkohol schwerer, in Äther sehr schwer lösliche Kristalle, die dem rhombischen System angehören. Geschmack sehr schwach salzig-säuerlich, hinterher etwas adstringierend. Reaktion in Wasser und Alkohol neutral. Reaktion mit Neßlerschem Reagens stark positiv. Beim trocknen Erhitzen tritt unter Zersetzung starke Ammoniakentwicklung auf; der Rückstand reagiert alkalisch.

[A. 205.]

Gold in Quecksilber.

Von W. VENATOR, Hüttendirektor a. D., Dresden.

(Eingeg. 16. Dez. 1925.)

In meinem Besitze befindet sich ein altes vergilbtes Buch über die Metallurgie des Goldes, Silbers und Kupfers. Nach einer Bleistiftbemerkung auf dem Umschlage scheint das ungemein interessante Werk von dem Autor Ercker aus dem Jahre 1590 zu stammen. Dem Stile und den Sprachwendungen, auch dem Drucke nach zu urteilen, dürfte diese Zeitangabe zutreffend sein. In einem Anhang „Annotationes über Herrn Erckers zweytes Buch — Vom Ursprung, Wesen und Beschaffenheit des Golds“ führt der Verfasser aus, „daß das Quecksilber ein gantz rohes Gold mag genennet werden und daß das

¹⁷⁾ Die Ammoniakbestimmung wurde durch unmittelbare Destillation mit Natronlauge ausgeführt.

Gold nichts anderes als ein gantz reiff- und fixes Quecksilber sei“.

Diese Auffassung des alten Metallurgen, mutet heute, wo die Versuche und Arbeiten Prof. Miethes über die Umwandlung des Quecksilbers in Gold die Wissenschaftler der ganzen Welt und auch die Laien interessieren, eigenartig an. Diese Vermutung eines Metallurgen aus alter Zeit würde durch die Aufsehen erregenden Ergebnisse der Untersuchungen des genannten deutschen Forschers Bestätigung finden, wenn die Umwandlung des Quecksilbers in Gold einwandfrei nachgewiesen wäre. Solange es aber nicht gelungen ist, größere Mengen von Quecksilber in das wertvolle, gelbe Metall überzuführen, kann die Frage meiner Ansicht wohl kaum als gelöst betrachtet werden.

Auf Grund meiner langjährigen praktischen Erfahrungen auf dem Gebiete der Edelmetalle und auch des Quecksilbers ist es ungemein schwierig, ganz goldfreies Quecksilber zu erzeugen und geringe Goldgehalte in großen Mengen von Quecksilber einwandfrei festzustellen. Nach meinen zahlreichen Untersuchungen in Siebenbürgen, Kalifornien, Mexiko, Alaska, Transvaal und auch in Deutschland hält Quecksilber der verschiedensten Herkunft hartnäckig Spuren von Gold, selbst nach mehrmaliger Destillation zurück, so daß die meines Wissens von Miethes nachgewiesenen Mengen von 0,1 mg Gold in 1 kg Quecksilber in dem als „goldfrei“ bezeichneten Ausgangsquecksilber vorhanden gewesen sein können. Derartig geringe Goldmengen können als geringe Spuren bezeichnet werden. Es kommt hinzu, daß nach meinen Beobachtungen das im Quecksilber enthaltene Gold nicht gleichmäßig verteilt, sondern wahrscheinlich in Form kleiner Amalgamkugelchen vorhanden ist, die sich in den untersten Schichten des Quecksilbers ausscheiden. So kann es vorkommen, daß die obersten Schichten des Quecksilbers, das in einem Gefäß steht, sich als goldfrei erweisen. Auf Grund meiner vielen analytischen Bestimmungen geben die Untersuchungen von goldamalgahaltigem Quecksilber infolgedessen ganz verschiedene Werte. Bekanntlich scheidet sich auch bei der Abkühlung amalgahaltigen Quecksilbers das Goldamalgam am Boden der Gefäße aus, besonders dann, wenn das Quecksilber größere Mengen von Gold enthält.

Dem Verfasser des alten Buches war auch diese Erscheinung nicht unbekannt; er sagt vom Gold und Quecksilber: „daher auch diese beiden einander wunderlich lieben / wie denn alle andere Metallen auf dem Quecksilber schwimmen / das Gold aber gehet darin zu grund, aus Ursachen, daß es noch schwerer ist als dasselbe“.

