

Stellungnahme zu der Erwiderung von L. Andrusow<sup>1)</sup>.Von Dr. F. RASCHIG,<sup>2)</sup> Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 23. Dezember 1927)

In seiner vorstehenden Erwiderung gibt Andrusow die Bildung von Hydrazin bei der Verbrennung des Ammoniaks mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Sauerstoffmengen zu. Damit ist die eigentliche Streitfrage entschieden, und ich könnte die Wiederholung der schon vorher vorgebrachten Ansichten Andrusows mit Stillschweigen übergehen, wenn er nicht neuerdings Meinungen äußerte, die ich nicht unwidersprochen hingehen lassen kann.

3. Auch nach meiner Theorie, bei der Annahme des Imids als erstem Zwischenprodukt, führt die Einwirkung eines zweiten Moleküls Ammoniak auf dieses zu Stickstoffverlusten, denn es bildet sich nach  $\text{NH} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4$  Hydrazin, das am Katalysator unter Bildung von  $\text{N}_2$  zerfallen oder verbrannt werden wird.

Die früher von mir aufgestellte Gleichung  $2\text{NH} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die ich selbst in der letzten Arbeit nicht aufrechterhalten habe, könnte nur dann nicht zur Erklärung der Stickoxydbildung herangezogen werden, wenn man annehmen wollte, das Diimid müßte unbedingt in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen. Daß es dieses tut, folgert Andrusow aus seiner Annahme, es trete in der Reaktion eines zweiten Moleküls Ammoniak auf das Erstprodukt, bei der wirklich Verlust an gebundenem Stickstoff stattfindet, als Zwischenprodukt auf, weil dieses Erstprodukt Nitroxyl ist. Also ein Zirkelschluß, dessen Folgerung hinfällig wird, sobald man nicht Nitroxyl als Erstprodukt ansieht.

4. Die Ansicht, daß Nitroxyl unter allen Umständen vorwiegend Stickoxydul bilden müsse, habe ich nie gehabt. Ich habe nur gesagt, daß wir keine andere Reaktion des Nitroxyls kennen, und daß es daher den Boden der Tatsachen verlassen heißt, wenn man mit anderen Reaktionsmöglichkeiten operiert.

<sup>1)</sup> Siehe vorhergehende Abhandlung.<sup>2)</sup> F. Raschig Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 [1927].

5. Das Nitroxyl ist ebensowenig als Zwischenstufe der Hydrierung des Stickoxyds wie als Zwischenstufe der Ammoniakoxydation nachgewiesen. Man kann nicht die eine Hypothese als Beweis für die andere annehmen.

6. Woraus schließt Andrusow, daß ich offenbar annehme, auch bei der katalytischen Ammoniakverbrennung müsse Hydrazin nachzuweisen sein, und sogar leicht? Ich bin mir nicht bewußt, darüber je eine Meinung geäußert zu haben; ich muß im Gegenteil annehmen, daß das Hydrazin durch den Kontakt äußerst leicht zerstört wird, so daß sein Nachweis zum mindesten sehr schwierig sein wird.

Die Entscheidung, ob die Energie zur Abspaltung des Imids aus dem Chloraminmolekül aus der Neutralisationswärme (?), dem Kochen oder sonst woher genommen wird, überlasse ich Andrusow; Tatsache ist, daß aus Chloramin unter der Einwirkung von Natronlauge neben Stickstoff auch Wasserstoff in erheblicher Menge entwickelt wird, dessen Bildung ich mir nur durch den Zerfall vorher entstandenen Imids erklären kann. Und da zur Hydrazinbildung die Anwesenheit von Alkali nötig ist und die beste Hydrazinausbeute gerade bei der Zusammensetzung  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$  erhalten wird, drängt sich mir der Schluß auf, daß zunächst aus  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  wird, und daß erst das so entstandene Imid sich an Ammoniak zu Hydrazin anlagert.

