Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbirten Gase durch Combination der Quecksilberpumpe mit der Entwicklung durch Auskochen.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Für die Untersuchung der in Brunnen-, Fluss- und Meerwasser absorbirten Gase hat lange Zeit fast ausschliesslich das vortreffliche Verfahren gedient, welches R. Bunsen bei seinen berühmten Forschungen in Island benutzt und in seinen »Gasometrischen Methoden« beschrieben hat¹⁾. Für die Gewinnung der Gase aus Meerwasser hat Jacobsen²⁾ den Bunsen'schen Apparat etwas modificirt, aber im Wesentlichen dieselbe Methode beibehalten für die sehr zahlreichen Analysen, die von ihm in dieser Richtung ausgeführt sind. So viel mir bekannt, wurde von Dittmar zuerst die Bunsen'sche Methode zum Auskochen der Gase verbunden mit der Anwendung einer Quecksilberpumpe, welche von einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe und einer Compressionsluftpumpe unterstützt wurde. Dieser complicirte Apparat, welcher für die mitgebrachten Wasserproben von der grossen Challenger-Expedition von Dittmar benutzt ist³⁾, hat, wie die Resultate beweisen, sehr exacte Bestimmung der absorbirten Gasquantitäten ergeben, ist aber wenig handlich und gestattet eben so wenig wie das Verfahren von Bunsen, das Wasser in den Auskochkolben zu bringen, ohne dass es mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt. Einen sehr bequemen, leicht zu handhabenden, auf der Fahrt im Schiff verwendbaren Apparat hat Pettersson⁴⁾ vor Kurzem construirt und beschrieben. Derselbe er-

1) 1. Auflage 1857. S. 18.

2) Annalen d. Chemie u. Pharm. **167**, 1 (1873).

3) Report of the scientific results of the Voyage of H. M. S. Challenger Physics and Chemistry Vol. I. 1884. plate III.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1434.

möglichst schnelle Bestimmung der absorbirten Gasmengen, gestattet aber gleichfalls nicht, das Wasser in den Apparat zu bringen, ohne dass es an grosser Oberfläche mit der Luft in Berührung geräth; auch ist es kaum möglich, mit ihm die letzten Gasportionen zu gewinnen, weil durch das Sieden allein die Entwicklung der Gase wie mit dem Bunsenschen Apparate nur unvollkommen gelingt.

Zunächst für den Zweck der Untersuchung der im Wasser absorbirten Gase in grösseren Tiefen im Meere und in Süsswasserseen habe ich ver-

Fig. 34.

sucht, einen Apparat zu construiren, der 1) mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt werden kann, ohne dass dasselbe hierbei mit der Atmosphäre in Berührung kommt, 2) gestattet, dass durch Verbindung des Auskochens mit der Wirkung der Quecksilberpumpe möglichst vollkommene Entgasung erreicht werden kann. Ich glaube nach einer grossen Zahl von Untersuchungen mit dem einfachen, im Folgenden zu beschreibenden Apparate, denselben für solche Zwecke um so mehr empfehlen zu dürfen, als das Arbeiten mit ihm sehr einfach und nicht zeitraubend ist, auch sein Transport keine besonderen Schwierigkeiten bietet. In Fig. 34 ist der Apparat vollständig montirt während der

Entgasung des Wassers dargestellt. Die Röhre A soll 250 bis 500 *cc* Inhalt haben. An beiden Enden ist sie in engere, 5 *mm* weite (im Lichten) Rohransätze ausgezogen und durch Stücke von Kautschukschlauch mit 5 bis 7 *mm* Wandstärke im Kautschuk oben und unten an die Röhren B und C' angefügt.

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Wassers wird die Röhre A durch einen recht starken Retortenhalter senkrecht fixirt, während sie oben offen und mit Kautschukansatz und Klemme versehen ist, unten mit Rohr C' und C in Verbindung steht. Rohr C wird mit Quecksilber gefüllt und am Stativ hoch hinauf gestellt, so dass A von unten her sich ganz mit Quecksilber füllt. Dann werden die Klemmen a und b geschlossen, C wird mit dem noch darin enthaltenen Rest Quecksilber hinab gestellt und A oben mit dem Gefäss, aus welchem das Wasser entnommen werden soll, mittelst Kautschukschlauchs und Glashahns so in Verbindung gesetzt, unter Ausfliessenlassen einer Portion Wasser, dass Gasblasen völlig vermieden werden. Oeffnet man dann zuerst die Klemme b, hierauf vorsichtig auch a, so fliesst das Quecksilber nach C ab und A füllt sich mit dem Wasser. Ist dies erreicht, so werden die Klemmen a und b geschlossen, die Röhren A, C und C' so aufgestellt, wie es die Figur zeigt, die Röhre A durch Nickeldraht in der Weise, wie es in der Abbildung erkennbar ist, befestigt und das Röhrrchen B an A angefügt. Die sämmtlichen starkwandigen Kautschukverbindungen sind mit Eisendraht zuverlässig dicht zu sichern.

