

Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Chloride, ein- und zweibasische Säuren, Ester) sich mit Resorcin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu in alkalisch-wässriger Lösung grün fluorescierenden Produkten, z. B. „Acetfluorescein“ und „Succinylfluorescein“, kondensieren<sup>6)</sup>, daß aber andererseits die Fluoresceinreaktion immer noch vielfach unbedenklich zum Nachweis von Phthalsäure, z. B. in vergälltem Alkohol, benutzt wird<sup>7)</sup>. Die von W. Treibs<sup>8)</sup> im Rahmen einer „Literaturzusammenstellung über die Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren“ ausgesprochene Warnung vor der Anwendung der Fluoresceinreaktion zum Phthalsäurenachweis scheint also — vielleicht auch wegen des umfassenderen Titels der Arbeit — nicht allgemeine Beachtung gefunden zu haben.

Bei der nach obiger Vorschrift ausgeführten Resorcinschmelze der verschiedensten höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Ölsäure, Elaeostearinsäure), auch von Naphthensäuren und von Holzöl selbst erhielten wir stets positive Fluoreszenzreaktionen; allerdings war die Fluoreszenz des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes meist dunkelgrün (im Gegensatz zum reinen leuchtenden Gelbgrün des echten Fluoresceins) und nicht sehr stark, während die Lösungen im durchfallenden Licht viel dunkler (rotgelb bis rotbraun) erschienen als bei Fluorescein.

Bedeutend ähnlicher dem echten Fluorescein erwies sich dagegen das Kondensationsprodukt aus Resorcin

<sup>6)</sup> Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 6, S. 800–804, 811/12. Rajendra Nath Sen u. Nripanda Nath Sinha, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2984 [1923]; Chem. Ztrbl. 1924, I, 1531. R. N. Sen u. Sarbani Sahaya Guha Sircar, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. 1, 151 [1924]; Chem. Ztrbl. 1925, I, 1993.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. J. A. Handy u. L. F. Hoyt, Journ. Amer. pharmac. Assoc. 11, 928 [1923]; Chem. Ztrbl. 1923, III, 1359. R. E. Andrew, Ind. Engin. Chem. 15, 838 [1923]; Chem. Ztrbl. 1923, IV, 908. S. Levinson, Ind. Engin. Chem. 17, 929 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 1894. Dagegen H. Leffmann u. M. Trumper, Amer. Journ. Pharmac. 97, 507 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 183.

<sup>8)</sup> Ges. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle 5, 605 [1921].

und Eisessig, und das aus Bernsteinsäure und Resorcin erhaltene Produkt war von Fluorescein weder an der Farbe noch an der Fluoreszenz der alkalischen Lösung zu unterscheiden.

Es gelang uns aber, die Kondensationsbedingungen so zu variieren, daß von den oben genannten Stoffen nur Phthalsäure eine grünfluorescierende Lösung gab, während die übrigen Säuren mehr oder weniger dunkel gefärbte, aber nicht fluorescierende Lösungen lieferten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir die konzentrierte Schwefelsäure bei der Kondensation wegließen, dafür aber die Temperatur auf 205–210° (d. h. etwas über den Schmelzpunkt des Phthalsäureanhydrids) steigerten<sup>9)</sup>. Die Erhitzungsdauer von 3 Minuten wurde beibehalten. Die Fluoresceinbildung war zwar nach dieser Zeit anscheinend noch nicht beendet, genügte aber für den vorliegenden analytischen Zweck, während eine entsprechende Reaktion der übrigen Säuren, insbesondere auch der Bernsteinsäure, auf diese Weise sicher vermieden wurde. Zum Beispiel konnte auf diese Weise 1% Phthalsäure in Mischung mit Stearinsäure deutlich nachgewiesen werden. Die Frage, inwieweit etwa auch andere als die oben genannten Stoffe (z. B. Aldehyde oder Ketone) unter den veränderten Bedingungen nicht mehr mit Resorcin reagieren, wurde von uns einstweilen aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Nach der so verbesserten Fluoresceinreaktion, bei welcher ein- und zweibasische aliphatische Säuren nicht die Reaktion gaben, wurden nun die aus Elaeostearinsäure in der angegebenen Weise hergestellten Oxydationsprodukte nochmals auf Phthalsäure geprüft. Die Prüfung fiel nunmehr, im Einklang mit unserem sonstigen negativen Befund an Phthalsäure, negativ aus, so daß die eingangs zur Diskussion gestellte Formulierung offenbar nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht.

Über die möglichen positiven Vorgänge bei der Halogenabspaltung, z. B. über die etwaige Bildung sauerstoffhaltiger oder polymerisierter Produkte, sind noch Versuche im Gange. [A. 29.]

