

Vergleichung trügerisch wird. Die gleiche Menge liefert einmal eine feine lange Linie dickerer Kriställchen, ein andermal einen hauchdünnen breiten „Spiegel“; offenbar gibt dabei die Beschaffenheit der Glasflächen den Ausschlag.

Für die Bestimmung kleiner Quecksilbergehalte in den physiologischen Flüssigkeiten oder in der Luft der Arbeitsräume erschien es wünschenswert, auch ein Verfahren zu genauerer quantitativer Bestimmung von weniger als $1/100$ mg Quecksilber zu haben. Ein solches ließ sich auf die seit längerem bekannte²⁾ Tatsache gründen, daß neutrale Quecksilbersalzlösungen durch Diphenylcarbazid, $OC(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, blau-violett gefärbt werden. $5/10000$ mg Quecksilber (als $HgCl_2$) in 2 ccm Lösung, d. h. 1 Teil Quecksilber in 4 000 000 Teilen Wasser, sind so noch zu erkennen.

Als Reagens dient eine gesättigte alkoholische Lösung des nötigenfalls aus Alkohol umkristallisierten Diphenylcarbazides; sie ist farblos oder schwach gelblich.

Wir brachten die zu untersuchende neutrale wässrige Lösung in einem kleinen Reagensglas (0,8 cm weit, 5 cm lang) auf 2 ccm, versetzen sie mit vier Tropfen Carbazidlösung und verglichen ihre Farbe auf einfachste Weise mit derjenigen von ebenso behandelten, frisch hergestellten Lösungen bekannten $HgCl_2$ -Gehaltes, die in 2 ccm 10, 8, 6, 4, 2, 1 und $1/2$ Tausendstel Milligramm Quecksilber enthielten³⁾. Ihre Farbstufen lassen sich gut voneinander unterscheiden. Lösungen mit $1/100$ mg Quecksilber sind schon fast undurchsichtig, solche mit $5/10000$ mg eben noch gefärbt⁴⁾. Enthält die zu analysierende Lösung mehr als $1/100$ mg Quecksilber⁵⁾, so muß sie vor der kolorimetrischen Untersuchung entsprechend verdünnt werden.

Das Verfahren arbeitet hinreichend genau, wie nachstehende Beleganalysen beweisen:

Vorhanden mg Hg:	1^*	$1/10^*$	$5/100^*$	$2/100^*$	$1/100^*$	$5/1000$
Gefunden mg Hg:	$9/10$	$9/100$	$1/10$	$5/100$	$2/100$	$1/100$
Vorhanden mg Hg:	$6/1000$	$4/1000$	$2/1000$	$1/1000$		
Gefunden mg Hg:	$6/1000$	$4/1000$	$5/1000$	$2/1000$	$1/1000$	

Bei den mit * bezeichneten Analysen wurden die Lösungen erst soweit verdünnt, daß sich die Carbazidfärbung in die Vergleichsstufen einordnete.

Die farbigen (kolloiden) Lösungen entfärben sich im Lichte in einigen Stunden unter Niederschlagbildung; im Dunkeln halten sie sich mehrere Tage lang unverändert.

Ist die Lösung nicht neutral, sondern schwach sauer, so versetzt man sie zunächst mit etwas kalt gesättigter Natriumacetatlösung; die kolorimetrische Bestimmung ist dann glatt durchzuführen. Dagegen wird sie unmöglich, wenn die Lösungen alkalisch (Rotfärbung) oder stärker sauer (Ausbleiben einer Färbung) sind. Überhaupt wird die Reaktion durch eine ganze Reihe von Stoffen gestört, so durch Gegenwart von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Gold, von Cyanid und Bromid und Jodid, sobald diese letzten in etwas größerer Menge vorhanden sind. Ohne Einfluß bleiben Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum,

²⁾ Cazeneuve, C. r. 130, 1478 [1900] und 131, 346 [1900]; Böttger, Z. f. Elektroch. 22, 69 [1916]; Feigl und Neuber, Z. f. analyt. Ch. 62, 369 [1923]. H. Fischer, Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns 4, 158 [1926], empfiehlt Diphenylthiocarbazon zum Quecksilber-nachweis.

³⁾ Die beiden Gläschchen steckten dicht nebeneinander in Bohrungen eines Holzklotzes. Die Augen waren durch ein Pappkästchen gegen fremdes Licht geschützt. Wir beobachteten gegen eine weiße Papierunterlage. Ein für so kleine Flüssigkeitsmengen geeignetes Kolorimeter stand leider nicht zur Verfügung.