[A. 248.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Bestimmung der Phenole im Rohammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten.

Von FR. ULRICH und K. KATHER.

Mitteilung aus den Laboratorien der Stinnes-Zechen in Essen.

(Eingeg. 1. Okt. 1925.)

Die Ermittlung des Phenolgehaltes im Ammoniakwasser bereitet insofern Schwierigkeiten, als es sich hier um die Bestimmung eines Gemisches der Carbolsäure mit verschiedenen ihrer Homologen handelt, die sich gegen Brom oder Jod nicht ganz einheitlich verhalten,

und daher der Anwendung der Methode von Koppeschhaar¹⁾ sowie der von Messinger und Vortmann²⁾ von vornherein eine Grenze gezogen sein kann. Weiterhin wird die Brauchbarkeit dieser Methoden erschwert durch den störenden Einfluß, den gewisse, im Gaswasser vorhandene, mit Brom oder Jod leicht reagierende Verbindungen, vor allem Schwefelwasserstoff, Ammoniumthiosulfat und benzinartige Körper (Benzolzvorlauf) ausüben.

Nun hat eine eingehende Behandlung dieser Frage, abgesehen von den Arbeiten Skirrows³⁾, bis heute im wesentlichen wohl deshalb gefehlt, weil der Gehalt des Ammoniakwassers an Phenolen für den Kokerei- und Gaswerkbetrieb mehr von theoretischer als von praktischer Bedeutung gewesen ist. Dies hat sich aber besonders in letzter Zeit insofern geändert, als die Notwendigkeit der Entphenolung des Gaswassers eine immer dringlichere Form angenommen hat, und die Bearbeitung dieses Problems durch die Technik seiner Lösung entgegengeht.

So ist bereits eine von der Bamag-Meguin A. G. zu Versuchszwecken gebaute Entphenolungsanlage auf der Kokerei der Henrichshütte in Hattingen in Betrieb. Bei der Festlegung des Wirkungsgrades dieser Apparatur ergab sich die Notwendigkeit, die uns zur Verfügung stehenden Phenolbestimmungsmethoden auf ihre Anwendbarkeit zu untersuchen.

Hierbei mußte der Dauer einer solchen Bestimmung, da es sich um Betriebsanalysen handelt, eine besondere Bedeutung beigemessen werden. Gerade diese Erwägung veranlaßte uns, von der durch Skirrow vorgeschlagenen Phenolbestimmung im Gaswasser abzusehen. Auch wollten wir prüfen, ob nicht, an Stelle der hier üblichen Jodierung der Phenole, die Überführung derselben in Bromderivate nach Koppeschhaar unseren Zwecken nutzbar gemacht werden könnte.

Wie bereits erwähnt, verhalten sich die drei isomeren Kresole der Einwirkung von Brom gegenüber je nach den Versuchsbedingungen recht verschieden⁴⁾. O- und p-Kresol bilden bei kürzerer Reaktionsdauer ein Dibromid, während m-Kresol mit größerem Bromüberschüß ein Tetrabromid liefern kann. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß neben der Substitution der Kernwasserstoffatome auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt wird. Jedenfalls spielen bei diesen Reaktionen die jeweiligen Konzentrationen der Kresole und des Broms sowie die Einwirkungsdauer des letzteren eine entscheidende Rolle.

Wir hielten es demnach zunächst für angebracht, den Verlauf der Bromierung an Hand synthetisch hergestellter Phenol- bzw. Kresollösungen zu untersuchen, die in bezug auf Zusammensetzung und Konzentration mit den beim Gaswasser vorherrschenden Verhältnissen vergleichbar waren. Unsere Versuche, die wir im einzelnen wiedergeben, führten wir folgendermaßen aus:

100 ccm einer Lösung, die im Liter 2—4 g Phenol oder eines seiner Homologen enthält, verdünnt man auf 1000 ccm. Hierzu werden 50 ccm mit 50 ccm einer Kaliumbromatlösung (im Liter 1,67 g Kaliumbromat = $1/100$ n) und 50 ccm einer Kaliumbromidlösung (6 g Kaliumbromid im Liter = $5/100$ n) versetzt. Nachdem das Brom durch Zugabe von 10 ccm 16%iger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, bleibt das Reaktionsgemisch in einer verschließbaren Flasche 1 Stunde stehen, worauf 2 g Jodkalium in Form von 20 ccm einer 10%igen Lösung zu-

gegeben werden und nach ungefähr 10 Minuten das ausgeschiedene Jod entsprechend dem unverbrauchten Brom mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird.

