1—1½ jähriger Wirkung des Sonnenlichtes entsprach durchschnittlich annähernd der Formel $\text{Ag}_3 \text{Cl}_2$.

Zum Nachweis des Arsens empfiehlt Otis Johnson*) neuerdings das bereits früher von J. W. Gatehouse**) angegebene Verfahren, welches auf der Entwicklung von Arsenwasserstoff aus arseniger Säure und Arsensäure, resp. Verbindungen derselben, mittelst Natronhydrats und Aluminiums beruht.

Zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle. G. Parodi und A. Mascazzini***) geben eine mehr in's Einzelne gehende Darstellung ihrer schon früher besprochenen Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Zink und Blei. †)

Hinsichtlich des Zinkes heben die Verfasser Folgendes hervor. ††) Das Zink muss als Sulfat in Lösung sein. Die anzuwendende Menge der Lösung soll etwa 0,1—0,25 g Zink enthalten; sie wird mit 4 cc essigsäuren Ammons und 2 cc Citronensäure versetzt †††) und dann auf etwa 200 cc verdünnt; dann bringt man die Elektroden §) ein, so dass ihr Abstand nur wenige Millimeter beträgt, und schliesst den Strom; der Platinconus muss als negative Elektrode dienen. Das Glas wird, um Verspritzen zu vermeiden, mit entsprechend vorgerichteten Glasplatten bedeckt. Zur Erzeugung des Stromes bedienen sich die Verfasser einer Clamond'schen Thermosäule. §§) Dem Strom geben sie eine solche Stärke, dass er in der Stunde 250—300 cc Knallgas entwickelt. Zeigt eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit keine Reaction mehr mit Ferrocyankalium, so ist die Abscheidung des Zinkes beendet. Man entfernt dann die Flüssigkeit mittelst eines Hebers, wäscht den Conus

*) Chem. News **38**, 301.

) Diese Zeitschrift **12, 311.

***), Gazz. chim. ital. **8**; von den Verfassern eingesandt.

†) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 469.

††) In der Originalabhandlung schildern die Verfasser das Verfahren, dessen sie sich bedienen, um bei der Untersuchung von Zinkerzen eine zur Elektrolyse geeignete Zinklösung zu erhalten, sehr ausführlich ohne jedoch etwas Neues hinsichtlich der Abscheidung des Bleies, Eisens, Mangans etc. mitzuthellen.

†††) Ueber die Concentration der Lösungen finden sich keine Angaben im Original.

§) Diese Zeitschrift **11**, 6.

§§) Diese Zeitschrift **15**, 334.

mit Wasser und unterbricht den Strom. Der Conus mit dem aus-
geschiedenen Zink wird schliesslich noch zweimal mit absolutem Alkohol
abgewaschen, dann bei mässiger Temperatur (40—50°) unter Luftzutritt
getrocknet und gewogen.

Blei scheiden die Verfasser zunächst als Sulfat ab und lösen dieses
dann mittelst einer alkalischen Lösung von weinsteinsaurem Natron. Die
zur Elektrolyse zu verwendende Menge dieser Lösung säuert man dann
mit Salzsäure an bis ein weisser Niederschlag entsteht, neutralisirt mit
Natronlauge, fügt dann noch 30 cc concentrirte Natronlauge (150 g auf
500 cc enthaltend) zu und bringt durch Zufügen von Ammon auf 200 cc *),
taucht die Elektroden ein und unterwirft der Einwirkung des Stromes.
Nachdem die Ausfällung beendet ist, wird der Conus in der oben
beim Zink beschriebenen Weise gewaschen, dann in einer Atmosphäre
von Leuchtgas bei 30—40° getrocknet und gewogen. Die Verfasser
rathen, nach Beendigung der Bestimmung das Gewicht des durch Be-
handeln mit Salpetersäure von dem Bleiniederschlag befreiten Platin-
Conus nochmals festzustellen. Das elektrolytisch gefällte Blei löst sich
etwas schwierig in Salpetersäure und ist deshalb die Behandlung mit
derselben eventuell zu wiederholen.