<sup>9)</sup> S. a. die präparative Darstellung von Fluorescein ohne Kondensationsmittel; Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 2060 [1896].

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von Dr. RUDOLF THILENIUS und Dr. ROBERT WINZER.

Phys.-Chem. Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 21. Dez. 1928.)

Bei einer Untersuchung über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers unter verschiedenen Bedingungen waren wir den ausführlichen Vorschriften von A. Stock und seinen Mitarbeitern gefolgt und waren dabei auf gewisse Schwierigkeiten gestoßen, die uns veranlaßten, uns von neuem prinzipiell mit dieser Frage zu beschäftigen.

Nachdem eingehendste und auf buchstäblich über Zehntausende von Ablesungen an der Mikrowaage sich stützende Untersuchungen dargetan hatten, daß zumindest mit dem von uns benutzten Exemplar einer Mikrowaage eine größere Sicherheit der Einzelwägung — nach dem Interpolationsverfahren mit fünf Umkehrpunkten und zwei einschließenden Nullpunktsbestimmungen — als  $\pm 2\gamma$  nicht zu erhalten war, wandten wir uns der colorimetrischen Quecksilberbestimmung

nach C a z e n e u v e<sup>1)</sup> und M e n i è r e<sup>2)</sup> zu und haben die hierzu dienende Bildung der blauen Additionsverbindung von Quecksilber und Diphenylcarbazon eingehend studiert. Wir fanden dabei, daß in Schichten von 30 mm Dicke die sichere Erkennbarkeit der Farbstoffbildung bei etwa 0,2  $\gamma$ /ccm aufhört, konnten also die von den französischen Entdeckern angegebene Empfindlichkeitsgrenze bestätigen, die sich auch mit dem von Stock und Z i m m e r m a n n angegebenen Wert von 0,05  $\gamma$  in 0,5 ccm bei 50 mm Schichtdicke praktisch deckt. Wie weit sich die absolute Nachweisgrenze herabsetzen läßt, ist dann nurmehr eine Frage der praktisch möglichen Konzentrationssteigerung durch Einsparung an Lösungsmittel. Gelänge es, den 30 mm tiefen Colorimeter-

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1478.

<sup>2)</sup> Ebenda 146, 754.

becher so eng zu machen, daß er nur noch 0,1 ccm faßt — und warum sollte man nicht noch wesentlich unter diese Grenze kommen können? —, so wäre die absolute colorimetrische Nachweisgrenze schon auf 0,02  $\gamma$  herabgesetzt.

Ferner fanden wir, daß völlig reine und „neutrale“ Quecksilberchloridlösungen eine auffallend beständige kolloidale Farbstofflösung ergeben, die nach 24stündigem Stehen mit frisch bereiteter Vergleichslösung aus der gleichen Flasche verglichen noch bis zu 90% ihrer anfänglichen Farbintensität bewahrt hatte. Dagegen bestätigte sich auch die Angabe von Stock, daß die geringsten Spuren von Säuren, Alkalien oder Salzen den Farbstoff sofort ausflockten, die geringsten Chlorspuren ihn zerstörten, und daß, freilich nicht in Übereinstimmung mit Herrn Stock, weder Harnstoff, der sich bei unseren Versuchen in reinen Testlösungen überhaupt als in jeder Beziehung wirkungslos erwies, noch Natriumacetat instande war, diese Störung zu paralysieren. Dagegen trat durch Natriumacetatzusatz eine ganz außerordentliche Vertiefung der Farbintensität des als Reagens benutzten Diphenylcarbazon ein, die so stark ist, daß sie eine brauchbare Colorimetrierung fast völlig unausführbar macht. Diese Schwierigkeit dürfte auch der Grund dafür gewesen sein, daß nach der Stock'schen Vorschrift bei Quecksilbermengen unter 1  $\gamma$ /ccm nur Harnstoffzusatz benutzt und erst bei höheren Konzentrationen statt dessen Natriumacetat zum Abstumpfen der Säure verwendet werden soll.

Es ist nun beim Lösen des in einem engen Röhrchen gebildeten Quecksilberkondensats, wie es im letzten Stadium des Stock'schen Arbeitsganges erhalten wird, in Chlorwasser gar nicht möglich, die Bildung von Salzsäure durch Umsetzung des Chlors mit dem Lösungswasser völlig zu verhindern. Allerdings gelang es Stock, durch Einleiten nur einiger Blasen gasförmigen Chlors in die wenigen Tropfen Wasser zum Lösen, diese Säurebildung auf ein Mindestmaß zu beschränken, eine Einzelheit, die wir mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Stock verdanken und die leider in seiner Veröffentlichung versehentlich nicht angegeben wurde. Aber auch dieses Minimum ist noch immer sehr merklich störend. Ferner gelingt das Entfernen des Chlors auch nicht immer ganz vollständig.