⁴⁾ Durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff lässt sich der Nachweis noch empfindlicher machen. Jedoch verliert er an Sicherheit, weil sich Lösungen des Diphenylcarbazides in den genannten Lösungsmitteln auch bei Abwesenheit von Quecksilber durch Luft rotviolett färben.

⁵⁾ Bei der ersten Untersuchung ist zu prüfen, ob weiterer Diphenylcarbazidzusatz die Färbung noch vertieft.

Aluminium, Mangan und Fluorid, Chlorid (sofern die Menge beträchtlich ist, nach Natriumacetatzugabe), Sulfat, Nitrat, Carbonat, Acetat, Oxalat.

Praktisch werden diese Störungen selten in Betracht kommen. Man fällt ja das Quecksilber im Laufe der Analyse meist erst auf Kupfer oder dergleichen aus und destilliert es dann ab, so daß es keine anderen Metalle enthalten kann. Bei der in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft bekommt man es ebenfalls frei von fremden Metallen. Löst man es dann in Chlor- oder Bromwasser und vertreibt das überschüssige Halogen durch Einleiten von Luft⁶⁾, so läßt sich die Lösung, nachdem man sie mit etwas Natriumacetatlösung versetzt hat, gut kolorimetrieren. Liegt das Quecksilber als Jodid vor, so löst man dieses ebenfalls in Chlorwasser und verfährt auch im übrigen wie vorher.

Nachricht: Erst nach Erledigung der Korrektur vorstehender Mitteilung wurden wir auf die Veröffentlichung von Ménière über die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft (C. r. 146, 754 [1908]) aufmerksam, in der die kolorimetrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazid bereits beschrieben ist. Da sie keine Einzelheiten bringt, halten wir die Mitteilung unserer Erfahrungen mit dieser Methode trotzdem für nützlich. [A. 108.]

Neue Apparate.

Neuer Apparat für automatisches Auswaschen der Niederschläge.

Von Mich. Dimitroff Hadjieff.

Agrikulturchemisches Institut der Universität Sofia.

(Eingeg. 27. April 1926.)

Es gibt verschiedene Apparate für diesen Zweck (z. B. nach Haury, Berzelius, Mohr, Kaplan, Knorr, Stanek, Ehmann usw.), jeder von ihnen hat jedoch seinen Nachteil.

Es handelt sich hier um einen neuen Apparat, der allen Ansprüchen an ein vollständiges Auswaschen des Niederschlags, auch für quantitative Zwecke, entspricht. Man kann diesen Apparat für das Auswaschen verschiedener Substanzen bei gewöhnlicher und bei hoher Temperatur anwenden.

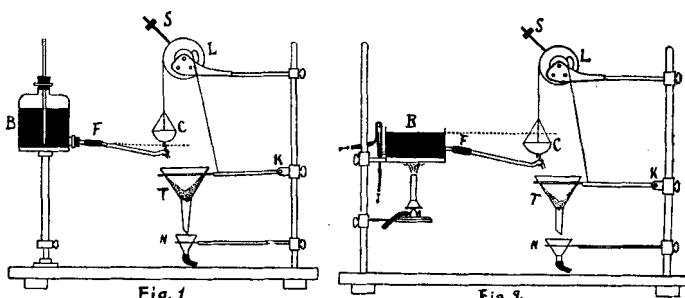


Fig. 1

Fig. 2

Der Apparat besteht hauptsächlich aus folgenden Teilen: 1. einer Mariotteschen Flasche oder einem Wasserbad mit konstantem Niveau (s. Fig. 1 u. 2 — B); 2. zwei konzentrisch festverbundenen Metallscheiben mit Regulatoren (L, S); 3. einem Filtertrichter (T). Die Scheiben haben folgenden Durchmesser: Der große — 35 mm und der kleine — 7 mm, d. h. 5:1.

Der Apparat wird zusammengestellt, wie auf Fig. 1 u. 2 gezeigt ist. Die beiden Metallscheiben und die zugehörige Schale (C) werden mittels eines Gummischlauches (F) und eines Glasröhrens mit einer Mariotteschen Flasche (Fig. 1 B), resp. einem Wasserbade (Fig. 2 B) verbunden. Die Flüssigkeit für das Auswaschen wird in die Mariottesche Flasche (Wasserbad) eingegossen. Den auszuwaschenden Niederschlag legt man samt Filter in den Trichter (T). Die Mariottesche

⁶⁾ Nicht von Kohlendioxyd, weil dieses die Empfindlichkeit der Farbreaktion verringert.