1. Carbolsäure: im Liter 3,11 g
es werden titriert: $\frac{3,11 \text{ g}}{200} = 0,0155 \text{ g}$

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 20,02 ccm;
Bromzusatz 0,2400 g
Brom unverbr. 0,1601 g
Bromverbrauch 0,0799 g

Bromverbrauch pro Mol Carbolsäure: $\frac{96 \cdot 0,0799}{0,0155} = 494,9 \text{ g}$

Bromaufnahme " " " $\frac{494,9}{2 \cdot 79,92} = 3,09 \text{ At. Brom}$
gefundener Wert f. d. Phenolgehalt d. Lösung = 3,14 g im Liter.

2. o-Kresol: im Liter 2,51 g
es werden titriert: $\frac{2,51 \text{ g}}{200} = 0,01255 \text{ g}$

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 22,87 ccm;
Bromzusatz 0,2400 g
Brom unverbr. 0,1829 g
Bromverbrauch 0,0571 g

Bromverbrauch pro Mol o-Kresol: $\frac{108,07 \cdot 0,0571}{0,01255} = 491,7 \text{ g}$

Bromaufnahme " " " $\frac{491,7}{2 \cdot 79,92} = 3,08 \text{ Atome Brom}$
gefundener Wert f. d. o-Kresolgehalt d. Lösung = 2,58 g im Liter.

3. m-Kresol: im Liter 2,91 g
es werden titriert: $\frac{2,91}{200} = 0,01455 \text{ g}$

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 21,85 ccm;
Bromzusatz 0,2404 g
Brom unverbr. 0,1747 g
Bromverbrauch 0,0657 g

Bromverbrauch pro Mol m-Kresol: $\frac{108,07 \cdot 0,0657}{0,01455} = 488,0 \text{ g}$

Bromaufnahme " " " $\frac{488,0}{2 \cdot 79,82} = 3,05 \text{ Atome Brom}$
gefundener Wert f. d. m-Kresolgehalt d. Lösung = 2,96 g im Liter.

4. p-Kresol: im Liter 2,63 g
es werden titriert: $\frac{2,63}{200} = 0,01315 \text{ g}$

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 22,60 ccm;
Bromzusatz 0,2400 g
Brom unverbr. 0,1808 g
Bromverbrauch 0,0592 g

Bromverbrauch pro Mol p-Kresol: $\frac{108,07 \cdot 0,0592}{0,01315} = 486,5 \text{ g}$

Bromaufnahme " " " $\frac{486,5}{2 \cdot 79,92} = 3,04 \text{ Atome Brom}$
gefundener Wert f. d. p-Kresolgehalt d. Lösung = 2,67 g im Liter.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nach der beschriebenen Versuchsanordnung die Carbolsäure, sowie die einzelnen Kresole im wesentlichen drei Atome Brom aufnehmen. Somit ist die Grundlage für die Anwendungsmöglichkeit der Methode nach Koppeschhaar auch zur Bestimmung eines Phenol-Kresolgemisches gegeben. Natürlich muß hierbei die Kenntnis des durchschnittlichen Mol.-Gew. vorausgesetzt werden. Wie weit die so gefundenen Werte mit der Wirklichkeit übereinstimmen, sei an Hand folgender Versuchsbeispiele gezeigt:

5. Gemisch von 1. Carbolsäure 1,55 g im Liter
2. o-Kresol 1,25 g " "
Phenole 2,80 g im Liter
Durchschnitts-Mol.-Gew. 99,91

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 21,76 ccm;
Bromzusatz 0,2400 g
Brom unverbr. 0,1740 g
Bromverbrauch 0,0660 g

gefunden: Phenole 2,75 g im Liter.

6. Gemisch von 1. Carbolsäure 1,13 g im Liter
2. o-Kresol 0,68 g " "
3. m-Kresol 0,41 g " "
4. p-Kresol 0,49 g " "
Phenole 2,71 g im Liter
Durchschnitts-Mol.-Gew. 101,76

Rücktitr. $1/10$ n-Na₂S₂O₃ = 21,92 ccm;
Bromzusatz 0,2400 g
Brom unverbr. 0,1753 g
Bromverbrauch 0,0647 g

gefunden: Phenole 2,74 g im Liter.