Das Verschwinden der blauen Färbung der Additionsverbindung der Diphenylcarbazonverbindung mit dem Quecksilbersalz besteht nicht in einer chemischen Veränderung der Natur der Verbindung, sondern in dem Ausflocken seiner kolloidalen Lösung durch Elektrolyte. Wir haben daher versucht, die Ionenkonzentration zu bestimmen, bei der das Ausflocken in der für die Messung in Betracht kommenden Zeit eintritt.

Zuerst wurde potentiometrisch die Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen bestimmt, in denen die Reaktion einwandfrei verläuft, bei Anwendung reiner Komponenten.

1. Lösungswasser . . . . .  $pH$  4,11 4,08 4,11
2. verschiedene  $HgCl_2$ -Lösungen,  
2—16  $\gamma$  Hg/ccm . . . . .  $pH$  4,06—4,14
3. wie 2. + 1 ccm Diphenylcarbazon-  
lösung . . . . .  $pH$  4,01—4,05

Zusatz von drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung zu 5 ccm des Wassers bzw. der Lösungen änderte diese Werte nicht.

Eine etwa  $n_{0,0001}$  starke Säure stört die Reaktion demnach nicht.

Beim Auflösen der Komponenten in  $n_{0,001}$  Salzsäure,  $pH$  3,01, tritt dagegen keine Färbung mehr ein.

Die Grenze der Beständigkeit der kolloidalen Lösung liegt also zwischen  $pH = 4$  und  $pH = 3$ , sie wurde zu  $pH = 3,5$  für Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt, indem zu einer Farblösung solange  $n_{0,001}$  Säure gegeben wurde, bis innerhalb 10' Ausflockung eintrat.

Für Salze einwertiger Ionen (NaCl, KCl) liegt die Ausflockungsgrenze für die gleiche Zeit bei einer Konzentration von etwa  $n_{0,001}$ . Für schwache Elektrolyte (Ammonacetat) kann die Konzentration auf  $n_{0,01}$  ansteigen. Borsäure fällt auch in gesättigter Lösung nicht.

Nach dieser Feststellung der Grenze der Ausflockung wurde die Ionenkonzentration der nach der Stock'schen Arbeitsmethode durch Auflösen des Metallkondensats in Chlorwasser resultierenden Quecksilberchloridlösung gemessen.

Das Quecksilber in den Kondensationsröhrchen wird in gesättigtem Chlorwasser gelöst, der Überschuß des Chlors mit Luft vertrieben. Das  $pH$  eines Chlorwassers (bei Tageslicht hergestellt, in brauner Flasche aufbewahrt) nach 6stündigem Durchleiten von Luft beträgt 1,83. Die starke Acidität des Chlorwassers war zu erwarten, da Chlorwasser immer, besonders bei Belichtung, Salzsäure enthält. Um festzustellen, wie weit die Acidität durch Ausschluß des Tageslichtes usw. herabgedrückt werden kann, wurden Proben von je 2 ccm Leitfähigkeitswasser im Dunkeln mit Chlor und dann mit Luft behandelt und gemessen.

$pH$ nach 4stündigem Durchleiten von Luft . .	2,26
$pH$ „ 20 „ „ „ „ „ „ . .	2,36

Mit dieser Lösung konnte eine aus reiner Quecksilberchloridlösung erzeugte blaue Färbung glatt ausgeflockt werden.

In einer solchen sauren Lösung, die befähigt ist, bestehende Lösungen des Farbstoffs zu entfärben, ist eine colorimetrische Bestimmung nach Zusatz von Carbazon natürlich nicht möglich.

Daß der Harnstoff die Störung durch Wasserstoffionen nicht beeinflusst, möge durch folgende Versuche illustriert werden: 1. Eine Lösung von Sublimat, enthaltend 2  $\gamma$  Metall im Kubikzentimeter Leitfähigkeitswasser ( $pH = 4,06$ ) ergibt eine haltbare Menière-Reaktion. 2. Die gleiche Lösung in Wasser vom  $pH = 3,4$  ist nach 5 Minuten farblos. 3. Die gleiche Lösung wie unter 2., aber mit drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung auf 1 ccm versetzt, ist ebenfalls nach 5 Minuten entfärbt. Der Harnstoffzusatz war also nicht instande, die Säurewirkung zu neutralisieren oder auch nur abzuschwächen, und dies nicht einmal in relativ noch hoher Metallkonzentration. Die Wirkungslosigkeit des von Stock zum Unschädlichmachen der Säure empfohlenen Zusatzes von Harnstoff auf die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch potentiometrische  $pH$ -Messungen kontrolliert:

