

mium die „Empfindlichkeit“ des reinen Zinks erhält.

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

Caspary, 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, Cadmium, 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, Cadmium, 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 Cadmiums 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-Berezeliusschen 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 verkupfertem Zink zur Wasserstofferzeugung im Apparatus von Marsh-Berezelius empfohlen wird. So schlägt Loeckemann (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 $1/10000$ 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 Arbeits erreichen könnte, 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 $1/500$ 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 $1/1000$ 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.

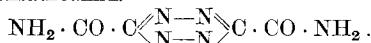
Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

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

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

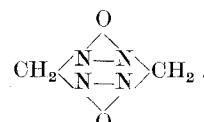
„Azomethanderivate“.

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

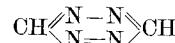


In gleicher Weise gab Bisdiazoessigsäure selbst die freie karminrote Tetrazindicarbonsäure, die bereits früher von Curtius²⁾ erhalten worden ist, aber später von Hantzsch und Lehmann³⁾ aufs neue studiert und von diesen

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 Bisazoxymethan



Eine erneute Untersuchung ergab aber, daß dieses sogenannte Bisazoxymethan 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-

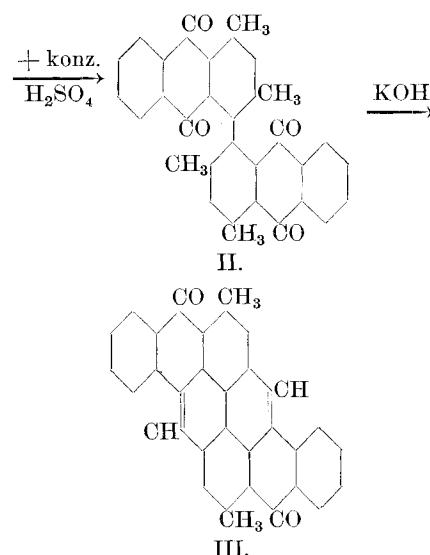
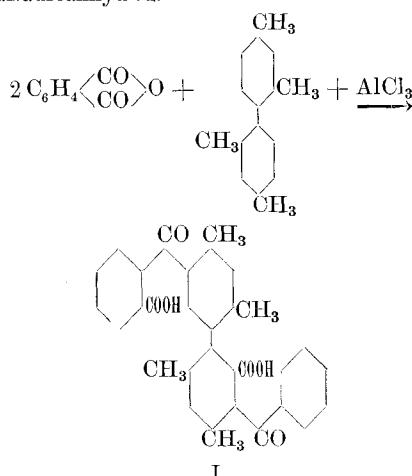
¹⁾ Berl. Berichte 39, 3410 (1906).

²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 558 (1888).

³⁾ Berl. Berichte 33, 3673 (1900).

langen Nadeln sublimiert. Das Absorptionsspektrum des Dampfes zeigt fünf schmale Bänder in regelmäßigen Abständen im Grün und Blau.

R o l a n d S c h o l l - Karlsruhe, berichtet über die von ihm mit seinen Assistenten und Schülern ausgeführten Versuche über die Konstitution des Flavanthrens und über die Synthese neuer stickstofffreier Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, des Pyranthrens und Helianthrons. Bezüglich dieses Teils des Vortrages kann auf das Referat in dieser Z. 19, 1647 (1906) verwiesen werden. Besonders zu erwähnen ist eine neue Synthese des Dimethylpyranthrons, ausgehend von Di-m-xylyl und Phtalsäureanhydrid.



Die Dixylyldiphtaloylsäure I ist nicht das einzige Einwirkungsprodukt von Phtalsäureanhydrid auf Dixylyl. Daneben entstehen noch zwei Säuren, deren eine, mit der oben genannten isomer, die Phtaloylsäurereste in meta-Stellung zwischen dem Methylen enthält, deren andere ihrer Zusammensetzung nach noch unerforscht ist. Das Dimethylpyranthron ist bedeutend heller als der nicht methylierte Farbstoff, eine Erscheinung, die zwar nicht gerade häufig, aber doch in anderen Reihen schon beobachtet worden ist.

A. Klages.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

P. Truchot. Nachweis von Molybdän. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 254. 15./7. [1905].)

Man erhitzt die Molybdänsäure, welche durch Rösten des Molybdänits, des künstlichen Sulfids oder irgend eines anderen Minerals gewonnen wurde, in einer Porzellanschale mit konz. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Anhydriddämpfe. Nach dem vollständigen Erkalten haucht man den Rückstand wiederholt an: Bei Gegenwart von Spuren Molybdänsäure entsteht sofort eine prächtige blaue Färbung, deren Intensität mit der Menge der vorhandenen Molybdänsäure zunimmt, und die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vanadin in Grün übergeht.

V.

G. Auchy. Die Ätznatronmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1240—1246. Oktober [15./8.] 1905.)

Der Verf. erwidert auf Angriffe, die von C r u g e r und M i l l e r (J. Am. Chem. Soc. 26, 675 [1904]) gegen seine Ätznatronmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl gemacht worden sind. In folgender Ausführungsform gibt die Methode zuver-

lässige Resultate: 0,8 g Faktor-Gew. Stahl wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit 25 ccm konz. Salzsäure gekocht und nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure 3 : 1 bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Man nimmt mit 50 ccm Wasser auf, gießt die Lösung unter Umschwenken langsam in 100 ccm Natronlauge (ca. 453 g : 2100 ccm gelöst), verdünnt zu 200 ccm, schüttelt um und filtriert. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 15 ccm konz. Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit Permanganat. — Bei Gegenwart von Vanadin und Wolfram sind einige Abänderungen notwendig.

V.

J. E. Clenell. Kolorimetrische Selenbestimmung. (Eng. Min. Journ. 80, 777. 28./10. 1905.)

Die Methode dient zur raschen, annähernden Bestimmung kleiner Quantitäten von Selen in Erzen, Hüttenprodukten, Zink-Goldniederschlägen, Cyanidlösungen usw. Um das Selen in Lösung zu bringen, versetzt man die Probe zuerst mit konz. Salpetersäure, setzt nachträglich HCl zu und verteilt das freie Chlor. Die siedende Flüssigkeit versetzt man mit einigen ccm 5%iger NaHSO₃-Lösung zur Fällung des Selens. Bei Cyanidlösungen tritt die Selenfällung schon beim Kochen von 100 ccm der Lösung mit 10 ccm Salzsäure auf. Das Selen bleibt längere Zeit