7. Die Meinung, daß die Nitroxyltheorie auf der Voraussetzung beruht, daß bei der Ammoniakoxydation kein Hydrazin entstehen kann, ist nicht nur die meine, sondern sie wurde früher von Andrusow selbst ausgesprochen in den Worten: „Und da in den Reaktionsprodukten weder Hydroxylamin noch Hydrazin auch nicht bei niedrigen Temperaturen . . . nachgewiesen werden konnten, so wurde in Abhandlung I das bis jetzt noch nicht isolierte und sehr unbeständige Nitroxyl ( $\text{HNO}$ ) als Hauptzwischenprodukt der  $\text{NH}_3$ -Oxydation vermutet.“ [A. 2.]

## Quarzlampe und Quecksilbervergiftung.

Von Dr. A. Buss, Berlin.

(Eingeg. 27. Januar 1928.)

In der Dezembersitzung der Gesellschaft für innere Medizin und Kinderheilkunde, in der Prof. Fleischmann über die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Quecksilbervergiftungen berichtete, wies Prof. Zangger<sup>1)</sup> auf seine Beobachtung hin, daß bei der Gleichstromquecksilberlampe an der Anode Quecksilber verdampft. Ich kann diese Beobachtung bestätigen. In meinem Laboratorium wird an Stelle der bekannten Analysenquarzlampe eine Bachsche Höhensonne mit einem Ansatz für UV-Dunkelfilter verwendet. Die Lampe selbst befindet sich verstellbar über dem Arbeitstisch, so daß mit Leichtigkeit ein beliebig großes Arbeitsfeld zu erhalten ist. Bei den zahlreichen Quecksilberbestimmungen in Harn und Speichel, die in meinem Laboratorium ausgeführt werden, fiel mir auf, daß jedesmal, wenn die Quarzlampe längere Zeit, manchmal acht bis zehn Tage ununterbrochen brannte, die in diesem Zimmer vorgenommenen Quecksilberbestimmungen etwas zu hohe Werte ergaben. Bei einer gründlichen Besichtigung der Lampe wurde in dem Ansatz ein Kügelchen Quecksilber von etwa 1 g Gewicht gefunden.

Bei den Quecksilberuntersuchungen nach der Methode Stock ist natürlich unbedingt zu vermeiden, daß etwa die Laboratoriumsluft Quecksilberdampf enthält. Die Herkunft des

Quecksilberkügelchens in dem Ansatz konnte aber nur aus dem Brenner selbst stammen, und tatsächlich fand ich mit der Lupe an der Einführung der Anode des Brenners geringe Mengen von metallischem Quecksilber. Ich vermutete, daß die Lampe zufällig nicht in Ordnung wäre, und sandte sie im August 1927 an die Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, zur Untersuchung. Die Quarzlampen-Gesellschaft schrieb mir, daß sie die Lampe eingehend geprüft hätte, daß die Zündung normal erfolgte und der Brenner in Ordnung sei. Nochmals wies ich die Quarzlampen-Gesellschaft auf die Tatsache hin, daß aus dem Brenner Quecksilber ausgetreten sei, und bat dringend um sorgfältigste Nachprüfung, da ich das Entweichen von Quecksilberdampf unbedingt vermeiden müsse. Wiederum antwortete die Quarzlampen-Gesellschaft, der Brenner sei tatsächlich in Ordnung, und fuhr in ihrem Brief fort: „Bei dem von Ihnen wahrgenommenen Quecksilberentweichen kann es sich nur um ganz geringfügige Quecksilberkügelchen handeln, die sich wegen, wenn auch nur momentaner, Überspannung aus dem Pol herausdrücken mußten. Es handelt sich aber keineswegs um Quecksilber aus dem Brenner selbst, sondern nur um etwas Dichtungsquecksilber, das sich oberhalb der Hauptabdichtung befindet. Selbst wenn die Hälfte dieses Dichtungsquecksilbers verloren ging, würde der Brenner immer noch höchst einwandfrei weiter funktionieren.“

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 69 [1928].