Parodi und Mascazzini theilen ferner mit, dass Antimon aus der Lö-
sung des Chlorürs in weinsteinsaurem Ammon oder aus seinen Sulfosalzen,
sowie ferner, dass auch Eisen aus der Lösung des Chlorids in saurem
oxalsaurem Ammon auf einer Platinanode elektrolytisch in compacter
Form abgeschieden werden könne ohne jedoch bezüglich dieser Metalle
jetzt schon genauere Angaben zu machen. Das elektrolytisch abgeschie-
dene reine Eisen besitzt nach den Mittheilungen der Verfasser den Glanz
des polirten Nickels und bleibt an der Luft lange Zeit unverändert. Es
wird nur langsam von kalter Salzsäure angegriffen, aber in Berührung
mit einem Platindraht rasch von der Säure gelöst.

F. Beilstein und L. Jawein **) empfehlen zur elektrolytischen

*) Die Wirkung des Ammons scheint sich, wie die Verfasser annehmen,
darauf zu beschränken, dass es die Energie des Stromes dergestalt mässigt, dass
die Abscheidung des Bleies auf dem Platinconus sich mit Ruhe und Gleich-
mässigkeit vollziehen kann und so der Bleiniederschlag eine genügend compacte
Form annimmt.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, 12, 446.

Bestimmung des Zinks das folgende Verfahren, welches sie den bis jetzt in Vorschlag gekommenen *) vorziehen, weil dabei das Zink in sehr compacter, zur Wägung geeigneter Form erhalten wird.

Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Zinks wird mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann so lange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis eine klare Lösung erfolgt. Man taucht nun die Platinelektroden **) in die Flüssigkeit und leitet den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen hindurch. Ist das Flüssigkeitsvolumen klein, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark. Man stellt dann das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit Wasser. Die von den Verfassern benutzten Elemente bestanden aus Zinkeylindern von 15,5 cm Höhe. Die Kohle tauchte in Salpetersäure. Im Mittel wurde pro Stunde 0,1 g Zink gefällt. Man kann danach die Dauer des Versuches bemessen. Glaubt man, dass alles Zink ausgefällt ist, so hebt man die Elektroden aus der Lösung, was ohne alle Gefahr einer nachträglichen Lösung erfolgt. Das Zink wird mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether abgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das so vorbereitete Zink kann stundenlang im Luftbade bei 100° erhitzt werden, ohne sich zu oxydiren. Nach dem Wägen löst man das Zink in Salz- oder Salpetersäure und führt die gereinigte und gewogene Platinelektrode wieder in die Lösung ein. Man überzeugt sich in dieser Weise von der völligen Fällung des Zinks. ***) Bei Anwendung von nur 2 Bunsen'schen Elementen (von der angeführten Grösse) erfolgt die Abscheidung des Zinks sehr langsam.

Nach dem Entfernen des Zinks von der Elektrode bemerkt man fast regelmässig schwarze Flecke auf dem Platin. Dieselben rühren von feinvertheiltem Platin her. Wahrscheinlich hat sich ein Theil des niedergeschlagenen Zinks mit dem Platin legirt und bei dem darauffolgenden Auflösen des Zinks bleibt dann jenes (chemisch?) gebundene Platin zurück. Zur Prüfung ihres Verfahrens elektrolysirten die Verfasser zunächst eine Lösung von Zinksulfat.

*) Vergl. diese Zeitschr. 8, 24; 15, 303; 16, 469; 17, 218.

**) Diese Zeitschr. 8, 28; 11, 6.

***) Bei ihren ersten Versuchen führten die Verfasser, nach dem Wägen, die mit Zink bedeckte Platinelektrode direct wieder in die Lösung ein. Dadurch verzögerte sich aber die Fällung des Zinks ganz ausserordentlich. Der kleine Zeitverlust, bedingt durch das Ablösen des Zinks und die Wägung der Elektrode, wird reichlich aufgehoben durch die beschleunigte Fällung des Zinks.

30 cc der Lösung gaben einen Niederschlag von 0,5225 g Zn.

30 cc gaben beim Fällen mit Soda 0,6523 g ZnO = 0,5234 g Zn.

