

Man müßte übrigens beim Hofmannschen Abbau von Hydraminen auch sonst O-Alkyläthern begegnen.

Es ließe sich noch einiges mehr gegen die Ausführungen der Herren Autoren sagen. Wir kommen erst an anderer Stelle bei der Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse darauf zu sprechen. Ich schließe hier vorläufig die Erwiderung ab. Sie zeigt, daß die Gadamer'schen Einwände durch kein neues Experiment gestützt werden können. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, Herrn Kollegen I. Gadamer zu bitten, mir die Bearbeitung des Scopolins, wenigstens bezüglich des Hofmannschen Abbaues und der sich im Rahmen unserer Versuche ergebenden Gesichtspunkte, weiter zu überlassen. [A. 141.]

Arsendoppelröhren.

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Instituts für Infektionskrankheiten „Robert Koch“ in Berlin.)

Von GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 6./7. 1921.)

Für den zuverlässigen Nachweis sehr kleiner Arsenmengen hat sich trotz mehrerer anderer Versuche das alte Verfahren von Marsh-Liebig in einer die Fehlerquellen möglichst ausschaltenden Form immer wieder bewährt. Vor mehreren Jahren habe ich meine in der Beziehung angestellten Versuche in dieser Zeitschrift¹⁾ ausführlich beschrieben. Der durch die Art des Nachweises bedingte Verbrauch von Glühröhren, die für empfindliche Proben aus besonderem Glase und mit besonderer Sorgfalt angefertigt werden müssen, war bei den früheren Glaspreisen wenig bedenklich. Der Preis dieser Röhren, der etwa 25 oder 30 Pf. betrug, ist aber neuerdings der allgemeinen Umwertung entsprechend auf mehr als das Zehnfache gestiegen, so daß er sich bei größeren Versuchsreihen recht unangenehm bemerkbar machen kann.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sein sollte, mit einer einzigen Röhre, die bisher für zwei Versuche geeignet war, vielleicht noch mehr Proben auszuführen. Hat sich der Arsenspiegel sehr schnell abgeschieden, so daß nur recht kurzes Glühen notwendig war, so wird man, nach Vertreiben des Spiegels durch gelindes Erwärmen, die Röhre an derselben Stelle auch ein zweites Mal erhitzen können. Das wird aber nur in Ausnahmefällen möglich sein, da meistens ein längeres Erhitzen auf die Dauer von ein bis zwei Stunden notwendig ist und die Röhre dann ein nochmaliges Glühen an derselben Stelle nicht verträgt. Wollte man die Leistungsfähigkeit der Röhren dadurch erhöhen, daß man sie an mehr als zwei Stellen auszieht, so würde dadurch die Zerbrechlichkeit zu groß und der gewünschte Erfolg wieder hinfällig werden. Nun kann man aber auf andere Weise zum Ziele kommen,

indem man durch nur geringe Änderung der Gestalt der Glühröhre diese für vier Einzelversuche brauchbar macht.

Diese wegen ihrer doppelten Leistungsfähigkeit als Arsendoppelröhren bezeichneten, aus bestem böhmischen Hartglase hergestellten Röhren haben die Gestalt und Abmessungen, wie sie in beistehender Abbildung angegeben sind. Auf das etwas verjüngte Anfangsteil A (außen 5 mm, innen 3 mm) von 5 cm Länge folgt eine gleich lange Strecke ursprünglicher Rohrweite B (außen 8 mm, innen 5 mm), dann die erste Verengung C (außen 2 mm, innen 1,2 mm) von ebenfalls 5 cm Länge; darauf eine 7 cm lange Strecke D von ursprünglicher Rohrweite, der sich die zweite Verengung E von wiederum 5 cm Länge anschließt. Es folgen nochmals eine Strecke ursprünglicher Rohrweite von 5 cm Länge F und eine gleich lange, etwas verjüngte Strecke G, die dann in die Verengung H von ebenfalls 5 cm Länge ausläuft. Die Gesamtlänge der Röhre beträgt somit etwa 42 cm; die früheren Röhren waren ungefähr ebenso lang. Mit Rücksicht auf eine bequemere und sicherere Verpackung bleibt das verengte Rohrende H gerade gerichtet. Will man bei länger fortgesetzten Glühversuchen das Rohrende nach unten richten, um das Eindringen von Luft zu erschweren, so ist das durch Umbiegen nach Erweichen mit einer kleinen Flamme leicht auszuführen.

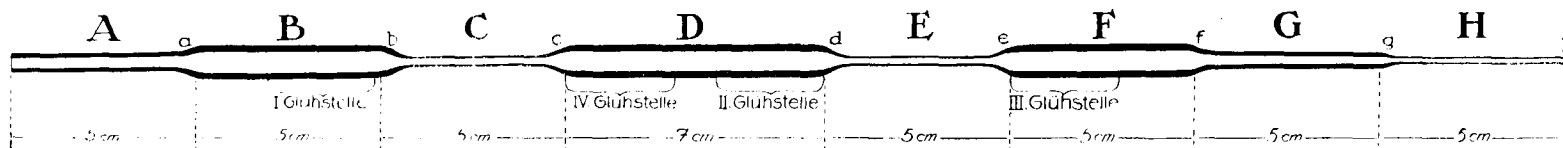
Die Doppelröhre wird nun zunächst in der gleichen Weise benutzt wie die bisher gebrauchten Röhren, indem man das Ende von A mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens in das Calciumchloridrohr des Marshschen Apparates einsetzt, F in eine Klammer einspannt, die Spitze bei h abbricht und dann, wenn durch Wasserstoff alle Luft aus dem Gefäßinnern vertrieben ist, zuerst B dicht vor der Verengung bei b, für den zweiten Versuch D dicht vor der Verengung bei d glüht.