In meinem Laboratorium wird die Quarzlampe zu Untersuchungszwecken im ultravioletten Licht verwendet, wobei sie, wie erwähnt, in einigen Fällen mehrere Tage und Nächte ununterbrochen brennt. In welchem Fall das Quecksilber nun austritt, ob beim Dauerbrennen oder beim häufigeren Zünden, konnte ich noch nicht feststellen. Es bleibt die Tatsache bestehen, daß aus meinem Brenner Quecksilber ausgetreten ist, das bei der hohen Temperatur der Lampe lebhaft verdampft. In allen Fällen, wo eine Quarzlampe als Analysenlampe oder Höhengsonne verwendet wird, scheint die Gefahr der Quecksilberverdampfung vorzuliegen.

Ich kann also die Beobachtung von Prof. Zangger bestätigen und werde, zur Zeit mit einer Methode des Nachweises und der Bestimmung geringer Mengen Quecksilber in der Luft beschäftigt, versuchen, mittels dieser Methode weitere Ausschlüsse über die Möglichkeit des Entweichens von Quecksilber aus der Lampe festzustellen.

Es ist wohl anzunehmen, daß es sich nur um „herausgedrücktes Dichtungsquecksilber“ handelt, aber es scheint auch sicher, daß bei den hohen Temperaturen der Lampe das Dichtungsquecksilber auch als Dampf denselben Weg findet, ohne daß nach Erlöschen und Abkühlen der Lampe hier wieder metallisches Quecksilber zu sehen ist. [A. 25.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Zur Kenntnis titrimetrischer Kohlensäurebestimmungen.

Von LENNART SMITH und GUNNAR WODE, Lund.

(Eingeg. 4. Januar 1928.)

Bei einer analytischen Untersuchung der Zusammensetzung der Wässer aus den Torrebergabohrungen der Stadt Malmö untersuchten wir aus speziellen Ursachen besonders die verschiedenen Bestimmungsmethoden für Kohlensäure und sammelten dadurch ein ziemlich umfassendes Ziffernmaterial. Dies hat uns einen interessanten Vergleich zwischen den genannten Methoden erlaubt, wodurch über deren Genauigkeit und praktische Verwendbarkeit neue Auskunft gewonnen wurde. Da wir außerdem in der Literatur kein Zahlenmaterial von solcher Umfassung wie das unsrige haben finden können, so halten wir eine Veröffentlichung für angezeigt.

#### Bemerkungen zu den analytischen Methoden.

##### 1. Bestimmung freier Kohlensäure.

Wenn, wie unten immer vorausgesetzt wird, die Menge der freien Kohlensäure genügend groß ist, um die Gegenwart merkbarer Mengen Carbonationen zu verhindern, sind mehrere sowohl direkte als auch indirekte Methoden denkbar. Insgesamt sind vier Methoden zur Verwendung gekommen. Bei vollständiger Analyse hat man am einfachsten: Freie Kohlensäure =  $\Sigma$ -Säuren —  $\Sigma$ -Basen. Daneben ist: Freie Kohlensäure = Gesamtkohlensäure — Bicarbonationen; die letzteren werden solchenfalls bei Gegenwart von Methylorange titriert. Weiter ist eine von Ramberg<sup>1)</sup> benutzte Methode verwendbar. Er berechnet aus einer Totalkohlensäurebestimmung und einer „Winkler-Westerberg“-Titrierung<sup>2)</sup> die freie Kohlensäure. Man erhält sie als Differenz zwischen zwei größeren Zahlen. Der prozentuale Fehler in der Bestimmung der freien Kohlensäure wird also um so größer, je kleiner der Gehalt der Wässer an Kohlensäure ist. Die einfachste Methode ist die direkte Titrierung mit Phenolphthalein als Indikator. N. Bjerrum<sup>3)</sup> findet, daß man Kohlensäure mit Natronlauge und viel Phenolphthalein (0,3 ccm 1%iger Lösung pro 100 ccm Wasser) einbasisch titrieren kann. Der beste Endpunkt soll eine Wasserstoffionenkonzentration von  $pH = 8,4$  haben: Puffergemisch von 3,7 ccm „Salzsäure“ und 6,3 ccm „Borat“ nach Sørensen. Mit einem solchen Puffer als Vergleichslösung haben wir freie Kohlensäure titriert.