¹⁾ Z. analyt. Ch. 1876, S. 233.

²⁾ B. 23, 2753 [1890].

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 58.

⁴⁾ Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 74; ferner Ditz u. Cedivoda, Z. ang. Ch. 12, 873, 897 [1899].

Beim letzten Beispiel liegt das Phenol-Kresolgemisch in einer solchen Zusammensetzung und Konzentration vor, daß eine gewisse Analogie mit den in der Praxis eintretenden Fällen gegeben sein dürfte. Mit Rücksicht hierauf spricht der gefundene Wert von 2,74 gegenüber dem tatsächlichen von 2,71 sehr zugunsten der Koppeschaareschen Methode.

Um dieselbe jedoch zur Bestimmung der Phenole im Gaswasser anwenden zu können, mußte zuvor der eingangs dieser Arbeit geschilderte störende Einfluß beseitigt werden, den verschiedene im Rohammoniakwasser gelöste Verbindungen infolge ihres Verhaltens gegenüber Brom ausüben.

Der Weg, den Skirrow zu dem Zweck beschritten hatte, schien uns, wie bereits erwähnt, etwas langwierig mit Rücksicht auf eines der wesentlichsten Ziele unserer Arbeit, eine möglichst schnell durchführbare Betriebsanalyse auszuarbeiten. Skirrow treibt einmal die Phenole durch mehrmalige Destillation mit Wasserdampf aus dem Gaswasser ab, nachdem er die organischen neutralen Bestandteile durch Klardampfen der natronalkalischen Lösung entfernt hat. Des weiteren erfordert die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs eine besondere Behandlung des zu untersuchenden Wassers mit Bleicarbonat.

Nun sind nach unseren Erfahrungen Fällungsreaktionen bei dem Analysengang tunlichst zu vermeiden, weil hierbei die Möglichkeit besteht, daß die Phenole von den Niederschlägen mit eingeschlossen werden, und so der weiteren Bestimmung entgehen. Diese Feststellung konnten wir bei Versuchen machen, das Ammoniumthiosulfat des Gaswassers mit Schwermetallsalzen nach Feld⁵⁾ zu zerstören, wobei das Auftreten von Niederschlägen (Quecksilbersulfid, Zinksulfid usw.) nicht zu umgehen war, und die erhaltenen Werte viel zu niedrig ausfielen.

Gangbarer schien uns der Weg, die Phenole aus dem Gaswasser mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel quantitativ zu entfernen, um sie daraufhin aus dieser Lösung mit Natronlauge auszuwaschen. Die wässrige Natriumphenolatlösung sollte hierauf durch Klardampfen (Aufkochen) gereinigt, und dann die Phenole nach der Methode von Koppeschaa titriert werden.

Ein solcher Analysengang verhinderte die umständliche Beseitigung des Schwefelwasserstoffs, sowie des Ammoniumthiosulfats und versprach somit einen großen Zeitgewinn. Die wesentlichste Voraussetzung für seine Durchführbarkeit bestand jedoch in der Anwendung eines Extraktionsmittels, mit Hilfe dessen vor allem die sehr wasserlösliche Carbolsäure aus dem Gaswasser restlos extrahiert werden konnte.

Nun fand der eine von uns bei Versuchen über Entphenolung des Ammoniakwassers mit Benzol, daß der Zusatz von Kokereiteerbasen zu dem Waschmittel selbst in wenigen Prozenten die Verteilung des Phenols zwischen Benzol und Wasser erheblich zugunsten des ersteren verschiebt⁶⁾.

Es liegt nicht in unserer Absicht, die einzelnen Daten dieser Arbeiten hier zu veröffentlichen, jedoch sei an Hand eines Versuches gezeigt, in welchem Maße sich dieses Benzol-Basengemisch zur quantitativen Bestimmung der Phenole vor allem der Carbolsäure verwerten läßt.

7. 500 ccm einer Carbolsäurelösung mit 3,19 g im Liter werden dreimal mit 100 ccm Benzol, dem 20 Vol.-% Chinolin zugesetzt sind, gewaschen, worauf die Carbolsäure mit Natronlauge aus dem Benzol-Chinolingemisch extrahiert, und die

Natriumphenolatlösung auf 500 ccm verdünnt wird. 50 ccm dieser Lösung werden in einem Meßkolben auf 1000 ccm aufgefüllt und hiervon behandelt man 50 ccm (= 1/200 der ursprünglichen Menge) mit Kaliumbromidbromatlösung wie oben beschrieben, nachdem vorher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde.

