

zügliche Beschaffenheit des vorgelegten Materials der Flügelräder, das den Anforderungen moderner Ausbildung der Flügel völlig gerecht wird und dabei Umlaufgeschwindigkeiten bis zu 45 m/Sek. gefahrlos erträgt. Dabei sind die Wirkungsgrade nur wenig niedriger als die guter eiserner Ausführungen.

Man kann also das für die D. T. S.-Zentrifugalpumpen bereits ausgesprochene Urteil auch für die Steinzeugexhaustoren der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G. dahin wiederholen, daß die chemische Industrie in ihnen betriebstechnisch völlig sichere Maschinen besitzt, die gleichzeitig den Anforderungen an gute Wirtschaftlichkeit in weitgehendem Maße entsprechen.

Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik.

Von ALFRED C. CHAPMAN und H. D. LAW.

(Eingeg. d. 1./11. 1906.)

Um Spuren von Arsenik in Nahrungsmitteln und Handelsprodukten nachzuweisen, wird jetzt fast allgemein die Marsh-Berzeliusche Methode angewandt. Dieses Verfahren, welches in der Vergleichung von Arsenspiegeln gipfelt, ist von verschiedenen Analytikern auf das eingehendste geprüft worden; von Zeit zu Zeit wurden kleine Abweichungen (Verbesserungen) des Prozesses vorgeschlagen. Manche Chemiker bevorzugen zur Herstellung des Wasserstoffs elektrolytische Methoden, während andere Zink und entweder Salzsäure oder Schwefelsäure verwenden. Zuerst war man darauf bedacht, Reagenzien von solcher Reinheit herzustellen, wie sie zu den Versuchen erforderlich sind, und nach langwieriger Arbeit erhielt man Zink und Mineralsäuren, die ganz frei von Arsenik waren oder doch nur so unendlich kleine Spuren davon aufwiesen, daß ein Apparat, der noch $\frac{1}{1000}$ mg Arsenik nachzuweisen vermochte, nicht mehr reagierte.

Nachdem dies erreicht war, standen die Analytiker vor neuen, noch größeren Schwierigkeiten. Manche Proben des sogen. reinen Zinkes erwiesen sich als zur Verwendung in dem Marsh-Berzeliuschen Apparat gänzlich ungeeignet, da sie die Reduktion mehr oder minder großer Mengen des hinzugefügten Arsens verhinderten. Die Ursache hierfür zu finden, war schwierig. Andererseits wurde es bald von den Chemikern, welche den Wasserstoff auf elektrolytischem Wege herstellten, erkannt, daß die Wahl des für die Konstruktion der Kathode verwandten Metalls von größter Wichtigkeit ist. Daß Platin weniger geeignet ist als Zink oder Blei — soweit die Reduktionsfähigkeit in Frage kommt —, wurde durch verschiedene Experimente festgestellt, und es gilt jetzt als bewiesen, daß diese Inferiorität hauptsächlich auf den in derselben Reihenfolge abnehmenden Grad der Überspannung zurückzuführen ist, mit der sich der Wasserstoff an der Kathodenoberfläche entwickelt. Die Arbeiten von Caspari und Tafel, sowie der Engländer Trotman, Sand und

Hackford lassen kaum einen Zweifel, daß dies die einzig richtige Erklärung ist.

Kurze Zeit nachdem infolge der zahlreichen, durch arsenikhaltiges Bier in England 1900—1901 verursachten Vergiftungsfälle die Bestimmung geringer Mengen Arsenik von äußerster Wichtigkeit geworden war, wurde festgestellt, daß der altgewohnte Brauch, dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Platinchlorid zuzufügen, um die Entwicklung des Wasserstoffs zu beschleunigen, zu verwerfen ist, weil dadurch verhältnismäßig große Mengen Arsenik zurückgehalten werden. Als 1902 einer von uns vor der kgl. Kommission als Sachverständiger über die Arsenikvergiftungsfälle vernommen wurde, zeigte er, daß dies ebenso, wenn auch in geringerem Maße, für Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen gilt. Deshalb beschlossen wir, diese Frage gründlich zu untersuchen, um die Ursache der Unempfindlichkeit“ verschiedener Proben Zink nachzuweisen. Bei einigen unserer Versuche wurden dem Reagensglas abgewogene Lösungen von Schwermetallsalzen, deren Wirkung festgestellt werden sollte, hinzugefügt, während in anderen reines „empfindliches“ Zink mit geringen Mengen der in Frage stehenden Metalle legiert wurden. Die Resultate dieser Untersuchung wurden bereits im „The Analyst“ (31, 3 [1906]) veröffentlicht; es wird daher genügen, wenn wir hier nur einige Zahlen aus einer der Tabellen wiedergeben.