Die beiden Röhren D und E, unten durch meterlangen starken Kautschukschlauch verbunden, sind die eine ganz, die andere ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, D geht oben in ein enges, aber im Glase starkes T förmiges Glasrohransatzstück aus mit den beiden sehr sorgfältig gearbeiteten Hähnen c und d. Das Ansatzrohr e führt bei Erhebung von E und Oeffnen des Hahns d unter Austreiben der Luft Quecksilber von D hinüber zu der theilweise mit Quecksilber gefüllten Wanne F und kann umgekehrt durch Senken von E Quecksilber aus F nach E zurückfliessen lassen. Das Röhrrchen e ist am offenen Ende am Boden der Quecksilberwanne F hakenförmig nach oben umgebogen. Das Absorptionsrohr G, mit Quecksilber gefüllt, in F umgestülpt, ist vorläufig nicht über die Oeffnung von e gestellt.

Es ist nun zunächst das Röhrrchen B von atmosphärischer Luft zu befreien. Hierzu wird bei geschlossenen Hähnen d und c das Rohr E stark gesenkt, Hahn c geöffnet und hierdurch der grösste Theil der

Luft aus B nach D hinübergetrieben, dann wird c geschlossen, E erhoben und diese Luft durch d und e entfernt. Wird dann d geschlossen und c geöffnet, so füllt sich B grösstentheils mit Quecksilber, es wird dann sofort E gesenkt, der grösste Theil des Restes atmosphärischer Luft nach D übergetrieben, c geschlossen, durch Erheben von E und Oeffnen von d die Luft über das Quecksilber in F ausgetrieben, dann d geschlossen, c geöffnet, so dass abermals Quecksilber B weiter erfüllt, wiederum E gesenkt, der Rest der Luft nach D gebracht u. s. w. Drei-, höchstens viermaliges Uebertreiben der evacuirten Luft und Ersatz derselben in B durch Quecksilber genügt stets B so vollständig mit Quecksilber zu füllen, dass bei geschlossenen Hähnen c und d und vorsichtiger Erhebung von E kein Luftbläschen mehr unter d zu sehen ist und das Quecksilber hart oben gegen d anschlägt.

Es wird nun das Absorptionsrohr G über das umgebogene Ende von e gestellt und die Entgasung des Wassers in A begonnen. Es werden hierzu zunächst die Klemmen a und b geöffnet, so dass das Quecksilber aus B nach A abfliesst und von Wasser ersetzt wird; auch die nicht bezeichnete Klemme zwischen C und C' soll offen sein. Das Wasser in A und B wird zum lebhaften Sieden erhitzt, so dass die entwickelten Gase in B sich sammeln. Bei starkem Sieden treibt der Wasserdampf das Wasser rückwärts theilweise in das Rohr C'. Ist das Quecksilberniveau in C ungefähr 5 bis 10 cm tiefer stehend als in C', so befindet sich das Wasser beim Sieden unter geringerem Druck als die äussere Atmosphäre; durch die Beweglichkeit des unten abschliessenden Quecksilbers in C und C' wird für die beim Sieden bald stossweise entwickelten Wasserdampfmengen ohne anderes Hinderniss als die Trägheit der Quecksilbermasse Raum gegeben. Diese Anordnung hat Pettersson bei seinen Apparaten zuerst angewendet; ihre vortreffliche Wirkung habe ich bei den Versuchen mit Pettersson's Apparaten schätzen gelernt und deshalb auch bei diesem Apparate in Anwendung gezogen.

Bei dem Sieden des Wassers ist auch B und C' durch den mit der Hand hin und her geführten Brenner zu erhitzen, so dass die ganze Wassermasse im Sieden erhalten wird. Nach ungefähr 5 Minuten langem Sieden wird die Klemme b geschlossen, während in B sich kein Wasser befindet, dann das Rohr E stark gesenkt, so dass in D genügend grosses Vacuum entsteht, dann c für kurze Zeit geöffnet, so dass die Gase nach D hinübertreten, c geschlossen und die Gase aus D durch Erheben von E und Oeffnen von d vorsichtig nach G hinauf-

getrieben werden. Ist dann d sofort wieder geschlossen, so wird E gesenkt, c nochmals geöffnet, um den Rest der Gase nach D hinüberzutreiben, c wieder geschlossen, E erhoben und dieser Gasrest nach G übergeführt. Es wird nun nach Oeffnen der Klemme b das Sieden in A, B, C' für einige Minuten wiederholt, dann abermals Klemme b geschlossen und die neu entwickelte Gasportion in beschriebener Weise in das Absorptionsrohr G übergeführt. Zum drittenmal wird der Inhalt von A, B, C' zum Sieden erhitzt u. s. w. Diese ganzen Proceduren werden fast alle schneller ausgeführt, als man sie beschreiben kann.