Bromzusatz	0,2400 g
Rücktitr. $\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	= 24,78 ccm; Brom unverbraucht 0,1983 g
Bromverbrauch	0,0417 g

gefunden: 1,64 in 500 ccm = 3,28 g im Liter.

Nachdem so für uns kein Zweifel mehr bestand, daß die Phenole des Gaswassers auf diesem Wege restlos erfaßt werden konnten, gingen wir dazu über, den Phenolgehalt des Rohammoniakwassers verschiedener Anlagen im Ruhrrevier zu bestimmen. Dabei legten wir besonderen Wert darauf, die nach der neuen Bestimmung erhaltenen Ergebnisse durch andere Hilfsmittel auf ihre Genauigkeit zu prüfen und zu erhärten.

Dies wurde uns ermöglicht durch eine Methode, die schon immer in der Chemischen Versuchsanstalt der Stinnes-Zechen in Essen zur Ermittlung des Phenolgehaltes im Wasser benutzt wurde und die auf der Extraktion der Phenole mit Äther beruht. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht wie folgt:

11 Gaswasser wird viermal mit 200 ccm Äther geschüttelt und der ätherische Auszug scharf über Natriumsulfat (5–6 Stunden) getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit Reinbenzol aufgenommen, diese Lösung mit Natronlauge (15 %) gewaschen. Die Natriumphenolatlösung dampft man klar, fällt die Phenole hierauf aus; extrahiert sie erneut mit Äther und bringt sie nach mehrstündiger Trocknung über Natriumsulfat und nach dem Abdampfen des Äthers zur Wägung.

Diese Art gewichtsanalytische Bestimmung ist etwas umständlich, gibt jedoch bei einiger Übung ganz brauchbare Werte. Die beim Waschen des Benzol-Phenolgemisches mit Natronlauge entstehende Volumenzunahme derselben gibt die Menge der Phenole in Maßeinheiten an. Hieraus läßt sich, bei der Kenntnis des spezifischen Gewichts des Phenolgemisches leicht dessen absolutes Gewicht errechnen. Dieser Wert bietet demnach eine gewisse Kontrolle desjenigen, der bei der Auswage gefunden wurde.

Beispiel: Gewicht der gewonnenen Phenole	8,07 g
Zunahme der 15%igen NaOH	7,6 ccm
Spez. Gew. der Phenole	1,05
errechnetes Gewicht	7,6 · 1,05 = 7,98 g

Eines der wesentlichsten Bedenken gegen diese Arbeitsweise besteht darin, daß eine quantitative Extraktion der Phenole vor allem der sehr wasserlöslichen Carbolsäure wegen des eigenen Lösungsvermögens des Äthers in Wasser kaum zu erreichen ist.

Um zu prüfen, wie weit ein solcher Einwand mit Recht erhoben werden kann, führten wir mehrere Versuche aus, bei welchen einmal das extrahierte Phenol, wie oben beschrieben, gewogen und anderseits die nicht ausgewaschene Menge nach der Methode von Koppeschaa bestimmt wurde. Die erhaltenen Werte sind hier wiedergegeben:

Phenol	Konzentration	extrahiert u. gewogen	n. Koppeschaa
1. Carbolsäure	3,11 g im Liter	3,18 g	0,14 g = 4,3%
2. o-Kresol	2,51 g "	2,65 g	0,00 g = 0,0%
3. m-Kresol	2,27 g "	2,51 g	0,09 g = 4,2%
4. p-Kresol	2,63 g "	2,79 g	0,005 g = 0,20%

Obgleich besonders bei der Carbolsäure und m-Kresol die im Wasser verbliebene Menge zu rund 4 % der ursprünglichen bestimmt werden konnte, liegen doch alle ausgewogenen Werte etwas höher, als es den tatsächlichen Verhältnissen entspricht; dies röhrt daher, daß die Phenole Wasser und auch Äther gelöst enthalten, die,

⁵⁾ Z. ang. Ch. 24, 290 1161 [1911].