Bjerrum schätzt den wahrscheinlichen Fehler zu  $1/70$  der zur Neutralisation nötigen Alkalimenge. Wenn aber schon vor dem Anfang der Titrierung neben

Kohlensäure auch Bicarbonat zugegen ist, so sollte der Fehler in Prozent der Summe dieser beiden Konzentrationen berechnet werden. Die praktische Begrenzung der Methode ist also durch die Theorie bestimmt. Das Fehlerprozent scheint aber nach den Resultaten dieser Untersuchung ein wenig kleiner zu sein, als von Bjerrum geschätzt wird. Von Interesse ist die Bemerkung Bjerrums, daß die Fehler bei dieser Titrierung vom Volumen unabhängig sind. „Aber“, fügt er hinzu, „die experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Schlüsse steht noch aus.“

Der Praktiker hat schon lange die Phenolphthaleinmethode benutzt, meist als „Seyler-Trillichs-Methode“. Tillmanns und Heublein<sup>4)</sup> studierten die praktische Ausführung der Bestimmung eingehend, und ihr Verfahren wird gewöhnlich von den Handbüchern der Wasseranalyse empfohlen. Sie sagen, die Titration solle mit einer bestimmten Phenolphthaleinmenge geschehen, bis eine fünf Minuten bestehende, „eben, aber deutlich sichtbare, Rosafärbung“ entsteht. Dieser Ausdruck ist sehr unbestimmt. Wir versuchten, ohne Eichungslösung bis zu einer „bestehenden“ Rosafärbung mit Sodalösung (nach Kluts Angaben) zu titrieren, erhielten aber sehr unbefriedigende Resultate. Nach langer Übung kann man möglicherweise die richtige Farbe treffen. Tillmanns und Heublein haben auch versucht, immer bis zu einer bestimmten Phenolphthaleinfarbe mit Eichungslösung zu titrieren, haben jedoch diese Methode verworfen, teils weil sie umständlicher ist, und teils weil — wie sie sagen — viele Augen kleine Farbdifferenzen nicht sehen können, diese Differenzen jedoch beträchtliche Kohlensäuremengen bedeuten können, besonders wenn die Bicarbonatkonzentration beim Endpunkte groß ist. Aber auch, wenn man, wie sie vorschlagen, die Indikatorkonzentration so wählt, daß der Indicator von einer Bicarbonatlösung eben gefärbt wird, vermeidet man die letztgenannten Schwierigkeiten nicht. In  $n/10$ -Bicarbonatlösung muß man nach ihren eigenen Versuchen viele Kubikzentimeter  $n/10$ -Salzsäure zusetzen, um Entfärbung zu erhalten, in  $n/100$ -Lösung aber sind einige Tropfen genügend. Dies bedeutet ja, daß Tillmanns Methode für konzentrierte Lösungen unbrauchbar ist. Tillmanns und Heublein geben auch  $n/100$ -Bicarbonatkonzentration als die obere Grenze der Titration freier Kohlensäure an. Wir haben bei den genannten Verfassern keine Angabe über die mit der Methode zu erreichende Genauigkeit finden können.

<sup>1)</sup> Unsere Arbeit war eine Fortsetzung von früheren, besonders von L. Ramberg (Lunds Univ. Årsskrift N. F. Afd. 2, Bd. 8, Nr. 5 [1912]) ausgeführten Untersuchungen, die die eventuellen Veränderungen der Wässer durch die Verwendung der Brunnen zum Gegenstand hatten.

<sup>2)</sup> Diese Methode wird S. 210 beschrieben.

<sup>3)</sup> Ahrens, Vorträge, Bd. 21 [1914].

<sup>4)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 23, 289 [1917].