

in den Hintergrund getreten. Solange also diese Rechtsprechung anhält, fällt ein Bedürfnis für eine Änderung der derzeitigen Übung des Reichspatentamts weg.

Hinzu kommt noch, daß der Schutzmfang eines Zeichens nicht etwa wie beim Patent etwas Festumrissenes, sondern mit der Auffassung der Verkehrskreise veränderlich ist; starke Zeichen werden schwach, schwache Zeichen können stark werden, ja sogar Beschaffenheitsangaben können für die Waren eines Geschäftsbetriebs kennzeichnend werden. Desgleichen ist

die Verkehrsanschauung über die Gleichartigkeit der Waren wandelbar.

Bei der gegenwärtigen Rechtsprechung der ordentlichen Gerichte bestehen aber auch keine Bedenken, wenn künftighin das Reichspatentamt im Einklang mit seiner sonstigen Praxis Anträgen nicht weiter grundsätzlich ablehnend gegenüberstünde, welche die Abänderung farbiger Zeichendarstellungen in Schwarz oder von Wortzeichen mit bildhafter Wirkung in reine Wortzeichen betreffen.

[A. 11.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK und HERMANN LUX (experimentell mitbearbeitet von FRIEDRICH CUCUEL und FRANZ GERSTNER)¹⁾.
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 14. Januar 1931.)

Erfahrungen, die wir neuerdings bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (von der Größenordnung 1γ [$1/1000$ mg] und darunter), z. B. bei Untersuchungen über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei tiefen Temperaturen²⁾ machten, bewiesen, daß die bisherigen Analysenverfahren in mancher Hinsicht nicht befriedigen können, und veranlaßten uns, die Angelegenheit noch einmal gründlich zu behandeln.

Auf die Notwendigkeit, so kleine Quecksilbermengen, z. B. in Harn und Stuhl, in der Laboratoriumsluft, in tierischen Organen, möglichst genau zu bestimmen, waren wir bei der Beobachtung der gesundheitlichen Schädigungen gestoßen, welche die lange Einwirkung von Quecksilber auch in größter Verdünnung hervorruft. Nach mehreren andersgerichteten Versuchen, wobei wir uns u. a. auch bemühten (III), das Quecksilber in metallischer Form in enge Capillaren hineinzentrifugieren und so zu messen (es gelang damals nicht, Mengen unter 1γ restlos zu vereinigen), benutzten wir (II) ein colorimetrisches Verfahren, das sich auf die von Cazeneuve³⁾ entdeckte und schon von Ménière⁴⁾ analytisch verwertete Färbung gründete, die Diphenylcarbazid mit Spuren von Quecksilbersalz gibt. Wir ersetzen (III) das Carbazid durch das daraus schon an der Luft durch Oxydation entstehende Diphenylcarbazon, das sich als der eigentliche Reaktionsträger erwies, und trieben durch verschiedene Maßnahmen, Anwendung eines Mikrocolorimeters, Colorimetrieren bei gelbem Licht, Zugeben von etwas Harnstoff zur Lösung (IV), die Genauigkeit möglichst weit. Wie Beleganalysen (III, 548) mit reiner Sublimatlösung zeigten, lassen sich auf diese Weise Mengen bis herunter zu $0,05 \gamma$ Quecksilber bestimmen. In der Praxis hat

¹⁾ Vgl. unsere früheren Mitteilungen: I. A. Stock und R. Heller, Ztschr. angew. Chem. 39, 466 [1926]; II. A. Stock und E. Pohland, ebenda 39, 791 [1926]; A. Stock und W. Zimmermann, ebenda 41, 547 [1928] (III.) und 42, 429 [1929] (IV.). Im folgenden als I, II, III, IV angeführt.

²⁾ A. Stock und W. Zimmermann, Monatsh. Chem. 53/54, 786 [1929] und 55, 1 [1930]. Wie wir inzwischen feststellten und an anderer Stelle demnächst ausführlicher mitteilen werden, sind die dort erwähnten Unstimmigkeiten zwischen den berechneten und gefundenen Dampfdrucken bei -60° hauptsächlich auf merkwürdige Schwierigkeiten zurückzuführen, die auftreten, wenn man quecksilberübersättigte Gase bei der tiefen Temperatur vom Quecksilberüberschuß befreien will. Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich von Kurt Müller (Ztschr. Physik 65, 739 [1930]) veröffentlicht.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1478 [1900].

⁴⁾ Ebenda 146, 754 [1908].

man es selten von vornherein mit Quecksilberchlorid zu tun. Auch liegt kaum jemals gleich ein so kleines Volum Lösung vor, wie man es für die Mikrocolorimetrie braucht ($\frac{1}{2} \text{ cm}^3$). Wir schlugen deshalb das Quecksilber aus der Chloridlösung, die wir durch Lösen des Metalls in Chlorwasser oder nach Beliandeln von Harn, Stuhl, tierischen Organen u. dgl. mit Chlor⁵⁾ schließlich erhielten, zunächst auf einen Kupferdralit nieder und destillierten es von diesem in einem Glasröhren (Abb.: III, 548; 6 mm weit, etwa 10 cm lang, Mitte verengt und mit fließendem Wasser gekühlt) unter Einhalten bestimmter Vorsichtsmaßregeln ab. Das Destillat wurde dann mit Chlorwasser oder — besser! — mit trockenem Chlor⁶⁾ in Quecksilber II-chlorid verwandelt und als solches bei kleinem Lösungsvolum colorimetrisch bestimmt. Mengen unter $0,05 \gamma$ Quecksilber, die zum Colorimetrieren nicht mehr hinreichten, ließen sich nach Überführen in Jodid noch erkennen und einigermaßen schätzen, bis hinab zu $0,007 \gamma$ Quecksilber (III).

Ist das Quecksilber in einer großen Substanzmenge, etwa in einer Tagesportion Harn oder Stuhl, zu bestimmen, so muß es zunächst konzentriert werden. Wir benutzten dabei (I) im wesentlichen folgenden Arbeitsgang: Chlorbehandlung wie erwähnt; Vertreiben des Chlors mit Kohlendioxyd; Zugeben von 20 mg Kupfer als Sulfat; Ausfällen von CuS + HgS mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung; Abfiltrieren oder Abzentrifugieren des (noch nicht reinen) Sulfidniederschlags; Wiederauflösen in Chlorwasser; nochmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wiederaufnehmen in wenig Chlorwasser; vollständiges Vertreiben des Chlors mit Kohlendioxyd; Ausfällen des Quecksilbers auf Kupfer bei Gegenwart von etwas Oxalsäure und Ammoniumoxalat (zur Erzielung eines reinen Quecksilberdestillates); weiter wie oben angegeben: Abdestillieren, Chlorieren, Colorimetrieren des Quecksilbers. Daß dieses umständliche Verfahren, wie Probeanalyse lehrten, nicht ganz quantitativ arbeitete, war nicht weiter erstaunlich. Wir fanden (I) bei der Analyse von 1 l Wasser, dem 100γ Quecksilber als Chlorid zugesetzt waren, nur 72γ , bei 740 cm^3 und 1100 cm^3 an und für sich quecksilberfreiem Harn mit ebenfalls je 100γ Queck-

⁵⁾ In solchen Fällen leiteten wir (I) in die betreffende Flüssigkeit oder wässrige Suspension $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur und eine bis mehrere Stunden bei 70 bis 80° Chlor ein.