$pH$ gesättigter Harnstofflösung . . .	7,02
$pH$ in 5 ccm der entchlorten Lösung .	2,36
+ 1 ccm ges. Harnstofflösung . . .	2,46
+ 5 ccm „ „ „ . . .	2,56

Der Zusatz von Harnstoff hat auf die Wasserstoffionenkonzentration also nur einen kleinen Einfluß. Ein Abstumpfen der Säure durch Alkali oder Pufferlösung kommt nicht in Betracht, da Neutralsalze ebenfalls störend auf den Reaktionsverlauf wirken (s. oben). Versuche mit einer Borsäure-Borax-Pufferlösung zeigten, daß das bei der Neutralisation der Salzsäure entstehende Kochsalz bereits genügt, um die Färbung mit Diphenylcarbazonlösung rasch verschwinden zu lassen, trotzdem das  $pH$  dieser gepufferten Lösung 5,8 war, d. h. die Acidität der Lösung weit unter der Störungsgrenze lag.

Wir versuchten nun, diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß wir das Quecksilberkondensat im Mikrobombchen in trockenem Chlorgas einschmolzen und durch Erhitzen in Sublimat überführten. Wurde dieses dann geöffnet, so konnte durch mehrmaliges Abpumpen des Gases mit der Wasserstrahlpumpe und jedesmaliges Nachspülen mit Luft das Chlor äußerst rasch und vollständig entfernt werden, und das zurückbleibende, völlig chlor- und salzsäurefreie Mercurichlorid gab nach Lösen in reinem Wasser eine sehr haltbare und farbenreine *Ménière*-Reaktion bei Vermeidung aller sonstigen Zusätze.

Bevor wir auf die Einzelheiten dieses Teiles der Untersuchung eingehen, müssen wir mit einigen Worten der besonderen Schwierigkeiten gedenken, die beim Colorimetrieren dieser Lösungen zu beachten und zu beheben sind.

Es sind hier Lösungen zu vergleichen, die gleichzeitig durch zwei Farbkörper gefärbt sind, von denen der eine in stets sich gleichbleibender Stärke anwesend ist, während die des anderen variiert und als Maß für den zu bestimmenden Stoff dienen muß. Daraus folgt sogleich zweierlei.

Erstens wird die resultierende Farbintensität um so mehr von dem als Meßgrundlage benutzten Farbstoff abhängen, je schwächer der Farbanteil des anderen ist, und folglich die Einstellung relativ um so schärfer erfolgen können, je mehr der Begleitfarbstoff zurücktritt. Zweitens wird bei Benutzung des Dubosq-Colorimeters und bei Beleuchtung mit weißem Licht nur dann Gleichheit der zu vergleichenden Felder eintreten können, wenn in beiden Lösungen gleichzeitig für beide Farbstoffe Intensitätsgleichheit herbeigeführt werden kann. Durch Variation der Schichtdicke ist das natürlich nur möglich, wenn das Intensitätsverhältnis beider Farbstoffe in der Prüflösung gerade gleich demjenigen in der Vergleichslösung ist. Denn nur dann tritt Gleichheit bei entsprechender Schichtdicke bzw. Tauchtiefe ein, und nur hierbei erhält man Intensitätsgleichheit auch für die Begleitfarbe. In allen anderen Fällen entsteht die Helligkeitsgleichheit bei Verschiedenheit der Vergleichsfelder in bezug auf die Mischfarbe. Allerdings ließe sich dieser Fehler dadurch vermeiden, daß man mit einem Licht beleuchtet, für welches der Begleitfarbstoff überhaupt keine Absorption zeigt, der zu bestimmende Farbstoff eine möglichst große. Genähert sucht Stock dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß er bei dem Licht einer gelben Dunkelkammerlampe colorimetriert, und er erreicht damit auch fraglos eine gewisse Verbesserung. Indessen ist die oben formulierte Forderung in praxi nie streng erfüllbar, sondern nur genähert. Auch hierbei wird der Fehler natürlich um so fühlbarer, je stärker die Intensität des Begleitfarbstoffes die des zu messenden überwiegt, und je weiter die Intensitäten der Meßfarbe in Prüflösung bzw. Vergleichslösung auseinanderliegen.