⁶⁾ Patentanmeldung Z. 15146 IV/12 q.

wie bekannt sein dürfte, äußerst hartnäckig festgehalten werden. Daher gleicht sich der kleine Verlust, welcher durch die Ätherextraktion entstehen kann, wieder aus.

So glaubten wir, diese Methode zur Stützung derjenigen Resultate heranziehen zu dürfen, die wir bei der Ermittlung des Phenolgehaltes verschiedener Gaswasser nach der neuen Arbeitsweise fanden. Wir rechneten bei diesen Bestimmungen mit einem Mol.-Gew. von 101; dies entspricht einem bei früheren Versuchen festgestellten Phenol-Kresolgemisch von 50% Carbolsäure und 50% Kresolen. Die Bestimmungen wurden mit denselben Mengenverhältnissen, wie im Beispiel 7 beschrieben, durchgeführt. Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse:

	n. neue Methode	n. Äther- extraktion
Gaswasser Mathias Stinnes I/II	3,49	3,58
" Victoria Mathias	1,39	1,37
" Henrichshütte	2,69	2,73

Zusammenfassung:

1. Die Anwendungsmöglichkeit der Methode nach Koppeschaar zur Bestimmung des Phenol-Kresolgemisches im Gaswasser wurde erwiesen.
2. Störende Einflüsse des Schwefelwasserstoffs und Ammoniumthiosulfats im Gaswasser mußten beseitigt werden, bevor die Methode anwendbar wurde. Dies konnte durch die Extraktion der Phenole mit einem Benzol-Chinolingemisch erreicht werden.
3. Die Ausführung einer Bestimmung dauert nicht ganz zwei Stunden. Die erhaltenen Werte genügen den Anforderungen der Praxis vollauf. Das Benzol-Chinolingemisch kann stets von neuem wieder benutzt werden.

[A. 186.]

Neue Apparate.

Ein neues Verfahren zur Handhabung von Pipetten und hahnlosen Büretten

von Eugen Schilow.

Polytechnisches Institut zu Iwanowo-Woznessensk, U. S. S. R.
(Eingeg. 1. Dez. 1925.)

Das Prinzip des Verfahrens. Die Röhre A, die in eine capillare Spitze ausläuft und eine benetzende Flüssigkeit enthält, sei mit einem Niveauparappat dicht verbunden (Fig. 1). Der letztere besteht aus zwei Gefäßen a und b, die durch Kautschuk verbunden und mit Flüssigkeit gefüllt sind. Das System ist im Gleichgewicht, wenn der Druck der Flüssigkeitssäule h' gleich dem der Säule h ist.

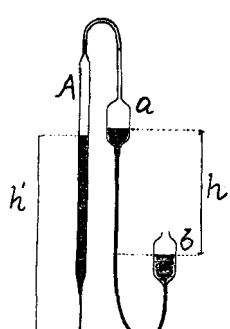


Fig. 1.

Dank den capillaren Kräften, die in der Spitze der Röhre A wirken, wird aber die Flüssigkeit auch in dem Falle nicht ausfließen, wenn der Druck h' ziemlich größer (z. B. auf einige Zentimeter Wassersäule) als h ist. Umgekehrt, wird die Luft in die Röhre A nicht eintreten, solange der Druck h' ziemlich viel kleiner als der Druck h sein wird. Es existiert eine „tote Strecke“, wo die Bewegung des Gefäßes b nach oben oder nach unten auf die Flüssigkeitssäule keinen Einfluß hat; diese Strecke ist desto länger, je dünner die capillare Auslaufspitze der Röhre A ist. Dieser Umstand gibt die Möglichkeit, eine Flüssigkeitssäule durch den Niveauparapparat leicht im Gleichgewicht zu halten.

Auf diesem Prinzip kann man einen Apparat zur Handhabung von Pipetten und hahnlosen Büretten konstruieren.