⁶⁾ R. Thilenius und R. Winzer, Ztschr. angew. Chem. 42, 284 [1929]. Vgl. hierzu IV.

silberzusatz 63 γ und 71 γ Quecksilber. Für die damaligen Zwecke machten diese Ungenauigkeiten, deren Ursachen wir nicht nachgingen, wenig aus.

Die jetzige erneute Prüfung unter Zuhilfenahme des unten beschriebenen, auf der mikrometrischen Messung des in einem Kugelchen vereinigten Quecksilbers beruhenden Verfahrens bestätigte, daß die colorimetrische Bestimmung mit Sicherheit richtige Ergebnisse liefert, wenn das Quecksilber als reine Chloridlösung vorliegt und wenn seine Menge nicht unter 0,2 γ heruntergeht. Dann erhält man colorimetrisch und „mikrometrisch“ übereinstimmende Quecksilberwerte. Bei noch weniger Quecksilber hängt der Erfolg merklich von der persönlichen Eignung des Beobachters, nämlich davon ab, wie weit sich dieser bei der colorimetrischen Messung von der Eigenfarbe des Carbazons unabhängig machen kann⁷⁾. Wichtig ist auch, daß die Quecksilberkonzentrationen in Analysenlösung und Vergleichslösung ganz nahe beieinanderliegen; ist diese stärker (schwächer) als jene, so werden zu hohe (zu niedrige) Quecksilberwerte gefunden. Bei 0,05 γ Quecksilber wird die quantitative Bestimmung unter allen Umständen unzuverlässig.

Weiter beschäftigten wir uns mit zwei anderen Fehlerquellen des Verfahrens.

Erstens ist die Abscheidung des Quecksilbers aus der Chloridlösung auf den Kupferdraht nicht vollständig, und zwar prozentual um so weniger, je kleiner die Konzentration und je größer das Volum der Lösung ist. Mit den 2 bis 3 cm³ Lösung, mit denen wir früher arbeiteten (III, 548), kommt man praktisch selten aus; meist liegen 10 bis 20 cm³ vor (Eindampfen ist wegen der damit verbundenen Quecksilberchloridverluste nicht angebracht). Beispielsweise gingen aus 10 cm³ Lösung nach dreitägigem Schütteln bei Zimmertemperatur⁸⁾ von

1,0 γ,	5,0 γ,	10,0 γ,	20,0 γ
nur			
0,43 γ,	2,4 γ,	6,3 γ,	14,9 γ

Quecksilber an den Kupferdraht. Verlängerung der Versuche hatte kein besseres Ergebnis. Aus nur 1 cm³ Lösung schieden sich dagegen unter sonst gleichen Bedingungen von 10,0 γ Quecksilber 8,5 γ ab. Es sieht aus, als ob es sich um Gleichgewichte handelt. Ein Kupferdraht, auf dem 10,0 γ Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagen waren, verlor 2,6 γ Quecksilber, als er in 10 cm³ der immer benutzten oxalathaltigen Flüssigkeit drei Tage lang aufgehoben wurde.

Die zweite Fehlerquelle tritt beim Abdestillieren des Quecksilbers vom Kupferdraht auf. Sie entspringt der Tatsache, daß das Quecksilber auch bei Zimmer- und Kühlwassertemperatur noch merklich flüchtig ist und sich nicht quantitativ kondensiert. 1 cm³ Luft nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,02 γ Quecksilber als Dampf auf. Da die Destillationsröhren 1 bis 2 cm³ Inhalt hatten, wurde dadurch ein Verlust an Quecksilber bedingt, der selbst im günstigsten Fall mehrere Hundertstel γ betrug.

Während diese beiden Fehlerquellen zu Quecksilberverlusten führen, kann gelegentlich ein Mehr an Quecksilber vorgetäuscht werden, wenn beim Einschieben des Kupferdrahtes in das Destillationsröhren Spuren Kupfer an der Glaswand haften bleiben, wo sich später das Quecksilber kondensiert, und mit diesem

7) Anderes Licht (Natrium, Barium, ultraviolet) bewährte sich nicht besser als das Gelblicht der photographischen Dunkelkammer.

8) Bei 36stündigem Erwärmen auf 50 bis 60° im Einschlußrohr (III, 548) war es nicht anders.

hinterher als Chlorid in Lösung gehen. Ebenso wirkt das Mitdestillieren von Kupferchlorid, das sich manchmal spurenweise auf dem Kupferdraht bildet. Überhaupt ist es ein Nachteil des colorimetrischen Verfahrens, daß das Carbazon auch mit anderen Schwermetallen starke Färbungen (z. B. mit Kupfer Tiefrot, mit Gold Tiefgrün) gibt.

Vor kurzem ist es nun J. Bodnár und E. Szép⁹⁾ im Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Debrecen gelungen, 10 γ bis 0,04 γ Quecksilber dadurch quantitativ zu bestimmen, daß sie das auf einem Eisendraht niedergeschlagene Quecksilber abdestillierten, das Destillat zu einem Tropfen vereinigten, dessen Durchmesser unter dem Mikroskop maßen und daraus — der Tropfen ist bei dieser Kleinheit kugelförmig — das Quecksilbergewicht berechneten¹⁰⁾, ein Seitenstück zu der bekannten Bestimmung kleinsten Goldmengen. Nach der Vorschrift von Bodnár und Szép wird in die Quecksilberchloridlösung, deren Volum nur 0,1 cm³ betragen darf und die sich in einem 1,5 mm weiten Glasröhren befindet, nach Zugeben von Kaliumchloridlösung und von 5 bis 10 mg einer 1%igen Kupfersulfatlösung ein 0,3 bis 0,4 mm starker Eisendraht gestellt. Nach ein bis zwei Minuten, in denen der größte Teil des Kupfers und des Quecksilbers ausfällt, entfernt man den Draht und wiederholt, sofern mehr als 0,3 γ Quecksilber vorliegt, Kupfersulfatzusatz und Ausfällung mit einem neuen Eisendraht. Die gewaschenen und getrockneten Drähte werden in einem staubfreien, mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigten Glasröhren (15 cm lang, 1 mm weit, 0,2 mm Wandstärke, in der Mitte zu einer Capillare von 4 cm Länge und 0,2 mm Weite ausgezogen; Abbildung a. a. O. S. 224) bis zum Schmelzen das Glases erhitzt. Man sammelt das Quecksilber an einer Stelle der Capillare und vereinigt es, nachdem die Capillare an einem Ende abgeschmolzen ist, unter Alkohol durch Zentrifugieren (eine Handzentrifuge genügt) zu einem Tröpfchen, das mit dem Alkohol auf ein Objektglas gebracht und unter einem Mikroskop mit Mikrometereinrichtung gemessen wird. Bei weniger als 0,5 γ Quecksilber macht die Bildung eines einzigen Tröpfchens manchmal Schwierigkeiten, so daß man zwei bis drei Tröpfchen mikrometriert muß. Die Beleganalysen betreffen 0,04 bis 10 γ Quecksilber und zeigen, daß die Unsicherheit bei den größeren Mengen nur etwa 0,1 γ beträgt, und daß sich auch die kleinsten Mengen noch mit 25% Genauigkeit bestimmen lassen.

