

sich mit Hollunderbeerentinctur und Malventinctur sehr intensiv unter Entstehung eines Absorptionsstreifs auf D. Schon 1 Tropfen Alaunlösung (1:100) bewirkt deutliche Verdunkelung des verdünnten Hollunderbeeren-safts*).

Chromalaun bewirkt die Reaction nicht, Eisenoxydsalze veranlassen jedoch ähnliche Färbungen. Bekanntlich hat Goppelsröder das Morin, welches mit Thonerdesalzen Fluorescenz bewirkt, als Reagens empfohlen**). Vogel will das Verhalten gegen Thonerdelösungen in spectralanalytischer Hinsicht studiren und später darüber Mittheilung machen.

Das bis jetzt von dem Verfasser Veröffentlichte könnte bei qualitativen Untersuchungen wohl Verwendung finden. Hat man bei solchen z. B. mit dem bekannten Schwefelammoniumniederschlag zu thun, so kann man eine kleine Probe mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd auf Mangan prüfen, den Rest mit verdünnter Salzsäure lösen, wobei CoS und NiS grossentheils zurückbleiben. In der Lösung der letzteren in Königswasser offenbart sich durch Niederschlagen einer Probe mit Kalilauge spectroscopisch das Kobalt. Das Nickel weist man am besten auf gewöhnlichem Wege nach Liebig nach. In der Lösung der übrigen Metalle offenbart sich das Chrom, falls nicht zu viel Eisenoxydsalz zugegen ist, spectroscopisch leicht. Bei Gegenwart grosser Mengen von Eisenoxydsalz, die sich durch die Farbe und durch die Auslöschung der blauen Seite des Spectrums (s. o.) verrathen, verdünnt man dieses mit Zink, wonach der Chromstreifen auf D, sowie bei Gegenwart von Uran die Streifen des Uranoxyduls deutlich hervortreten. Zink erkennt man auf gewöhnlichem Wege. Bei der Prüfung auf Eisen und Thonerde kann man mit Erfolg die oben erwähnten Farbe- und Spectralreactionen zu Hilfe nehmen.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers und Nickels. In dieser Zeitschrift 14, 350 berichtete ich kurz über eine Verbesserung

*) Diese Verdunkelung kann auch ohne Spectroskop als Reagens auf Thonerde dienen. Man füllt in zwei gleiche Reagensgläschen je 2 Centimeter hohe Schichten einer verdünnten Hollunderbeerentinctur (etwa von der Farbe einer rothen Chlorkobaltlösung 1:16), gibt in das eine etwas von der Thonerde enthaltenden Flüssigkeit, in das andere ebensoviel Wasser; durch Vergleichung der beiden gegen weisses Papier gehaltenen Röhrchen ergibt sich die Verdunkelung sehr leicht. Malventinctur dunkelt mit Thonerdesalzen weniger intensiv, gibt aber einen deutlicheren Absorptionsstreif auf D. Die Thonerdelösung darf ausser Essigsäure keine freie Säure enthalten.

**) Diese Zeitschr. 7, 208.

des Verfahrens der elektrolytischen Bestimmungsmethode — Anwendung einer Thermosäule an Stelle der Meidinger'schen Elemente — ohne damals in der Lage zu sein, über die genannte Thermosäule nähere Mittheilungen machen zu können. Ich hatte seitdem Gelegenheit die von Mure und Clamond *) ursprünglich construirte und von Clamond **) neuerdings verbesserte Thermosäule durch eignes Arbeiten mit derselben kennen zu lernen und mich von der Zweckmässigkeit derselben zu überzeugen.

Im Nachstehenden gebe ich eine Beschreibung dieses durch Fig. 1—3 auf Taf. VI veranschaulichten Apparates. Fig. 1 ist eine perspectivische Ansicht; Fig. 2 ein Durchschnitt nach der Verticalachse des Apparates nebst Ansicht der Armaturen; Fig. 3 eine Grundansicht der zusammengefügtten Stäbe und ihrer Armaturen.