Legierungen.

Zugefügtes Metall	Zu 100 g Zink zugefügte Menge	Arsenige Säure ¹⁾		
		an- gewandt	ge- funden	im Des- tillations- gefäß zu rück- geblieben.
Nickel I	0,1	30	10	20
„ II	0,5	20	5	15
„ III	0,1	20	10	10
„ III	0,1	10	4	6
Cobalt	0,1	30	6	24
„	—	20	4	16
Cobalt II	0,5	10	2	8
Eisen I	0,1	30	20	10
„ II	—	20	2	18
Eisen II	0,1	30	10	20
„	—	20	5	15
Eisen III	0,5	20	2	18
Eisen (reduziert) . .	0,5	30	5	25
„ „	—	10	2	8
Eisen (Draht) . . .	0,5	50	10	40
„ „	—	30	5	25
„ „	—	10	1	9
Kupfer	0,1	30	10	20
„	—	20	2	18
Silber	0,2	30	12	18
„	—	20	5	15
Platin	0,2	30	6	24
Natrium	5	10	5	5
Zinn	0,5	10	10	—
Cadmium	0,5	10	10	—

Mit Blei wurde auch experimentiert — die Resultate sind in der Tabelle nicht enthalten — und festgestellt, daß es ähnlich dem Zinn und Kad-

¹⁾ Die Zahlen der drei letzten Reihen stellen Tausendstel eines Milligrammes dar.

mium die „Empfindlichkeit“ des reinen Zinks erhält.

Hieraus ist ersichtlich, daß all die angewandten Metalle, mit Ausnahme von Zinn, Kadmium und Blei, die Empfindlichkeit des Zinks und damit der Analysenmethode wesentlich vermindern.

Caspari, der als erster die Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Erscheinung der Überspannung lenkte, hat die Metalle folgendermaßen angeordnet:

Platinmohr, Gold, Eisen, Platin (glänzend), Silber, Nickel, Kupfer, Palladium, Kadmium, Zinn, Blei, Zink und Quecksilber, das erstgenannte Metall hat den geringsten Wert, das letzte den höchsten.

Aus der Annahme, daß diese Reihenfolge der Metalle richtig ist, ergibt sich — wie wir in oben erwähnter Zeitschrift ausgesprochen haben — ihr verschieden großer Wirkungsgrad bei der Reduktionstätigkeit. Wir heben hervor, daß unsere Tabelle die Metalle folgendermaßen anordnet: Quecksilber, Blei, Kadmium, Zinn, Wismut, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Platin. Obgleich Zink in dieser Aufstellung nicht enthalten ist, haben wir guten Grund für die Annahme, daß seine Überspannung noch fast geringer als die des Kadmiums ist, welche ungefähr der des Bleies gleichkommt. Zum Beweis unserer Ansicht, daß die Überspannungsordnung zugleich den Grad der Reduktionsfähigkeit darstellt, haben wir gezeigt, daß die Menge des Arsenwasserstoffs, die in der Marsh-Berzeliusschen Flasche zurückbleibt, umgekehrt proportional einem Faktor ist, der von dem Potential des aktiven Wasserstoffs abhängt

$$M_{AsH_3} = K \cdot As \cdot PH.$$

Das heißt, anders ausgedrückt, je größer das Potential des in dem Entwicklungsapparat erzeug-

ten Wasserstoffs ist, desto kleiner wird die am Schluß des Experimentes zurückbleibende Menge Arsenik sein, oder um so empfindlicher wird die Untersuchungsmethode.