Dieses Verfahren von Bodnár und Szép hat im Vergleich mit dem colorimetrischen insofern etwas sehr Bestechendes, als es das Quecksilber in metallischer Form sichtbar macht und bestimmt. Zweifel, ob wirklich nur Quecksilber zur Messung gelangt, sind auch bei den kleinsten Mengen nicht möglich. Aber es ist ein „Ultramikroverfahren“ auch darin, daß man nicht mehr als 0,1 cm³ Lösung analysieren kann. Dies ist ein ernstlicher Nachteil. Wie schon erwähnt, liegen in der Praxis häufig 10 bis 20 cm³ Lösung vor. 0,04 γ Quecksilber in 0,1 cm³ Lösung, die untere Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens, bedeuten aber schon 4 γ in 10 cm³, also wesentlich mehr, als oft bestimmt werden muß.

Unser Bestreben ging dahin, das mikrometrische Verfahren nach Bodnár und Szép auch für Flüssig-

9) „Ultramikromethode zur Bestimmung des Quecksilbers“, Biochem. Ztschr. 205, 219 [1929].

10) Die mikrometrische Bestimmung wandte schon P. E. Raaschou (Ztschr. analyt. Chem. 49, 172 [1910]) bei größeren Quecksilbermengen (oberhalb 40 γ) an.

keitsvolume von 10 bis 20 cm³ und in Gegenwart von mehr Kupfersalz bei Quecksilbermengen bis hinab zu $1/100$ γ brauchbar zu machen. Eine einfache Übertragung der Quecksilberausfällung am Eisendraht auf größere Volume war unmöglich; sie ist gewiß schon von den ungarischen Forschern versucht worden. Die Reaktion verläuft nur dann befriedigend, wenn die Fällung der beiden edleren Metalle bloß wenige Minuten dauert. Deshalb verlangt die Vorschrift von Bodnár und Szép, daß die Lösung den Draht in dünner Schicht umgibt. Bei größerem Flüssigkeitsvolumen vollzieht sich die Ausfällung viel langsamer; es treten Störungen durch Eisenhydroxydbildung auf; selbst nach Stunden und Tagen bleibt die Quecksilberausscheidung unvollkommen. Alle Versuche, die Ausscheidung quantitativ zu machen, wie Seignettesalzzugabe zur Verhinderung der Hydroxydbildung, Temperaturerhöhung, stärkerer Kupferzusatz, Vergrößerung der Eisenoberfläche, blieben ergebnislos.

Erst als wir dazu übergingen, das Quecksilber elektrolytisch niederzuschlagen, hatten wir mehr Erfolg. Gold, Platin, Silber, Eisen, die wir zuerst als Kathoden benutzten, erwiesen sich als unbrauchbar. Beim Gold lag die Hauptschwierigkeit darin, daß das quantitative Austreiben des Quecksilbers aus dem entstandenen Amalgam starkes und langes Erhitzen erforderte und daß Quecksilbermengen unter 5 γ infolge teilweiser Oxydation nicht zu bestimmen waren. Als geeignetes Material für die Kathode erwies sich $\frac{1}{2}$ mm starker Kupferdraht, für die Anode Platin. Die Einzelheiten werden unten bei den Analysenvorschriften gegeben. Einige allgemeine Angaben, die für die Elektrolyse von Bedeutung sind, seien vorausgeschickt.

Der Elektrolyt muß Salzsäure enthalten, wenn die Quecksilberabscheidung quantitativ sein soll. Bei Abwesenheit von Salzsäure wurde, auch wenn andere Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) zugegen waren, zu wenig Quecksilber gefunden. Die Wirkung der Salzsäure erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß der Elektrolyt während der Elektrolyse chlorhaltig bleibt und daß infolgedessen Spuren Quecksilber, die sonst mit dem kathodisch entwickelten Wasserstoff als Dampf entweichen, chloriert und zurückgehalten werden.

Die Stromstärke muß nämlich so bemessen werden, daß an der Kathode eine dauernde Wasserstoffentwicklung erfolgt (nur dann scheidet sich das Quecksilber vollständig ab), ohne daß sich jedoch die Flüssigkeit nennenswert erwärmt. Bei zu hoher Spannung, desgleichen manchmal bei Benutzung einer neuen Platinanode ging etwas Platin in Lösung, das sich auf der Kathode, sie schwarzfärbiend, niederschlug. Damit war eine außergewöhnliche Hemmung der Quecksilberabscheidung verbunden. Sie ließ sich aufheben, indem der Elektrolyt mit etwas Kupfersulfat versetzt wurde; Quecksilber und Kupfer schieden sich dann schnell auf der Kathode aus. Zwei bezeichnende Versuche: 1. 10 cm³ Lösung mit 1,0 γ Quecksilber (als HgCl₂), mit $\frac{1}{2}$ cm³ 2-n-Salzsäure und einem Tropfen 10%iger Platinchloridlösung versetzt; mit 4 V 4 Stunden elektrolysiert: gefunden nur 0,16 γ Quecksilber. 2. Alles wie bei 1., jedoch im Elektrolyten noch drei Tropfen 1%ige Kupfersulfatlösung: gefunden 1,00 γ Quecksilber. Durch Zusetzen von Kupfersalz läßt sich die Elektrolyse auch sonst beschleunigen. Man muß dabei aber den Nachteil in Kauf nehmen, daß die Oberfläche des Kathoden-Kupferdrahtes porig wird, das spätere Waschen und Trocknen des Drahtes etwas mehr Zeit und Aufmerksamkeit beanspruchen und daß das Quecksilberdestillat an Reinheit einbüßen kann. Darum ist die Anwendung des Kupfersalzzusatzes nicht allgemein zu empfehlen, sondern nur in den Fällen, wo man eine neue Platinanode in Gebrauch nimmt oder wo die Elektrolyse besonders schnell erledigt werden muß.

Der Kupferdraht neigt an der Oberfläche des Elektrolyten zur Oxydation. Dieser beugt man in einfacher Weise durch Überstreifen einer Glascapillare vor. Freies Chlor stört auch in größerer Menge die Elektrolyse nicht; man kann, was be-

sonders bequem ist, ohne weiteres die Lösungen elektrolysierten, die man beim Lösen von Quecksilber oder Quecksilbersulfid in Chlorwasser bekommt. Die Analyse läßt sich auch glatt durchführen, wenn der Elektrolyt kleinere Mengen Natrium, Ammonium, Eisen, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure enthält, auch Spuren Jod. Bei mehr Jod wird später das Quecksilberdestillat durch Quecksilberjodid verunreinigt. Stören wirken außer dem schon erwähnten Platin u. a. Zink, Blei, Arsen, Blausäure.

Die Elektrolyse verläuft auch noch bei größerem Elektrolytvolumen, z. B. 20 cm³, quantitativ. Sie läßt sich bei Quecksilbermengen von 0,01 γ bis gegen 1000 γ anwenden. Größere Mengen kommen schon deshalb nicht in Betracht, weil die Quecksilbertropfen dann nicht mehr kugelförmig und darum nicht gut zu mikrometrieren sind.

Oft ist das Quecksilber neben einem größeren Überschuss von Kupfer zu bestimmen. So erhält man bei der Analyse von organischem Material, das zunächst mit Chlor oder Kaliumchlorat-Salzsäure zerstört ist, nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff unter Kupfersulfatzusatz usw. (vgl. oben) schließlich 10 bis 20 cm³ Lösung, in der sich außer dem Quecksilber 20 mg Kupfer befinden. Die Elektrolyse muß dann langsamer, unter genauem Einhalten einer bestimmten Spannung, auch in etwas stärker salzsaurer Lösung vorgenommen werden, damit sich das Kupfer auf der Kathode als gleichmäßig kristalliner Überzug absetzt. Es darf sich weder schwammig (schlecht auszuwaschen; leicht abbröckeln) noch auch ganz glatt ausscheiden, wie es bei zu kleiner Stromdichte (oder bei der sonst üblichen Elektrolyse in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung) geschieht, weil es dann Schwierigkeiten macht, das vom Kupfer eingeschlossene Quecksilber vollständig herauszudestillieren.