Flasche (Wasserbad) wird, wie auf Fig. 1 u. 2 gezeigt ist, aufgestellt. Durch Umdrehen der Scheiben von rechts nach links fließt die Flüssigkeit aus der Mariotteschen Flasche (Wasserbad) durch den Gummischlauch (F) und das Glasröhren in den Trichter (T). Der Gummischlauch F wird mit einem Quetschhahn gesperrt. Ist die Flüssigkeit aus dem Trichter gut ausgetropft, so wird die Schale und das Glasröhren einerseits und der Trichter mit der Substanz anderseits im Gleichgewicht gebracht. Für diesen Zweck dient die Schale C. Wird das Gleichgewicht hergestellt, so steht die Achse des Regulators wenigstens für einige Augenblicke senkrecht. Der Regulator S wird durch Abschrauben entfernt. Dann werden soviel Gramm auf die Schale gelegt, daß dieselben ein Zehntel des Gewichts der Flüssigkeit, die wir in dem Trichter ansammeln wollen, ausmachen. In diesem Falle wird die Flüssigkeit in dem Trichter vollends ausgetropft sein.

Sodann wird der Regulator in die tiefste Lage gebracht und das Scheibenpaar von links nach rechts gedreht. Durch allmähliches Aufwärtsschrauben des Regulators wird bewirkt, daß die Gewichte in der Schale allein instand gesetzt werden, von rechts nach links zu drehen. Infolgedessen sinkt die Schale, und die Flüssigkeit fängt an, den Trichter zu füllen. Bringt das Gewicht der Flüssigkeit im Trichter das zehnfache der Schalengewichte, so wird der Trichter schwerer und dreht die Kreise von links nach rechts. Dann wird das Röhrchen gehoben und die Flüssigkeit hört auf zu fließen. Der Apparat bleibt im Ruhe, bis die in den Trichter gekommene Flüssigkeit vollends ausgetropft ist. Nun sinken die Schale und das Röhrchen wieder, und die Scheiben drehen sich nach links. Die Flüssigkeit fängt wieder an, den Trichter zu füllen. Hat sich die erwähnte Menge Flüssigkeit in dem Trichter wieder angesammelt, so sinkt er, das Röhrchen wird gehoben, und die Flüssigkeit hört wieder auf zu fließen usw.

Wenn wir eine bestimmte Menge Flüssigkeit im Trichter nicht nötig haben, was für gewöhnliche Zwecke der Fall ist, stellen wir den Apparat direkt mit Flüssigkeit in den Trichter und mit Tariergranaten in die Schale ein.

Ist die Substanz schwer auszuwaschen, so wird der Apparat zuerst allein (ohne den Niederschlag) in Tätigkeit gesetzt, und letzterer später in den Trichter gebracht.

Die Menge der sich im Trichter ansammelnden Flüssigkeit hängt ab: 1. von den Gewichten, die auf die Schale gelegt werden, nachdem dieselbe und der Trichter ins Gleichgewicht gebracht worden sind; 2. von dem Gewicht und der Stellung des Regulators und 3. von dem Winkel, auf welchen die Scheiben gedreht werden. Ändert man die erwähnten Bedingungen, so können verschiedene Mengen Flüssigkeit in den Trichter gegossen werden (von einigen Gramm bis zu einigen Kilogramm). Der Apparat läßt sich auch so einstellen, daß die im Trichter befindliche Flüssigkeit vollends oder nur zum Teil austropft, worauf wieder nachgefüllt wird.

Der Trichter mit dem Niederschlag macht keine großen

Bewegungen auf bzw. abwärts, so z. B. macht das Röhrchen bei einem Winkel von 90° eine Amplitude von nur 5,4 cm auf bzw. abwärts und der Trichter in derselben Zeit nur 1 cm; bei einem Winkel von 120° macht das Röhrchen 11 cm und der Trichter nur 2 cm.