Nun hat Bürker<sup>3)</sup> gezeigt, wie man in solchen Fällen durch geeignete Abänderung des Meßverfahrens die Störung durch den zweiten Farbstoff kompensieren kann. Er erreicht dies durch Hinzufügen zweier Tröge konstanter Länge zum Dubosq-Colorimeter und derartige Koppelung seiner Tauchstäbe, daß sie stets gleich tief eintauchen. Er hat dann also in jedem der beiden Lichtwege zwei Tröge übereinander, oben einen von

festen, unten einen von veränderlicher Länge. Bringt er nun in den linken festen Trög Lösungsmittel mit allen Reagenzien, aber ohne den zu messenden Körper, in den rechten die Vergleichslösung mit allen Reagenzien, in den linken variablen Trög die Lösung des zu messenden Stoffes mit allen Reagenzien und in den rechten variablen wieder nur Lösungsmittel mit allen Reagenzien, so hat er beide Lichtwege unter allen Umständen, also auch bei allen Tauchtiefen, völlig identisch gemacht, insbesondere also auch identisch für Begleitfarbstoffe, dagegen im allgemeinen nicht identisch einzig für den zu messenden Körper. Stellt man nun jene Tauchtiefe her, für die dann diese Identität ebenfalls herbeigeführt ist, so müssen beide Felder nicht nur helligkeitsgleich, sondern auch ihrer spektralen Zusammensetzung nach gleich sein. Ein nach diesem Prinzip gebautes Kompensationscolorimeter, wie es Ernst Leitz in Wetzlar herstellt, scheint uns für Messungen der hier vorliegenden Art geradezu notwendig, und wir haben uns desselben bei unseren Messungen ausschließlich bedient. Daß es auch hierbei zum mindesten zweckmäßig, praktisch gesprochen, äußerst vorteilhaft ist, die Intensität der Begleitfarbe so schwach wie nur irgend möglich zu machen, ist wohl überflüssig zu sagen. Das aber ist bei dem durch trockene Chlorierung erhaltenen reinen und neutralen Sublimat, wie oben schon gesagt, möglich.

Notwendig aber scheint uns, hier auf einen praktisch wichtigen Punkt hinzuweisen. Wenn es uns auch gelungen ist, die Beständigkeit der kolloidalen Lösung des Farbstoffes von Cazenove sehr zu verbessern, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß diese Pseudolösungen unbeständig sind und dauernd Spuren des Farbkörpers ausscheiden. Dieser Niederschlag setzt sich auf alle benetzten Flächen der Meßtröge ab und verrät sich schließlich auch bei flüchtiger Betrachtung durch seinen grünlichen, an festes Methylviolett erinnernden Metallglanz. Lange vorher aber hat der Niederschlag die von dem zur Messung dienenden Licht zu durchsetzenden Glasoberflächen, also die untere Tauchstabfläche und die innere Fläche des Trogbodens, so stark belegt, daß eine meßbare, sich über die im Trög zu messende überlagernde Absorption entsteht, die deren Betrag zu hoch erscheinen läßt. Aus diesem Grund ist es unumgänglich notwendig, die genannten Flächen nach jeder Messung durch Abwischen mit verdünnter Salpetersäure und Waschen mit Wasser zu reinigen. Tröge mit festem Boden sind daher höchst unzweckmäßig, und es sollten nur Tröge verwendet werden, deren Bodenplatten ähnlich wie die planen Verschlussplatten an Polarimeterrohren nach Abschrauben eines Fassungsringes abgenommen, gereinigt und flüssigkeitsdicht wieder angebracht werden können. (Bei dem schon genannten Instrument von Leitz ist diese Forderung erfüllt.)

Wenden wir uns nunmehr zu den Belegversuchen, die wir angestellt haben, um die Brauchbarkeit bzw. Überlegenheit der trockenen Chlorierungsmethode über die Chlorierung mit Chlorwasser zu beweisen.

Wir hatten bei anderer Gelegenheit gefunden, daß man durch Zerdrücken eines winzigen Quecksilbertropfchens zwischen zwei Objektträgern leicht Tröpfchen erhalten kann, die 2–3  $\mu$  im Durchmesser haben und sich mit entsprechend starken Trockensystemen (korrigiert zur Benutzung ohne Deckglas!) sehr genau messen lassen. Solche Tröpfchen müssen nach Rechnung unter 0,0001  $\gamma$  wiegen. 5,2  $\mu$  Durchmesser ergeben 0,001  $\gamma$ , 52  $\mu$  = 1  $\gamma$ . Sie lassen sich mit einer spitzen Nähnadel sehr gut aufnehmen, auf einen reinen Objekt-