Für das Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Kupferdraht ist folgendes zu berücksichtigen. Die Röhrchen müssen etwas weiter, 2 mm weit, gewählt werden. Schwer schmelzbares Glas, das höheres Erhitzen des Kupfers erlaubt, ist nicht zweckmäßig, weil — wahrscheinlich gerade wegen der höheren Temperatur — das Quecksilberdestillat weniger rein wird und schlechter zusammenfließt. Auf die Vorbehandlung der Röhrchen kommt es hier, wo es sich um größere Oberflächen von Glas und Draht handelt, mehr an als bei der Arbeitsweise nach Bodnár und Szép mit dem winzigen Eisendrahtchen. Unser Reinigungsverfahren bestand im Behandeln mit Chromsäure, Waschen mit Wasser¹¹), Auskochen mit verdünnter Natronlauge, Durchblasen von Wasserdampf, Trocknen und Erhitzen. Dann erst wurde die Capillare ausgezogen, in der sich später das Quecksilber sammelte.

Beim Abdestillieren des Quecksilbers von Drähten, auf denen auch Kupfer niedergeschlagen war, traten anfangs Schwierigkeiten auf, weil sich trotz sorgfältigsten Auswaschens des Drahtes Quecksilber- und Kupferchlorid bildete. Abhilfe fanden wir, indem wir das Röhrchen vor dem Einführen des Drahtes mit starker Natronlauge befeuchteten, es ohne Nachwaschen erhitzen und auszogen. Der entstehende dünne Überzug von Natriumhydroxyd oder -carbonat hielt beim Destillieren das Kupfer zurück und verwandelte Quecksilberchlorid in freies Metall, so daß ein reines Quecksilberkondensat erhalten wurde. Im richtig vorbereiteten Rohr ließ sich das Quecksilber meist schon vor dem Zugeben von Alkohol durch Klopfen zu einer Kugel vereinigen.

Wegen der kleineren Abmessungen des Destillationsröhrchens bewirkt die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei Zimmertemperatur hier geringere Fehler als bei dem alten Verfahren. Zur Erzielung ganz quantitativer Quecksilberkondensation und höherer Genauigkeit auch bei Quecksilbermengen unter 0,2 γ kann die Capillare mit festem Kohlendioxyd oder mit flüssiger Luft gekühlt werden.

Die Quecksilberkugelchen verdampfen, auch wenn sie frei an der Luft liegen, auffallend langsam. Bei Kugelchen von 8 und 80 γ Gewicht war noch nach mehreren Monaten keine Verringerung ihres Durchmessers festzustellen, ebensowenig bei mehrjährigem Überleiten von Luft über ein 10 γ schweres Kugelchen. Man konnte denken, eine Oxydhaut verhinderte die Verflüchtigung ganz. Dem war jedoch nicht so: Als wir 100 γ

¹¹) Äther ist wegen der Verunreinigungen, die er in der Regel enthält, zu vermeiden.

Quecksilber in einem 2 mm weiten Rohr durch langsames Destillieren in einen feinen Beschlag verwandelten und in drei Stunden 250 l Luft darüberleiteten, verflüchtigten sich 1,9 γ Quecksilber.

Vorschrift für die Bestimmung des Quecksilbers bei Abwesenheit von Kupfer.

Wir beschreiben unsere Arbeitsweise möglichst genau¹²⁾ und gleich mit den Vorsichtsmaßregeln, die bei der Bestimmung der kleinsten analytisch zugänglichen Quecksilbermengen (quantitativ 0,01 γ, qualitativ 0,002 γ = $2 \cdot 10^{-9}$ g) beachtet werden müssen. An dieser Grenze stellt die Analyse Ansprüche an das analytische Können. Bei Quecksilbermengen von etwa 0,1 γ an ist sie keine Kunst.

Es wird angenommen, daß das Quecksilber als Chlorid in 10 bis 15 cm³ Lösung vorliegt, die von der Vorbehandlung her Chlor und kleine Mengen Chlorwasserstoff enthalten kann. Man versetzt die Lösung mit etwa 0,3 cm³ konzentrierter Salzsäure. Muß die Elektrolyse besonders schnell beendet werden, in etwa zwei Stunden statt wie gewöhnlich in mehr als sechs, oder befürchtet man bei Benutzung eines neuen Platindrahtes als Anode Störungen (s. oben), so gibt man noch zwei Tropfen einer 1%igen Kupfersulfatlösung (entsprechend $\frac{1}{2}$ mg Kupfer) hinzu. Ohne einen solchen Grund verzichtet man auf den Kupferzusatz, weil er, wie schon ausgeführt wurde, die Analyse in anderer Beziehung erschwert.

Apparatur (Abb. 1): 20 cm³-Becherglas niedriger Form. Anode 0,5 mm starker, ausgeglühter Platindraht, möglichst schon für Elektrolysen verwendet. Kathode

25 cm langer, 0,5 mm starker Kupferdraht aus reinstem Elektrolytkupfer (hier vom Heddernheimer Kupferwerk, Werk Gustavsburg, bezogen), abgeschmiedelt, ausgeglüht, nochmals abgeschmiedelt und mit reinem Filtrerpapier abgerieben; danach nur noch mit ausgeglühter Stahl- oder Nickelpinzette, nicht mit den Fingern berührt; unten in waagerechte Windungen ausgehend, ent-

sprechend der Abbildung, oben von 1 mm weitem Capillarrohr umgeben, das 1 cm in den Elektrolyten eintaucht. Becherglas mit auch an den Elektroden dicht abschließendem Filter (quecksilberfrei!, vgl. unten) bedeckt. Es ist wichtig, daß der Elektrolyt vor Staub bewahrt bleibt und daß er auch von der — fast immer quecksilberhaltigen — Luft des Laboratoriums möglichst abgeschlossen wird. Infolge seines Chlorgehaltes nimmt er leicht Quecksilber aus der Luft auf.

Elektrolyse mit 4 V Spannung; Stromstärke 20 bis 80 mA. Dauer mindestens sechs Stunden (oder über Nacht), bei Kupfersulfatzusatz zwei bis drei Stunden; bei größerem Flüssigkeitsvolum als 10 cm³ entsprechend länger. An der Kathode soll eine dauernde Wasserstoffentwicklung erfolgen. Färbt sich die Kathode schon im Lauf der ersten Stunde schwärzlich (Dunkelrotfärbung ist etwas Gewöhnliches), so deutet dies auf Platinabscheidung (s. oben), und es besteht die Gefahr, daß das Quecksilber nicht quantitativ ausgeschieden wird. Die Analyse ist dann unter Kupfersulfatzusatz zu wiederholen.