Dieser Apparat hat folgende Vorteile:

1. Einfache Konstruktion.

2. Man kann den Niederschlag mit beliebig großen Mengen Flüssigkeit auswaschen (5–10–15 kg Fl.). Die zum Auswaschen verwendete Flüssigkeit übt keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit und die Tätigkeit des Apparates aus.

3. Die in der Mariotteschen Flasche befindliche Flüssigkeit steht nicht in direkter Berührung mit jener, die schon in den Trichter eingeflossen ist, eine wichtige Bedingung beim Auswaschen der Niederschläge für quantitative Zwecke.

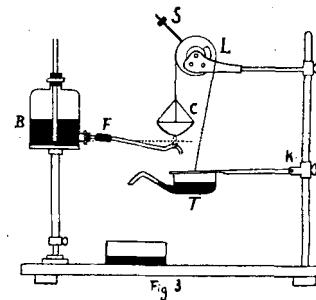
4. Der Apparat funktioniert automatisch.

5. Die Vorteile dieses Apparates zeigen sich besonders in den Fällen, wo die zum Auswaschen bestimmte Substanz nicht in Berührung mit der Luft kommen darf, da der Apparat so eingestellt werden kann, daß, bevor der Trichter völlig ausgetropft ist, neue Flüssigkeit in denselben einströmt.

6. Mit diesem Apparat kann man genau das im voraus berechnete Quantum Flüssigkeit (in den Trichter) eingleßen.

7. Der Trichter mit dem Niederschlag macht keine zu großen Schwingungen.

Der Apparat ist besonders wertvoll, wenn man eine größere Menge von Flüssigkeit zum Auswaschen notwendig hat und die Operation infolgedessen viel Zeit in Anspruch nimmt. Das gilt auch für die Fälle, bei denen man es mit schwer auszuwaschenden Substanzen zu tun hat, und wobei man oft stundenlang auf das einmalige Austropfen des Trichters warten muß.



Der Apparat kann auch zum Abmessen von genau bestimmten Mengen Flüssigkeiten benutzt werden, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist¹⁾.

¹⁾ Der im obigen Artikel beschriebene Apparat ist unter Nr. M. 85 941 patentiert worden und kann von der Firma Dr. Rob. Muencke G. m. b. H., Berlin N 4, Chausseestr. 8, geliefert werden.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte.

„Lignojen“ Maschinen- und Apparatebau G. m. b. H., Berlin. Teerabscheider, 1. gek. durch zwei ineinander gestellte, einen Ringraum einschließende Zylinder, deren innerer feststehende und bewegliche Flügelräder enthält. — 2. dad. gek., daß der Ringraum zwischen den beiden Zylindern durch eine wagerechte Scheidewand in zwei Räume getrennt wird, deren oberer die Zuführungsrohre für das Gas aufnimmt und durch Durchbrechungen der Wand des inneren Zylinders mit dessen Innenraum in Verbindung steht, während der untere Raum zur Ableitung der gereinigten Gase dient und den entsprechenden Abflußstutzen trägt. — 3. dad. gek., daß das Teersammelgefäß direkt an den Außenzylinder angeschlossen und mit einer Heizschlange ausgestattet ist. — 4. dad. gek., daß die beweglichen Flügelräder auf einer gemeinsamen Welle sitzen, die oben im Zylinderdeckel und unten in der Nabe eines rad-

ähnlichen Stutzen befestigt ist, während die feststehenden Flügelräder an der Wand des Innenzyinders sitzen. — Durch die beschriebene Apparatur wird ein sehr wirtschaftliches Teerabscheidungsverfahren ermöglicht, insofern als die Abscheidung des Teeres ausschließlich auf trockenem Wege ohne Benutzung von Wasser geschieht. Ganz abgesehen von den durch den Wasserverbrauch bedingten Kosten wird der so gewonnene Teer stark wasserhaltig, und die Entfernung dieses bei der Gewinnung hineingebrachten Wassers verursacht ihrerseits wieder erhebliche Kosten. Zeichn. (D. R. P. 420 467, Kl. 26 d, Gr. 1, vom 8. 9. 1923, ausg. 17. 12. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 2066.) dn.

Ludwig Honigmann, Bad Tölz. Verfahren zum Austragen des Gutes aus Drehringtelleröfen, 1. dad. gek., daß zum Absaugen des Produkts an der Austragstelle das abgehende Betriebsgas dient. — 2. dad. gek., daß das Betriebsgas (Heizmittel) im Kreislauf durch den Ofenraum, die Austragstelle