Auf einem Stativ mit einem glatten Stabe (z. B. aus Glas) sind zwei Gefäße a und b mit je einer Schlittenvorrichtung befestigt (Fig. 2). Die letztere besteht im wesentlichen aus einem Metallring mit drei inneren parallelen Stahlfedern und einer Klemme zur Befestigung der Gefäße. Um die Größe der Verschiebungen der Gefäße a und b zu vermindern, ist es vorteilhaft, den Niveauparapparat mit einer schweren Flüssigkeit ($d = 1,5-3$ und höher) zu füllen, wie z. B. Athylenbromid, Methylenjodid oder konzentrierte Lösungen von Strontium- und Bariumbromid und -jodid, Natriumjodid, Natriumbichromat usw. Ich bediene mich öfters der konzentrierten Lösung von Na_2HgJ_4 (d bis 2,8). Das metallische Quecksilber ist dafür zu schwer, seine Anwendung ist nur bei speziellen Konstruktionen des Apparates möglich. Auf dem Stabe des Stativs ist auch ein federnder Bürettenhalter befestigt.

Die Kautschukverbindungen müssen stark genug sein, um den Druckänderungen im Apparate nicht nachzugeben, dürfen aber ohne Nachteil sehr lang sein.

Um eine Pipette zu füllen, verbindet man diese mit dem Kautschuk k und setzt sie in den Arm des Halters. Man saugt die Flüssigkeit in die Pipette, indem man die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit taucht und das Gefäß b herabläßt, bis die Flüssigkeit etwas über die Marke zu stehen kommt. Dann nimmt man die Pipette aus der Flüssigkeit heraus und berührt mit der Spitze die Wand des Gefäßes. Die Flüssigkeit fließt ab; man stellt den Meniskus genau, indem man das Gefäß b vorsichtig hebt. Wenn der Meniskus zufällig unter die Marke zu stehen kommt, so genügt es, die Pipettenspitze in die Lösung zu tauchen, um den Meniskus zu heben.

Die gefüllte Pipette ist gegen Temperaturschwankungen praktisch unempfindlich, und der eingestellte Meniskus hält sich eine unbegrenzte Zeitdauer.

Um die Flüssigkeit aus der Pipette ausfließen zu lassen, muß man selbstverständlich das Gefäß b auf eine entsprechende Höhe heben.

Alle gewöhnlichen Pipetten lassen sich auf diese Weise regulieren, besonders geeignet sind jedoch die Pipetten, die dünnwändige und schmale Auslaufspitzen haben, z. B. solche, die Tropfen von 0,025–0,03 ccm geben.

Mit einer gewissen Übung kann man mit dem neuen Apparat ebenso rasch arbeiten, wie mit Hilfe des Mundes, doch ist die Handhabung mehr sicher und angenehm, insbesondere bei genaueren Titrationen. Außerdem bleibt die Pipette viel länger sauber. Für Arbeiten mit giftigen und ätzenden Flüssigkeiten, z. B. Oleum, Lösungen von Schwefeldioxyd, Ammoniak usw., ist der Apparat ebenso gut geeignet.

Vermittelst des neuen Apparates kann man die lange erstrebt Bürette ohne Glas- und Quetschhahn verwirklichen.

Derartige Büretten wurden mehrmals vorgeschlagen¹⁾. Meistens wurden sie durch den oberen Hahn²⁾ reguliert, indem man die Luft in die Bürette vorsichtig einließ. Diese Büretten haben keine Verbreitung gefunden, wohl wegen bedeutender ihnen anhaftender Mängel³⁾. Der wichtigste ist die Erscheinung des Nachfließens nach Schließen des Hahnes, was die Unsicherheit des Titrierens zur Folge hat. Außerdem sind sie gegen

¹⁾ Heriot and Biggs, Chem. News 26, 189 [1872]; C. Elschner, Ch. Ztg. 15, 917 [1891]; Stöber, J. pr. Ch. (2) 59, 595 [1899]; Schmitz-Dumont, Ch. Ztg. 15, 1239 [1891]; Raikow, Ch. Ztg. 15, 882 [1891]; Zschimmer, Ch. Ztg. 25, 10 [1901]; Alexander, Z. anal. Ch. 49, 436 [1911].

²⁾ Es ist eine interessante Tatsache, daß die Bürette mit oberem Hahne früher (nämlich nicht später als 1844) erfunden worden war als die gewöhnliche Bürette mit unterem Hahn (O. Lüning, Ch. Ztg. 36, 745 [1912]).

³⁾ H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 35 [1910].

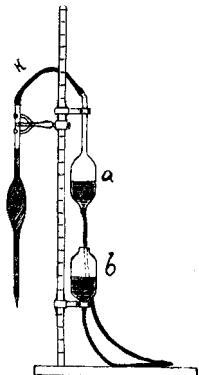


Fig. 2.