¹²⁾ Es besteht heute, wie manche Zuschriften zeigten, Interesse für die Quecksilberbestimmung auch in Kreisen, in denen man keine besondere analytische Erfahrung voraussetzen kann.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Kupferdraht aus der Capillare nach unten herausgeschoben, zwei (fünf¹³⁾) Minuten vorsichtig in destilliertem Wasser gespült, durch Auflegen auf eine saubere Glasplatte vom anhaftenden Wasser befreit, nach Abschneiden des Stückes, das in der Capillare steckte, so umgeknickt, daß er ein schmales, etwa 3 cm langes Bündel bildet, und in einem Petrischälchen, auf einem kleinen Glasgestell liegend, über Chlormalzium mindestens fünf (fünfzehn) Minuten getrocknet. Das Chlormalzium darf nicht, wie es gelegentlich vorkommt, nach organischen Verunreinigungen riechen, sonst können später beim Destillieren des Quecksilbers Schwierigkeiten auftreten. Auch bei allen diesen Operationen darf der Kupferdraht nicht mit den Händen berührt werden.

Es folgt das Abdestillieren des Quecksilbers im besonders hergerichteten Glasrohr. Ausgesuchtes Rohr (gewöhnliches, nicht zu leicht schmelzbares, aber nicht „schwerschmelzbares“ Glas) mit möglichst glatter Innenfläche, 2 mm Weite, 3,5 mm Außendurchmesser, wird in 20 cm langen Stücken durch Durchziehen feuchter Bäuschen Watte innen gereinigt, 10 Min. in Natrium-dichromat-Schwefelsäure erhitzt (eine größere Zahl Röhr gleichzeitig in weitem Reagenzglas), in heißem Wasser gründlich gespült, zwei Stunden mit heißer ver-

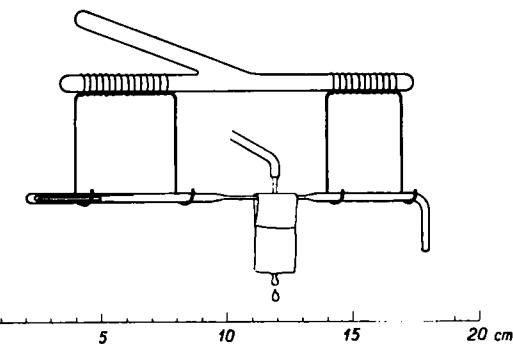


Abb. 1.

Abb. 2.

dünnter Natronlauge, darauf einige Stunden mit strömendem Wasserdampf (wieder mehrere Rohre in weiterem Rohr) behandelt und vor Staub geschützt aufbewahrt. Vor der Benutzung spritzt man durch das Rohr noch einmal destilliertes Wasser hindurch und trocknet es unter Durchleiten eines mit Chlormalzium getrockneten Luftstromes. Es liegt dabei auf einem auch weiterhin dienenden einfachen Gestell aus Eisen oder Nickel (vgl. Abb. 2). Rechts ist es mittels eines kurzen Stückes sauberen Gummischlauches mit dem Chlormalziumrohr verbunden. Man erhitzt es, von rechts nach links fortschreitend, bis fast zum Erweichen des Glases (Gummischlauch nicht erwärmen!). Nach dem Erkalten schneidet man rechts 2 cm ab, wobei man Sorge trägt, daß keine Gummiteile oder Glassplitter in das Innere gelangen, und zieht es 11 cm vom linken Ende entfernt zu einer nicht zu dünnwandigen Capillare von 4 bis 5 cm Länge und 0,3 bis 1 mm (bei über 100 γ Quecksilber) Weite aus. Das rechte Ende biegt man nach unten um.

Dann wird der quecksilberhaltige Kupferdraht von links bei waagerecht gehaltenem Rohr mit einem ausgeglühten Eisen- oder Nickeldraht bis nahe an die Verengung eingeschoben. Man schließt das Rohr am linken Ende, indem man es mit kleiner Stichflamme 2 cm vom Kupferdraht entfernt auszieht, ohne dabei den Draht zu erwärmen. Schließlich läßt man den Draht bis zum geschlossenen Ende des Rohres gleiten, legt das Rohr auf

¹³⁾ Die eingeklammerten Angaben gelten für den Fall, daß Kupfersulfat zugesetzt war oder daß die Drahtoberfläche infolge vorübergehender Auflösung von Kupfer rauh geworden ist.

das Gestell und kühlt die rechte Hälfte der Capillare mittels eines Streifens Filtrerpapier und fließenden Wassers.

Zum Abdestillieren des Quecksilbers wird das Rohrstück mit dem Kupferdraht allmählich, zuletzt einige Minuten bis fast zum Zusammenfallen des Glases erhitzt, wobei auch die übrigen Rohrteile bis dicht an die gekühlte Stelle so weit erwärmt werden, daß sich kein Quecksilber niederschlagen kann. Schließlich steigert man die Temperatur so hoch, daß der Draht, von links beginnend, in das Glas blasenfrei eingeschmolzen wird und das Rohr bis zur Capillare zusammenfällt. Nachdem damit Destillation und Kondensation des Quecksilbers beendet sind, zieht man die Capillare $1\frac{1}{2}$ cm vom Filtrerpapier entfernt ab und prüft sofort die Stelle, wo die Kühlung begann, mit bewaffnetem Auge, am besten mit einer binokularen Lupe von etwa 15maliger Vergrößerung, auf schwarzem Untergrund bei hellem Licht. Außer metallisch glänzenden Quecksilbertröpfchen und einem kleinen farblosen Wasserkondensat, das nie fehlt, darf nichts zu sehen sein. Zeigt sich ein gelber oder roter Beschlag (Quecksilberoxyd), so ist ein Teil des Quecksilbers oxydiert, weil das freie Stück der Capillare nicht warm genug gehalten wurde, und entgeht der Bestimmung.

Man kürzt jetzt das umgebogene offene Rohrstück auf etwa 1 cm, läßt mit Hilfe einer Capillarpipette einen Tropfen rückstand- und staubfreien Alkohol in den langen Rohrschenkel fließen und zentrifugiert in einer Handzentrifuge (das Röhrchen steckt dabei in einem Kork, der an die Stelle der Metallhülse für die Zentrifugengläschchen tritt; Abb. bei Bodnár und Szép S. 225) kurze Zeit mit hoher Geschwindigkeit. Der Alkohol fließt in die Capillare; das Quecksilber vereinigt sich in der Spitze fast immer zu einem Kugelchen, das man schon bei 2 γ Gewicht mit bloßem Auge erkennen kann, sobald man es unter leichtem Beklopfen und Drehen des Röhrchens aus der Spitze herausrollen läßt. Man prüft dabei mit der Lupe, ob nur ein Tropfen vorhanden ist. Nötigenfalls zentrifugiert man nochmals, erwärmt das Röhrchen durch Eintauchen in heißes Wasser und sucht die Vereinigung des Quecksilbers durch weiteres Klopfen und Zentrifugieren zu erreichen. Erweist es sich, was bei den kleinsten Quecksilbermengen manchmal vorkommt, als unmöglich, ein einziges Kugelchen zu erhalten, so muß man sich damit abfinden, mehrere Kugelchen auszumessen. Nachdem man zum Schluß das Kugelchen in die Mitte der Capillare rollen ließ, schneidet man deren Ende ab, richtet sie mit der Öffnung nach unten, so daß der Quecksilbertropfen zur Mündung rollt, und tupft mit dieser leicht auf ein ebenes¹⁴⁾ Objektträgerglas auf, wobei der Quecksilbertropfen auf dieses übergeht. Das folgende Auffinden des Tropfens wird erleichtert, wenn man die Berührungsstelle, z. B. durch einen auf der Unterseite des Glases angebrachten Kreis, vorher kennzeichnet. Nach Verdunsten des Alkohols erfolgt die Messung des Tröpfchens oder der Tröpfchen unter einem Mikroskop mit Mikrometereinrichtung. Wir benutzten ein Instrument von Emil Busch, Rathenow, mit 65facher Vergrößerung beim Aufsuchen und Einstellen der Tropfen sowie zum Messen größerer Kugeln und mit 360facher Vergrößerung zum Mikrometrieren der kleinsten Kugelchen. Ein Skalenteil entsprach $14,6 \mu$ und $2,61 \mu$, wie wir durch Eichen mit einem Zehntel-millimetermaßstab festgestellt hatten. Bei den Messu-