<sup>3)</sup> K. Bürker, Ein neuer Colorimeter mit völlig symmetrischem Strahlengang, Ztschr. angew. Chem. 36, 427 [1923] (s. a. Liste Mikro E 2010 der Fa. Ernst Leitz, Wetzlar: Colorimeter mit völlig symmetrischem Strahlengang nach Bürker).

träger übertragen, nachmessen, wieder aufnehmen und in ein Glasröhrchen überführen, ohne ihren Durchmesser zu ändern. Um von der durch die Abplattung der Berührungsfläche mit dem Objektträger, also der Abweichung von der Kugelgestalt, möglicherweise herührenden Verschiedenheit des wahren Gewichtes von dem aus dem Durchmesser berechneten eine Vorstellung zu bekommen, haben wir zunächst bei einer Anzahl solcher Tröpfchen ihren größten Durchmesser und den Durchmesser ihrer Auflagefläche gemessen. In dem Bereich von 0,05–250  $\gamma$  erwies sich das Verhältnis dieser Größen als konstant. Ist  $d_t$  der Tropfendurchmesser und  $d_a$  der Durchmesser der Auflagefläche, so ergibt sich  $\frac{d_a}{d_t} = 0,54$ . Nunmehr bestimmten wir bei einer größeren Zahl von Tropfen das Gewicht auf der Mikrowaage und erhielten folgende Werte:

Durchmesser in $\mu$	Gewicht	
	berechnet aus $\varnothing$	gefunden
161	28,5	24,2
172	35	33,4
222	75	77,8
241	92	89,3
280	150	146,4
325	235	235,3
338	245	247,3

Das zu erwartende Mindergewicht war auffälligerweise nicht vorhanden. Es hätte uns aber zu weit geführt, durch Untersuchung der Krümmungsverhältnisse des Tropfens nachzuweisen, wie diese Gewichtskompensation zustande kommt.

Die indirekte Gewichtsbestimmung durch mikroskopisches Ausmessen wollte schon A. Stock<sup>4)</sup> zur Grundlage eines analytischen Verfahrens machen, doch ist es damals nicht gelungen, das destillierte Metall mit Sicherheit zu einem einzigen ausmeßbaren Tropfen zu vereinigen. Wir sind mit der Ausarbeitung einer entsprechenden Methodik beschäftigt, über die wir später berichten werden.

Ein solcher gemessener Tropfen von 0,5–50  $\gamma$  Gewicht wurde nun mit einem 0,1 mm starken Draht aus Feingold aufgenommen, das mit Quecksilber beladene Ende in ein einseitig geschlossenes und etwa 4 cm vor dem geschlossenen Ende ausgezogenes Röhrchen aus Schottischem Fiolaxglas, etwa 6 mm weit, eingeführt, die Drahtspitze abgeschnitten und in den geschlossenen Teil überführt (a). Nun wird etwa 4 cm vor der ersten Verengung abgezogen und die feine Capillare etwa

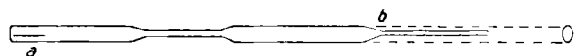


Abb. 1.

5 cm weit von b abgeschnitten. Durch Erhitzen des geschlossenen Endes wird das Quecksilber in den zwischen den Verengungen liegenden, gekühlten Teil überdestilliert. Nach der Destillation wird der geschlossene Teil mit dem Draht kurz abgeschnitten, und der das Kondensat enthaltende, jetzt beiderseits offene Teil mit seiner Capillare in das Anschlußrohr für die Chlorzuleitung eingeführt. Dieses besteht aus einem kurzen, kurz vor dem einen Ende etwas verengten Stückchen Biegerohr von etwa 5–6 mm lichter Weite, in dessen Ende ein winzig kurzes Stückchen, etwa 2 mm weiten, schwarzen oder roten Capillarschlauches hineingesteckt

wurde. Das so vorbereitete Röhrchen sieht wie Abb. 2 aus:



Abb. 2.