Um diese Resultate und Schlüsse weiteren Kreisen zugänglich zu machen, haben wir in vorstehendem kurz über sie berichtet, besonders auch, weil in letzter Zeit zwei Veröffentlichungen erschienen sind, in denen die Verwendung von verkupferten Zink zur Wasserstofferzeugung im Apparat von Marsh-Berzeliuss empfohlen wird. So schlägt Lockemann (s. diese Z. 18, 416 [1905]) vor, das zu verwendende Zink in eine 0,5%ige Lösung von Kupfersulfat einzutauchen, während Bishop verkupfertes Zink empfiehlt in einer Mitteilung über den Nachweis geringer Mengen Arsenik (J. Am. Chem. Soc. 28, 178 [1906]), in welcher Spiegel erwähnt werden, die noch auf $\frac{1}{10000}$ mg Arsenik schließen lassen. Wir möchten bei dieser Gelegenheit gegen die Annahme Einspruch erheben, daß man einen solch hohen Grad der Genauigkeit und Sicherheit des Arbeitens erreichen könne, wie er zum Nachweis dieser beinahe spektroskopischen Mengen erforderlich wäre. Wir erlauben uns zu bemerken, daß es sicher besser wäre, es würde mehr Mühe auf die Erzielung größerer Sicherheit im Nachweis kleiner Mengen Arsenik von etwa $\frac{1}{500}$ mg gerichtet, als daß man versucht, gelegentlich den 20. Teil dieser Menge nachzuweisen. Wir glauben, daß die Meinung der auf diesem Gebiete erfahrensten Analytiker dahin geht, daß man selten, wenn überhaupt je, einem Spiegel, der weniger als $\frac{1}{1000}$ mg entspricht, irgendwelche Bedeutung beimessen kann, da auch bei der größten Sorgfalt und Geschicklichkeit die Versuchsfehler leicht größer werden können, als die Mengen, die überhaupt nachgewiesen werden sollen.

Sitzungsberichte.

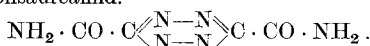
Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 17./11. 1906 gemeinschaftlich mit dem oberrhein. Bezirksverein deutscher Chemiker.

Vorsitzender: Prof. Th. Curtius. Der Vorsitzende berichtet über

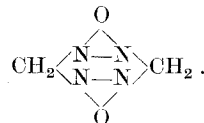
„Azomethanderivate“.

Pseudo- wie Bisdiazooacetamid liefern nach Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ bei der Oxydation mit salpetriger Säure dasselbe blauviolette 1, 2, 4, 5-Tetrazin-3, 6-dicarbonsäureamid.



In gleicher Weise gab Bisdiazooessigsäure selbst die freie karminrote Tetrazindicarbonsäure, die bereits früher von Curtius²⁾ erhalten worden ist, aber später von Hantzsch und Lehmann³⁾ aufs neue studiert und von diesen

Forschern als Bisazooxyessigsäure aufgefaßt wurde. Dieselbe bildet ein prachtvoll violettes Natriumsalz, aus dessen wässriger Lösung sie nur durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure abgeschieden wird. Beim Erhitzen dieser Säure beobachtete schon früher Curtius das Auftreten eines roten Dampfes. Nach Hantzsch und Lehmann ist der so erhaltene Körper Bisazooxymethan



Eine erneute Untersuchung ergab aber, daß dieses sogenannte Bisazooxymethan sauerstofffrei ist und die Grundsubstanz aller bismolekularen Azomethanderivate, nämlich das 1, 2, 4, 5-Tetrazin darstellt.



Dieses Tetrazin ist eine in allen Mitteln lösliche, sehr beständige Verbindung vom F. 99°, welche leicht in prachtvollen, tief rot gefärbten zentimeter-

¹⁾ Berl. Berichte 39, 3410 (1906).

²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 558 (1888).

³⁾ Berl. Berichte 33, 3673 (1900).