Enthält das Wasser nur Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas, so genügt stets 6 bis 10maliges Auskochen und Ueberführen der entwickelten Gase in das Absorptionsrohr. Enthält es dagegen Kohlendioxyd absorbirt oder gar, wie Brunnen-, Fluss- und Meerwasser, auch in locker gebundener Weise, so sind selbst nach 40maligem Auskochen noch immer Gasbläschen zu finden, wenn B nach D hin geöffnet, dann c geschlossen und durch Erhebung von E das Gas unter d ungefähr bei Atmosphärendruck gesammelt wird. Jacobsen⁵⁾ hat bereits eingehend auf die Unmöglichkeit hingewiesen, die Kohlensäure aus Meerwasser völlig zu entwickeln, und Pettersson⁶⁾ hat weiterhin erkannt, dass selbst nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure die Kohlensäure beim Auskochen nicht ganz zur Entwicklung gelangt.

Je nach den Verhältnissen nimmt das Auskochen von 400 bis 500 cc Wasser in dem bezeichneten Apparat $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch. Unmittelbar nach Beendigung einer Entgasung kann nach Einführung einer anderen mit Wasser gefüllten Röhre an Stelle von A eine neue Entgasung vorgenommen werden; nur das Absorptionsrohr G ist durch ein anderes zu ersetzen. Ist bei der Unterbrechung des Auskochens unter Verschluss von b und Uebertreiben der Gase aus B nach G das Rohr B noch sehr heiss, so wird leicht viel Wasser mit übergetrieben.

Es sind mit diesem Apparate Entgasungen von Wasserportionen seit $1\frac{1}{2}$ Jahren von Herrn C. Duncan und von mir in weit über 100 einzelnen Bestimmungen ausgeführt und zwar zum Theil 1) zur Prüfung der Methode, 2) zur Untersuchung der Aenderung des Gehaltes an Sauerstoff und Stickstoff in Meerwasser oder süßem Wasser mit

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ a. a. O.

der Temperatur, 3) zur Prüfung der Aenderung dieses Gehaltes durch die Respiration der Fische, 4) zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff- und Stickstoffgas aus der Atmosphäre in ausgekochtes destillirtes Wasser, 5) zur Prüfung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes im Wasser in der Tiefe von Binnenseen und im Meerwasser bis zur Tiefe von 590 m im Golf von Neapel. Wir würden ohne Anwendung dieses Apparates nicht im Stande gewesen sein, diese Untersuchungen, welche in nächster Zeit veröffentlicht werden sollen, auszuführen. Die benutzten Glasapparate sind sämmtlich angefertigt in der Werkstätte von Herrn Franz Müller, Dr. H. Geissler's Nachfolger, in Bonn.

Eine Methode die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure¹⁾ zu trennen.

Von

LEROY W. McCAY.

Während meiner Untersuchung der bei der Einwirkung von Alkalihydraten auf Arsenpentasulfid stattfindenden Reactionen²⁾ wurde ich veranlasst eine Methode auszuarbeiten, die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure zu trennen.

Die Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Wenn man eine Lösung von einem sulfarsensauren Alkali mit Schwefelsäure, respective mit Chlorwasserstoffsäure, deutlich ansäuert, so wird das Salz augenblicklich zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Arsenpentasulfid:³⁾

2. Wird eine sehr verdünnte, stark abgekühlte Lösung von einem sulfoxyarsensauren Alkali mit verdünnter Schwefelsäure, respective mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, schwach angesäuert, so wird das Salz zersetzt und die Sulfoxysäure in Freiheit gesetzt. Unter diesen Um-

¹⁾ Orthomonosulftrioxyarsensäure $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

²⁾ Vorläufige Mittheilung: Chemiker-Zeitung **15**, 476.

³⁾ Ich habe mich vergebens bemüht, die Orthosulfarsensäure im freien Zustande zu bereiten. In einer noch ausstehenden Arbeit gedenke ich diese Sache des Näheren zu behandeln.