Nunmehr werden 20–30 Blasen durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenes Bombenchlor durch das Röhrchen geleitet, das freie Ende mit der Sparflamme zugeschmolzen, das Röhrchen aus der Manschette herausgezogen und das andere Ende gleichfalls zugeschmolzen. Dieses Rohr, das Mikrobömbchen, wird im Kupferblock mit geeigneter Bohrung und Verschlusskappe 15 Minuten seiner ganzen Länge nach auf 250° erhitzt. Die Reaktion des Metalles im Dampfzustand mit dem Chlor läuft nach der mikroskopischen Beobachtung fast momentan ab. Nach dem Chlorieren wird das Bömbchen so weit aus dem Block herausgenommen, daß die Capillare herausragt und mit Fließpapier und Wasser gekühlt werden kann. In dieser Stellung wird drei Stunden bei 250–300° gehalten. Das Quecksilberchlorid sublimiert in die Kühlzone und setzt sich dort in großen, einheitlichen Kristallen ab. Die Sublimationsdauer von 2–3 Stunden ist erforderlich, noch bei 1–1½stündiger Behandlung fallen die Werte etwas zu niedrig aus. Nach der Sublimation und völligem Erkalten wird das Rohr am rückwärtigen, capillaren Ende geöffnet, durch eine ähnliche Verbindung, wie oben beschrieben, mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert. Nach dem Evakuieren läßt man durch Lüften der Gummimanschette Luft einströmen, dann wird wieder evakuiert usw., und diese Entfernung des Chlors noch etwa dreimal wiederholt. Durch Erhitzen der äußersten Spitze des Capillarrohres mit der Sparflamme werden die dort befindlichen geringen Mengen Quecksilberchlorid höher in den Schenkel hineinsublimiert, und hierauf die äußerste Spitze abgeschnitten. Das Quecksilberchlorid in der Capillare wird mit einer gemessenen Menge Wasser durch Aufsaugen gelöst, die Lösung mit einem Tropfen Diphenylcarbazonlösung (konzentrierte alkoholische Lösung mit Alkali auf das Vierfache verdünnt) versetzt und nach den Vorschriften von Bürker (vgl. Meßschrift Leitz) colorimetriert.

Das benutzte Colorimeter war vorher auf optische Symmetrie durch Vertauschen der Meß- und Vergleichsgefäße rechts und links der Symmetrieachse geprüft worden. Zur Eichung des Apparates wurden Indigocarminlösungen bekannten Gehaltes benutzt und für sie das Beersche Gesetz als richtig angenommen. Die Beobachtungen erfolgten in mit 5%iger Bichromatlösung in 1 cm dicker Schicht gefiltertem Licht, um an Stelle von Färbungsunterschieden die leichter zu bestimmenden Intensitätsunterschiede zu messen. Die maximale Eintauchtiefe beträgt 30 mm, die Schichtdicke der Vergleichslösung ist 10 mm. Die Ablesungen stimmen auf  $\pm 0,1$  Skalenteile überein. Als Vergleichslösungen dienen aus reinem Quecksilberchlorid hergestellte Lösungen bekannten Gehaltes. Die Verdünnung der Analysenlösung wird bei größeren Hg-Mengen möglichst so gewählt, daß sie etwa 8–12  $\gamma$ /ccm enthält.

So ausgeführt lieferten die Versuche folgende Zahlen:

Quecksilber.		
Gegeben:		Gefunden:
Durchm.	Hg	Hg
$\mu$	$\gamma$	$\gamma$
189	45,1	43,1
147	22,1	22,0
138	18,0	17,2

<sup>4)</sup> A. Stock und W. Zimmermann, Bestimmung kleinster Quecksilbermengen, Ztschr. angew. Chem. 41, 546 [1928].

Gegeben:		Gefunden:
Durchm.	Hg	Hg
"	"	"
121	12,2	12,8
108	8,6	6,9
98,5	6,7	6,7
95	5,9	6,0
84	4,0	4,0
79	3,4	3,4
57	1,28	1,10
56	1,20	1,15
49	0,80	0,70
46	0,76	0,66

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Gegebenem und Wiedergefundenem so gut, wie es bei so kleinen Stoffmengen billigerweise erwartet werden kann, und die Abweichungen, die noch vorhanden sind, beweisen die Abwesenheit systematischer Fehler, die eine einseitige Entstellung bedingen könnten.

Die Ausführung der praktischen Analysen deckt sich vollständig mit dem hier beschriebenen Gang der Prü-

fungsversuche, da auch sie auszugehen hat von Kupfer- oder Golddrähten, die das zu messende Quecksilber in metallischer Form, etwa als Amalgam, tragen und daher mit der hier benutzten Ausgangsform ganz identisch sind.

#### Zusammenfassung:

1. Die bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (nach A. Stock und seinen Mitarbeitern) auftretenden Schwierigkeiten werden beschrieben, und es wird gezeigt, wie diese durch Änderung der Arbeitsbedingungen zu vermeiden sind. Die Auflösung des Quecksilbers im Chlorwasser, die mit störender Salzsäurebildung verbunden ist, wird durch trockene Chlorierung bei höherer Temperatur ersetzt. Weiter wird gezeigt, welche Fehlerquellen beim Colorimetrieren auftreten und wie sie beseitigt werden können.

2. Eine genaue Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen wird gegeben und durch Testanalysen belegt. [A. 233.]