Eine Analyse von Messing wurde in der Art ausgeführt, dass man 0,8017 g Messing in Salpetersäure löste, die Lösung zur Trockne verdunstete, den Rückstand in Wasser löste und zunächst das Kupfer elektrolytisch fällte. Erhalten Kupfer = 0,5382 g. Die Platinspirale hatte sich mit einem Anfluge von Bleisuperoxyd bedeckt, der 0,00015 g wog = 0,015 % Blei. (Eine directe Bleibestimmung mit Schwefelsäure ergab einen Bleigehalt von 0,012 %.) Erhalten an Zink = 0,2640 g. — Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des Messings:

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 67,13 \\ \text{Zn} = 32,93 \\ \text{Pb} = \quad 0,01 \\ \hline 100,07. \end{array}$$

Derselben Methode bedienen sich Beilstein und Jawein*) auch zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums**) und rathen folgendermaassen zu operiren.

Man löst das gefällte Schwefelcadmium (oder Cadmiumoxyd) in Salpetersäure, stumpft die freie Säure mit Kali ab und gibt so lange Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich eben gelöst hat. Die Lösung ist erforderlichen Falles mit Wasser zu verdünnen, so dass je 75 cc derselben etwa 0,2 g Cadmium enthalten. Nun stellt man das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit kaltem Wasser, führt die Platinelektroden***) ein und bedeckt das Glas sorgfältig, da die Flüssigkeit stark spritzt. Zur Fällung benutzt man 3 Bunsen'sche Elemente. Die von den Verfassern angewandten Elemente bestanden aus 15 cm hohen Zinkcylindern, die Kohle tauchte in Salpetersäure. Durchschnittlich wurden in 1 Stunde 80—90 mg Cadmium gefällt. Gegen Ende des Versuches spült man die Deckgläser, Elektroden und die Wände des Becherglases rein ab, lässt den Strom noch einige Zeit durchstreichen und nimmt dann die Elektroden heraus. Von der völligen Fällung überzeugt man sich durch Prüfen der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene Cadmium wird mit Wasser, hierauf

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, **12**, 759.

) Ueber eine andere Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums ist in dieser Zeitschrift **18, 263 berichtet worden.

***) Diese Zeitschr. **8**, 28; **11**, 6.

mit Alkohol abgewaschen und durch Einführen in eine erhitzte Platinschale *) getrocknet.

Auf diese Weise wurden vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Angewandt	Erhalten
0,1679 g	0,1676 g Cd.

Das niedergeschlagene Cadmium war hellgrau, ohne schwarze Antheile und löste sich völlig klar in Salpetersäure.

Einige Anwendungen des Glycerins zu analytischen Zwecken hat Ed. Donath **) empfohlen. Er fand nämlich, dass sich die Oxydhydrate mancher auch sonst einander nahestehender Metalle zu einer Mischung von Glycerin und Alkalilösung ***) ganz verschieden verhalten und gründet hierauf folgende Trennungsmethoden.

1. Qualitative Nachweisung geringer Mengen von Nickel neben Kobalt. Man fällt durch Kochen mit Brom und Natronlauge beide Metalle als Oxydhydrate, wäscht den Niederschlag gut aus und schüttelt ihn in der Kälte mit einer Mischung von Glycerin, Ammoniak und Salmiak. Das Kobaltoxydhydrat wird hierdurch nur äusserst langsam (in der Wärme rascher) reducirt; das Nickeloxydhydrat dagegen wird sogleich in Oxydulhydrat übergeführt, welches sich mit blauer Farbe in der ammoniakalischen Flüssigkeit löst. Nach den Angaben des Verfassers kann man dieselbe durch sofortiges Abfiltriren ganz kobaltfrei erhalten und in derselben dann weiter auf Nickel prüfen. Auch Glycerin-Natronlauge reducirt das Nickeloxydhydrat, doch löst sich das entstehende grüne Oxydulhydrat bei Abwesenheit von Ammoniak nicht auf.

2. Quantitative Trennung von Cadmium und Kupfer. Man versetzt die Lösung — einerlei ob sie die Nitrate, Sulfate oder Chloride enthält — in einer Schale mit überschüssiger Glycerin-Natronlauge (von der angegebenen Zusammensetzung) und erwärmt 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Hierdurch soll das Cadmium vollständig und frei von Kupfer als Oxydhydrat niedergeschlagen werden. Man wäscht es zuerst mit heisser verdünnter Glycerin-Natronlauge, dann mit

*) Hämpe, diese Zeitschr. **13**, 182.

) Dingler's pol. Journ. **229, 542.

***) Gewöhnlich wurde eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Natronlauge von 1,2 spec. Gew. angewandt.