¹⁴⁾ Objektträger mit eingeschliffener Vertiefung empfehlen sich nicht, weil das mikroskopische Aufsuchen des Tropfens durch die wechselnden Einstellungsebenen erschwert wird.

gen hatte die Lochblende unter dem Objekt 3 mm Weite. Das Quecksilbergewicht (in γ) ergibt sich¹⁵⁾ aus dem Kugeldurchmesser (d, in μ) zu $7,096 \cdot 10^6 \text{ d}^3$.

Wie schon erwähnt, verursacht die Flüchtigkeit des Quecksilbers kleine Verluste (etwa 0,02 γ) beim Kondensieren. Bei kleineren Mengen vermeidet man sie durch Tiefkühlung der Capillare des Destillationsrohres. An die Stelle des Filtrerpapiers und Kühlwassers tritt ein Streifen Kupfer- oder Aluminiumblech, dessen Ende in flüssige Luft oder in Kohlendioxyd-Aceton-Brei taucht. Die Capillare ist dabei nicht enger als 1 mm zu machen, damit sie sich nicht mit Eis verstopft. Nach dem Auftauen sieht man mit der Lupe in dem scharf abgesetzten Wasserring die Quecksilbertröpfchen, die sich beim Drehen des Rohres hin und her bewegen. Beim Klopfen mit einem Glasstäbchen fließen sie meist zu einem Tropfen zusammen. Bei einiger Übung sind 0,002 γ Quecksilber mit der 15fach vergrößernden Lupe noch zu erkennen. Dies ist etwa die Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit des Quecksilbers nach diesem Verfahren.

Beleganalysen mit Quecksilber II-chloridlösungen bekannten Gehaltes¹⁶⁾:

A. Über 0,5 γ Hg (Mittel mehrerer Bestimmungen; Streuung $\pm 2\%$):

Angew.	1000	500	100	10,0	5,0	1,0	0,5 γ Hg.
Gef.	1000	490	101	9,9	5,0	1,0	0,50 γ Hg.

B. Unter 0,1 γ Hg (Capillare tiefgekühlt):

Angew.	0,06	0,04	0,02	0,01 γ Hg
Skalenteile	7,7 + 2,8	6,6	5,5	3,8 + 2,2
d	20,1 + 7,3	17,2	14,4	9,9 + 5,8 μ
Gef.	0,062	0,037	0,021	0,009 γ Hg.

C. Zur Elektrolyse gelangte eine bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigte Lösung:

Angew. 1,0 γ Hg; gef. 1,00 γ Hg.

Bestimmung des Quecksilbers in größeren Mengen Lösung oder fester Substanz, nach Fällen mit Schwefelwasserstoff unter Kupfersulfatzusatz.

Das bisher besprochene Analysenverfahren setzt eine Quecksilberchloridlösung von verhältnismäßig kleinem Volum, nicht wesentlich mehr als 20 cm³, voraus. Es kann z. B. ohne weiteres benutzt werden, wenn man das Quecksilber zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes von Luft oder anderen Gasen mit flüssiger Luft kondensiert und in Chlorwasser gelöst hat.

Der praktisch häufigere Fall ist die Bestimmung des Quecksilbers in einer beträchtlichen Menge Harn, Stuhl, pflanzlicher, tierischer Substanz usw. oder in einer Reagenzienlösung, die nicht unmittelbar der Elektrolyse unterworfen werden kann. Dadurch wird die analytische Aufgabe schwieriger. Wie oben beschrieben wurde, muß das Quecksilber, wenn es in organischer Bindung vorliegt, zunächst in gelöstes Chlorid übergeführt werden. In der dabei entstehenden Lösung großen Volums oder in einer Reagenzienlösung, z. B. einer Salzsäure, die zur Untersuchung steht, wird es nach Zugabe von Kupfersulfat (entsprechend 20 mg Kupfer) mit Schwefelwasserstoff als Sulfid zusammen mit Kupfersulfid gefällt; die

¹⁵⁾ Bei einer größeren Zahl von Messungen empfiehlt sich das graphische Verfahren unter Anwendung von Logarithmenpapier.

¹⁶⁾ Lösungen mit weniger als 10 γ Quecksilber im cm³ halten sich schlecht (bei unter 1 γ/cm³ verändern sie ihren Titer oft schon nach einigen Tagen) und sind stets frisch zu bereiten. Die Ursache dürfte in Spuren Staub liegen, vor denen man beim Herauspipettieren usw. die Lösung nicht ganz schützen kann.

Sulfide werden mit Chlor in Chloride verwandelt. Zur Elektrolyse gelangt also eine Lösung, die außer freiem Chlor und etwas Chlorwasserstoff 20 mg Kupfer enthält.

Wie ebenfalls schon auseinander gesetzt wurde, kommt es hier darauf an, daß das mit dem Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer die günstigste Form besitzt; es muß sich im Lauf der Elektrolyse ein gleichmäßiger, leuchtendroter Überzug bilden, der nach etwa zwölf Stunden feinnadelig-kristallinisch wird. Gegenüber der obigen Vorschrift für die einfache Elektrolyse erwiesen sich die folgenden Abänderungen als zweckmäßig. Die Lösung (wiederum etwa 15 cm³; eine beim Filtrieren bleibende Opaleszenz von Schwefel, der bei der Chlorierung der Sulfide entstand, ist belanglos) wird mit 2 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Man biegt auch die Platinanode unten waagerecht V-förmig, damit sie der Kathode (10 cm freie Länge) gleichmäßig gegenübersteht. Die Elektroden müssen schon unter Spannung stehen, wenn sie mit dem Elektrolyten in Berührung kommen. Wir elektrolysierten mit einer Klemmeinspannung von $1,48 \pm 0,02$ V; Stromstärke etwa 4 mA¹⁷⁾. Dauer der Elektrolyse 36 bis 48 Stunden; sie kann beendet werden, wenn die Stromstärke auf 0,5 mA gesunken ist und eine Probe der Lösung mit Ammoniak nur noch eben erkennbare Blaufärbung gibt.

Die Einhaltung der günstigsten Spannung, die übrigens auch etwas von der Beschaffenheit des Anodenplatindrahtes abhängt (weshalb man zweckmäßigerweise bei mehreren parallel geschalteten Elektrolysen dieselbe Sorte Platindraht verwendet), ist wichtig. Kleinere Stromdichte bewirkt einen schlecht leitenden Überzug auf der Kathode (CuCl?) oder läßt den Kupferniederschlag zu glatt werden, größere macht ihn zu nadelig und porig, beides aus schon erwähnten Gründen ungünstig. Bei Quecksilbermengen über 100 γ erfolgt die Abscheidung in schwammig-grauer Form; mehr als 500 γ lassen sich kaum bestimmen.