## Über die Beziehungen der Darstellung des Chinhydrons zu seiner potentiometrischen Eignung.

Von Dr. M. TRÉNEL und Dr. C. BISCHOFF.

Preuß. Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Von verschiedenen Autoren ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der „Chinhydron-Elektrode“ von der Güte des verwendeten Chinhydrons abhängig ist. Auch wir machten bei der Prüfung des destillierten Wassers die Beobachtung, daß dieses bei Verwendung eines Chinhydronpräparats von Kahlbaum pH 4,5 zeigte, und zwar nahm die saure Reaktion mit steigenden Mengen Chinhydron zu. Zur Prüfung der Frage, ob das destillierte Wasser tatsächlich so sauer reagierte, wurde dieselbe Messung unter Verwendung von umkristallisiertem Chinhydron „Kahlbaum“ wiederholt. Dieses Präparat, das nach Mitteilung von Kahlbaum aus Essigester umkristallisiert ist, zeigt eine erheblich geringere Wasserlöslichkeit als das Rohprodukt. Das mit ihm potentiometrisch\*) untersuchte destillierte Wasser ergab eine Reaktionszahl pH 6,8.

Da das Chinhydron gewöhnlich durch Oxydation von Hydrochinon mittels Eisenammoniak-Alaun hergestellt wird, lag die Vermutung nahe, die Verunreinigung mit dem stark sauer reagierenden Eisenammoniak-Alaun für die saure Reaktion des Chinhydrons verantwortlich zu machen.

Das Eisen wurde durch Veraschen von je 1 g Chinhydron im Platintiegel bestimmt, und es zeigte sich, daß das sauerste Präparat den höchsten Eisengehalt hatte:

Präparat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt g	Reaktion des destillierten Wassers
Kahlbaum Rohprodukt . . . . .	0,0066	pH 4,5
Dr. Bischoff I . . . . .	0,0038	pH 5,5
Dr. Bischoff II . . . . .	0,0020	pH 6,3
Dr. Bischoff III . . . . .	0,0010	pH 6,5
„Kahlbaum“ f. analyt. Zwecke	0,0000	pH 7,0

Um das Rohprodukt von den sauer reagierenden Ferrisalzen zu befreien, erwies sich ein siebenmaliges Auswaschen auf einer ausreichend großen Nutsche notwendig. Dann erst war das Waschwasser frei von Ferrionen. Die nähere Untersuchung ergab, daß es nicht frei war von Ferroionen, wovon wir uns durch Oxydation mit Bromwasser jedesmal überzeugen konnten. Auch die Untersuchung des ausgewaschenen Chinhydrons selbst ergab, daß es nicht möglich ist, das Chinhydron durch Auswaschen von dem bei seiner Oxydation eingeschlossenen Ferroion völlig zu befreien. Stets enthalten die Rohprodukte Eisen, das sowohl colorimetrisch-qualitativ als auch gravimetrisch-quantitativ bestimmt wurde.

Es wurde ferner der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Art der Abkühlung auf den Eisengehalt des Chinhydrons untersucht, und die Biilmannsche Vorschrift<sup>1)</sup>, wie folgende Tabelle ausweist, entsprechend variiert:

Lfd. Nr.	Abänderung der Darstellung	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ge- halt d. Asche	Reakt. mit aq. dest. pH	Aus- beute <sup>2)</sup>
1	Mit umkristallisiertem Eisenaun 7mal ausgewaschen, im übrigen nach Biilmann-Lund . . . . .	0,0004	6,5	16 g
2	100 g Eisenaun in 200 ccm Wasser (anstatt 300 ccm) u. über Nacht stehen gelassen, 7mal ausgewaschen . . . . .	0,0012	6,1	18 g
3	Bei 50° oxydiert, 100 g Alaun in 200 ccm Wasser, über Nacht stehen gelassen . . . . .	0,0008	6,1	17 g
4	Wie vorher, in 300 ccm Wasser . . . . .	0,0008	6,3	15,5 g
5	Wie vorher, in 400 ccm Wasser . . . . .	0,0006	6,5	12 g
6	Wie vorher, in 250 ccm Wasser, sofort abgekühlt unter Rühren und anschliessend abgesaugt, Kristalle fallen sehr fein aus . . . . .	0,0006	6,5	18 g

<sup>1)</sup> E. Biilmann u. Lund, Ann. Chim., 9. Serie, XV., 339 [1921].

<sup>2)</sup> Biilmann u. Lund (loc. cit.) geben 15–16 g an (dreibis viermal ausgewaschen).

\*) M. Trénel: „Über eine einfache Vorrichtung für elektrochemische Potentialmessung“, Ztschr. Elektrochem. 1924, S. 544.