Nach Beendigung der beiden Versuche wird die Röhre aus dem Calciumchloridrohr herausgenommen, mit einer Feile oder einem Glasmesser bei g geritzt, H abgebrochen und die Bruchstelle bei g durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme rund geschmolzen. Andererseits wird A an der Stelle bei a in der Gebläseflamme bis zum Erweichen gegläht und außerhalb der Flamme zu einer Verengung ausgezogen, wie es H war, und das (zum Anfassen beim Ausziehen) benutzte Ende von A abgeschmolzen. Auf diese Weise hat man die Röhre für zwei neue Versuche in umgekehrter Richtung brauchbar gemacht. Das Ende von G wird mit Gummistopfen im Calciumchloridrohr befestigt. Dann führt man den dritten und den vierten Versuch durch Glühen von F dicht vor e und von D dicht vor c aus.

Beim Nachweis sehr kleiner Arsenmengen werden sich die Arsenspiegel, je zwei in C und in E, gegenseitig nicht stören. Sollten bei den ersten beiden Versuchen Arsenspiegel von etwas größerer Ausdehnung entstanden sein, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme wieder verflüchtigen und so die Verengungen C und E in ihren ganzen Längen für die neuen Arsenspiegel frei machen.

Diese Arsendoppelröhren habe ich in meinem Laboratorium seit mehreren Monaten bereits im Gebrauch; sie haben sich aufs beste bewährt. Da der Preis derselbe ist wie derjenige der bisher üblichen Röhren, so spart man auf diese Weise für die gleiche Anzahl Versuche die Hälfte der Unkosten.

Die Röhren werden in zuverlässiger Ausführung (wie auch die übrigen zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig erforderlichen Glasgeräte) von der Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 55, geliefert. [A. 159.]



Arsendoppelröhre (1/2 der wirklichen Größe).

Chlormagnesium im Kesselspeisewasser.

Von H. OST.

(Eingeg. 8./7. 1921.)

Es ist bekannt, daß eine eindampfende Lösung von Chlormagnesium, wenn sie die Konzentration von 40–50%, etwa $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechend, erreicht hat, über 106° Salzsäure abzuspalten beginnt; aber nicht jeder Fachchemiker weiß, daß eine verdünnte Lösung auch bei 183° (10 at) dies nicht tut. Noch immer wird eine Schädigung von Dampfkesseln durch salzreiche Abwässer von Kaliwerken der aus ihrem Chlormagnesium angeblich entwickelten Salzsäure zur Last gelegt, obgleich viele wissenschaftliche Versuche und praktische Erfahrungen dieser Annahme widersprechen¹⁾; und kürzlich schreibt Blumenthal²⁾: „Eine sehr stark korrodierend wirkende Verbindung ist das in manchen Wässern vorkommende Magnesiumchlorid, welches sich unter dem

Einfluß der hohen Kesseltemperatur in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure zersetzt, nach der Formel: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgClOH} + \text{HCl}$; die sich hierbei bildende Salzsäure wirkt direkt lösend auf Eisen.“ Dieser Satz veranlaßt mich, auf meine Versuche vom Jahre 1902 hinzuweisen, welche diese Frage eingehend geprüft und beantwortet haben³⁾. Ich sehe hier ab von der Beförderung der Rostbildung bei Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure durch die meisten Salze, welche NaCl , KCl , CaCl_2 u. a. mit dem Chlormagnesium teilen, und gebe nur die wichtigsten Versuche mit sauerstoff- und kohlenstofffreien Speisewässern im Auszug wieder.

1. In einem sorgfältig gereinigten Krupp'schen Flußeisenkessel von 2,6 l Inhalt entwickelte destilliertes Wasser schon bei 100° Wasserstoff, mehr bei 183° (10 at), und die Kesselwand bedeckte sich mit einem dünnen Überzug von schwarzem Eisenoxydul, natürlich ohne daß Eisen gelöst wurde. 2. Bedeutend mehr Wasserstoff entwickelte sich, wenn 5prozentige Lösungen von KCl , NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 oder MgSO_4 , bei 10 at Druck (183°) binnen 2 h auf 10% Gehalt eingedampft wurden; es entwichen bis 155 cm Wasserstoff, und ent-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905), 416.

²⁾ Vogel, Die Abwässer der Kaliindustrie, Gebr. Bornträger, 1913, S. 250–352.

³⁾ Blumenthal, diese Zeitschrift 1921, I, 190.

³⁾ Ost, Chemikerzeitung 1902, 819, 845; 1903, 87.