Beim Handhaben des Kathodendrahtes, beim Waschen, Trocknen usw., muß man besonders vorsichtig sein. Sollten sich Kupfernädelchen in größerer Menge ablösen (Verlust einiger Kristallchen macht wenig aus, weil sie verhältnismäßig quecksilberarm sind), so bringt man auch die übrigen lose sitzenden durch Klopfen zum Abfallen, sammelt alle, löst sie in Chlorwasser und elektrolysiert die Lösung unter Benutzung eines zweiten Kupferdrahtes. Das Auswaschen des Drahtes geschieht hier in bekannter Weise im Elektrolysegefäß unter Strom, indem der Elektrolyt vorsichtig durch reines Wasser ersetzt wird; Dauer mindestens eine halbe Stunde. Der Draht wird nach Entfernen des anhaftenden Wassers gerade gestreckt, durch einmaliges Umbiegen auf 5 cm Länge gebracht und mindestens eine Stunde über Chlormalcium getrocknet.

Es wurde auch schon darauf aufmerksam gemacht, daß das Destillationsrohr hier eine besondere Behandlung mit Natronlauge erfahren muß, damit beim Destillieren des Quecksilbers nicht Fehler infolge Bildung von Chlorid (das nach dem Abdestillieren des Quecksilbers bei sofortigem Beobachten als weißer Beschlag erscheint) entstehen. Man taucht das noch nicht ausgezogene Rohr, nachdem es bis fast zum Weichwerden erhitzt wurde¹⁸⁾, mit dem Ende, das später den Draht aufnimmt, in 50%ige Natronlauge, läßt die Lauge bis an die zur Capillare aus-

¹⁷⁾ Bei unserer Anordnung wurde die erforderliche Spannung von einem Widerstand (20 Ohm) abgezweigt, mit dem die Stromquelle von 4 V Spannung kurzgeschlossen war. An ein Schienenspaar waren gleichzeitig acht Elektrolysen angeschlossen.

¹⁸⁾ Darf nicht unterlassen werden, weil das Rohr sonst beim folgenden Erhitzen mit dem Ätzatron häufig springt.

zuziehende Stelle fließen, entleert das Rohr, säubert es außen und erhitzt es allmählich unter Durchleiten trockener Luft, bis das Glas die Flamme gelb zu färben beginnt¹⁹⁾). Beim Destillieren des Quecksilbers beginnt man mit dem Erhitzen an der Capillare.

Beleganalysen: HgCl₂-haltige Lösung (15 cm³), 20 mg Cu als Kupfersulfat enthaltend, unmittelbar elektrolysiert:

Angew.	500	200	100	50	10,0	10,0	10,0	5,0	γ Hg
Gef.	490	197	98	48	9,7	10,0	9,9	5,0	γ Hg
Angew.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	γ Hg
Gef.	1,06	1,02	1,05	0,95	1,0	0,43	0,43	0,43	γ Hg.

Ohne Tiefkühlung der Capillare verliert man auch hier einige hundertstel γ Quecksilber, wegen des größeren Rohrvolums etwas mehr als oben. Wendet man Tiefkühlung an, so muß man besonders darauf achten, daß sich die Capillare nicht mit Eis verstopft. Es tritt hier wegen der größeren Kupferoberfläche und des Natriumhydroxydüberzuges mehr Feuchtigkeit auf.

Das neue, in der elektrolytischen Abscheidung am Kupferdraht, im Abdestillieren und mikrometrischen Bestimmen des Quecksilbers bestehende Verfahren²⁰⁾ hat außer größerer Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit noch den Vorteil wesentlicher Arbeitersparnis. Schon weil man nicht nötig hat, aus den zu analysierenden Lösungen das Chlor wieder zu entfernen, wird viel Zeit gewonnen. In der einfachen Form erfordert die Analyse jetzt von da an, wo die chlorhaltige Quecksilberchloridlösung vorliegt, ausschließlich der Elektrolyse (die meist über Nacht geschieht) höchstens eine halbe Stunde. Wir werden über die praktische Anwendung in verschiedenen Richtungen demnächst weiter berichten. Schon jetzt hat uns das Verfahren zu mancher neuen Erkenntnis verholfen. Die früheren, ohne die neuen Erfahrungen vorgenommenen Bestimmungen kleinster Quecksilbermengen werden vielfach nachgeprüft werden müssen.

Es scheint auch, daß die bisher bei der Analyse von tierischem und pflanzlichem Material meist angewandte Behandlung mit Chlor nicht immer genügt, um alles vorhandene Quecksilber in Chlorid zu verwandeln. Offenbar ist das Quecksilber manchmal so fest gebunden, daß die Verhältnisse wesentlich anders liegen als bei Probeanalysen, bei denen man quecksilberfreier organischer Substanz Quecksilberchlorid zusetzt.

Vor allem hat sich schon gezeigt, daß Spuren Quecksilber überaus weit verbreitet sind. Dies gilt z. B. für die Reagenzien und Geräte der Laboratorien. Die Mehrzahl der von uns geprüften Reagenzien im hiesigen Institut erwies sich als quecksilberhaltig. Wir fanden z. B. (in je 100 cm³) im Eisessig 65 γ, in konzentrierter Schwefelsäure 9 γ und 12 γ, in roher Salzsäure 40 γ, in gewöhnlicher Salzsäure 1 γ bis 1 1/2 γ, in Salzsäure „pro analysi“ oder „für forensische Zwecke“ 0,3 γ, in einer aus Chlor und Wasserstoff synthetisierten Salzsäure 0,2 γ Quecksilber. Leider ge-

¹⁹⁾ Ein so vorbehandeltes Rohr wurde statt mit dem Kupferdraht mit $1/100$ mg Quecksilber II-chlorid beschickt. Bei der wie sonst vorgenommenen Destillation schied sich in der Capillare ein reines Quecksilberkondensat ab.

²⁰⁾ Das soeben von W. Gerlach und E. Schweitzer (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195, 255 [1931]) veröffentlichte spektralanalytische Verfahren läßt nur größere Quecksilbermengen erkennen (über 0,07 γ) oder quantitativ bestimmen (im wichtigsten Fall, bei Gegenwart von Kupfer, über 4 γ). Der Chemiker wird es dem hier beschriebenen selten vorziehen, weil es kostspielige Apparaturen und besondere Einarbeiten verlangt und auch das Quecksilber nicht in freier, jeden Irrtum ausschließender Form isoliert.

lang es uns bisher noch nicht, die Salzsäure vollständig von Quecksilber zu befreien. Dies ist deshalb besonders zu bedauern, weil man bei der Quecksilberbestimmung selbst Salzsäure benutzen muß. Kein Quecksilber ließ sich nachweisen im Kupfersulfat, im Kaliumchlorat, im destillierten und auch im Leitungswasser.

Es fand sich Quecksilber, wo man es durchaus nicht erwarten konnte. Der einer Bombe entnommene Wasserstoff enthielt je Kubikmeter 4 γ, der aus einer anderen 0,2 γ. Am meisten überraschte uns, daß sich auch Bombenchlor als quecksilberhaltig ($HgCl_2$) erwies²¹⁾: bei einer Bombe 50 γ, bei einer zweiten 10 γ Quecksilber je Kubikmeter.

Filtrierpapier enthielt Quecksilber: 6 Filter von 4 cm Durchmesser, einer längere Zeit im Institutslager aufbewahrten Originalpackung entnommen, nicht weniger als 7,3 γ²²⁾. Bei anderen im Laboratorium aufgehobenen Proben war der Quecksilbergehalt kleiner, aber auch immer vorhanden. Wahrscheinlich ist er auf Adsorption von Quecksilberdampf aus der Luft zurückzuführen.

1 m neuer Gummischlauch gab bei kurzen Ausspülen mit Chlorwasser 1 γ Quecksilber ab. In neuen Pipetten fanden wir häufig schon mit bloßem Auge von der Eichung zurückgebliebene Quecksilbertröpfchen.

Man sieht: Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen ist von Legionen Fehlerquellen umlaert! Eine der unangenehmsten ist der in keinem chemischen Laboratorium fehlende Quecksilbergehalt der Luft²³⁾. Nach dem neuen Verfahren wird er häufig etwas höher gefunden als früher. Er betrug beispielsweise (je Kubikmeter Luft) im hiesigen Institut: in dem Raum, in dem wir die vorliegenden Untersuchungen ausführten, 0,2 γ, in verschiedenen anderen Laboratoriumsräumen 0,5 bis 20 γ, im Großen Hörsaal 0,8 γ, im Apparate- und Glaslager 40 γ, im Raum des physikalisch-chemischen Praktikums bis zu 200 γ Quecksilber.

Der Quecksilberdampf in der Luft wird besonders von Chlorwasser so erheblich absorbiert, daß dadurch bei den Analysen Fehler verursacht werden. Zum Beispiel nahmen auf:

10 cm³ Chlorwasser in 20-cm³-Becherglas, 2 Tage in Luft von 1 γ Hg/m³ 0,08 γ Hg,
10 cm³ Chlorwasser in 20-cm³-Becherglas, 3 Tage in Luft von 20 γ Hg/m³ 7,6 γ Hg,
10 cm³ Chlorwasser in Petrischale von 10 cm Durchmesser, 15 Stunden in Luft von 1 γ Hg/m³ . . . 0,28 γ Hg.

²¹⁾ Das Chlor wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 l je Stunde durch ein Bad von —30° geleitet, in dem sich die Hauptmenge des $HgCl_2$ kondensierte. In Wirklichkeit muß der Quecksilbergehalt noch höher gewesen sein als der gefundene.

²²⁾ Zur Analyse mit etwas Chlorwasser behandelt.

²³⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 999 [1929].

Millinorm oder Millival für die Wasseranalyse?

Von Dr.-Ing. A. Sulfrian,
Privatdozent für Wirtschaftschemie, Aachen.

In sehr beachtenswerten Ausführungen über die „Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers“¹⁾ wirft J. Leick die Frage auf, ob man zur Darstellung der Analysenergebnisse in „Äquivalenten“ den Ausdruck „Millival“ (mval) oder „Millinorm“ (innorm) als Abkürzung wählen soll. Er möchte „dem Millival den Vorzug geben, da der Stamm des Wortes „Äquivalent“, auf dessen System diese Maßzahl aufbaut, in dem Wort Millival steckt“.

Dabei identifiziert Leick ohne weiteres den Begriff „Äquivalent“ mit chemischem Äquivalent und hat in diesem Sonderfalle in der Bevorzugung des Wortes Millival ohne Zweifel recht. Da aber in der Speisewasserpflege, deren wissen-

10 cm³ Chlorwasser, in Luft von 1 γ Hg/m³ schnell fünfmal durch ein quecksilberfrei gemachtes Filter gegossen, enthielten schon 0,01 γ Hg. Bei Wiederholung des Versuches im Freien war kein Quecksilber nachzuweisen.

Auch reines Wasser nimmt aus stärker quecksilberhaltiger Luft merklich Quecksilber auf, z. B. 10 cm³, die 30 Stunden in einer 10 cm weiten Petrischale in einer Luft mit dem absichtlich hergestellten hohen Gehalt von 7 mg Hg/m³ standen, 2 γ.

Unter diesen Verhältnissen bekommt man, mit dem Werkzeug der verfeinerten Quecksilberbestimmung ausgerüstet, bei umständlicheren Analysen fast niemals „Blindanalysen“ ohne jeden Quecksilberbefund. Wir fanden z. B. bei Analysen, die wir mit wechselnden Mengen Wasser (unter Benutzung von 10 cm³ Salzsäure und 20 mg Kupfer durch Schwefelwasserstoff-Füllung usw.) mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln im Freien vornahmen, stets 0,05 γ Quecksilber, die nur teilweise der Salzsäure entstammen könnten. Bei Ausführung derselben Analyse im Laboratoriumsraum wurden 0,2 bis 0,4 γ gefunden.

Diese Erfahrungen mahnen zur Kritik gegenüber allen Schlüssen, die sich auf die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen nach dem bisherigen Verfahren gründen. Oft wird man weniger Quecksilber gefunden haben, als tatsächlich vorhanden war, zweifellos aber oft auch mehr. Kritische Zurückhaltung erscheint auch vorläufig geboten gegenüber den schon in die Tagespresse gedrungenen Mitteilungen Borinskis²⁴⁾, daß Quecksilber einen gewöhnlichen Bestandteil unserer meisten Lebensmittel bilde und daß es sich regelmäßig in den Ausscheidungen der großen Mehrzahl aller Menschen finde. Die Analysen, welche diesen Angaben zugrunde liegen, sind nach den alten Verfahren ausgeführt; die dabei zur Bestimmung gekommenen Quecksilbermengen bewegen sich zumeist innerhalb der Grenzen²⁵⁾, in denen die nun aufgedeckten Fehlerquellen mitsprechen.

Die vorliegenden Arbeiten wurden dankenswerterweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt. [A.8.]

²⁴⁾ P. Borinski, Klin. Wchsehr. 10, 149 [1931]; Referat diese Ztschr. 44, 105 [1931].

²⁵⁾ In einzelnen Fällen gehen sie ohne Zweifel darüber hinaus, so z. B. bei der Analyse der Seefische. Die von uns vorgenommene Untersuchung einer Probe Schellfisch ergab ebenfalls einen deutlichen Quecksilbergehalt (etwa 4 γ in 500 g). Nach einer im Anschluß hieran ausgeführten Analyse von Nordseewasser (für dessen Besorgung wir der Staatlichen Biologischen Anstalt auf Helgoland bestens danken) konnten sich in diesem höchstens einige hundertstel γ Quecksilber je Liter befinden.

schaftlichen Förderung auch die Abhandlung von Leick gilt, zur Zeit noch Bestrebungen vorherrschen, vom Grad deutscher Härte abgeleite bzw. mit diesem maßstäblich identische „Grad-Äquivalente“ als verbindlich einzuführen, könnte man — zumal die einschlägig interessierten Kreise chemisch wenig bewandert sind — das Wort „Millival“ auch von diesen „Äquivalenten“ abgeleitet denken. Dies muß aber zu Mißverständnissen führen, da die Werte nicht gleich sind. 2,8 Grad-Äquivalente entsprechen nämlich 1,0 chemische Äquivalente. Wie ich an Hand einer Millinormtafel²⁶⁾ für die Speisewasserpflege in einer bevorstehenden Veröffentlichung nachweise, kann man für die „Äquivalente“ ebenso gut die französischen oder englischen Härtegrade (Grad-Äquivalente!) wählen, wie auch jede andere willkürliche Einheit (z. B. 10 mg/l MgO o. ä.) als Basis der Äquivalenz möglich ist.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].

²⁾ Seifensieder-Ztg. 57, 805 [1930].