Die Elemente bestehen aus einer Legirung von Zink und Antimon ***) und aus Eisen; dieselben sind, wie Fig. 3 zeigt, radial im Kreise angeordnet und es liegen bei einer Säule mehrere solcher Elementenkränze über einander. In Fig. 3 sind mit B die Stäbchen der Zinkantimonlegirung und mit L die verzinneten Eisenbleche bezeichnet. Diese Eisenbleche dienen gleich als Stromleiter von einem Elemente zum anderen und liegen deshalb auf den oberen Flächen der Stäbchen B auf. Da letztere sich stärker als das Eisen ausdehnen, so wird der Contact beim Erwärmen um so grösser. Die einzelnen Elemente sind durch Lagen von Asbest getrennt, ebenso die verschiedenen über einander befindlichen Elementenkränze (siehe r in Fig. 2). Das Ganze bildet einen Cylinder, nach dessen innerer Seite hin die sämmtlichen Löthstellen gerichtet sind.

Diese sind gegen die directe Einwirkung der Gasflammen dadurch geschützt, dass der Cylinder innen ganz mit Asbest ausgekleidet ist. Die Erwärmung geschieht durch Gas. Zu diesem Ende befindet sich in dem Cylinder ein mit Löchern versehenes Rohr aus feuerfestem Thon †)

*) Telegraphic Journal, November 1872 p. 11 und Dingler's pol. Journ. 207, 125.

**) Engineering, December 1874 p. 437; Dingler's pol. Journ. 215, 427 und Berg- und Hüttenmännische Zeitung 34, 394.

***) Um den Stäbchen der Zink-Antimonlegirung grössere Dauer zu verleihen müssen dieselben in Formen gegossen werden, welche etwas unter den Schmelzpunkt der genannten Legirung erwärmt sind; auch darf die Legirung selbst nicht stark überhitzt werden.

†) Da diese Thonröhren bei der Abkühlung der Thermosäule selbst dann sehr leicht zerspringen, wenn man das rasche Zuströmen kalter Luft durch Ver-

A (Fig. 2 und 3). Das Gas passiert zunächst den Giroud'schen Regulator C (Fig. 1 und 2), um auch bei Druckschwankungen ein gleichförmiges Brennen der Gasflammen und also mittelbar einen constanten Strom zu erzielen, und wird dann durch die Röhre T, in welche durch zweckmässig angebrachte Oeffnungen Luft einströmt und sich mit dem Gase mischt, nach A geleitet. Aus den Löchern von A heraus brennt die Mischung von Gas und Luft; die zur Verbrennung weiter nöthige Luft strömt von unten in den ringförmigen Raum D zwischen dem Rohre A und der Innenwandung des Cylinders ein. Die Entzündung geschieht, nach Abnahme des Deckels, von oben.

Die einzelnen Elemente eines Elementenkranzes sind hinter einander verbunden. Dagegen können die verschiedenen Kränze verschieden verbunden werden, je nachdem die äusseren Widerstände beschaffen sind. Zu diesem Zwecke endigen die Pole jedes Kranzes in Klemmschrauben, welche vertical auf zwei Metallstreifen angeordnet sind, wie man dies aus der perspectivischen Ansicht Fig. 1 ersieht. Hier sind die sämmtlichen Elemente hinter einander verbunden dargestellt, während in der schematischen Skizze zu Fig. 2 die Kränze neben einander verbunden gedacht sind.

Die Form der bei elektrolytischen Bestimmungen anzuwendenden Elektroden kann selbstverständlich sehr verschieden gewählt werden und wird natürlich für specielle Zwecke entsprechend modificirt werden müssen. Für die Untersuchung kupferhaltiger Schiefer hat sich nach den Mittheilungen der Mansfeld'schen Oberberg- und Hüttendirection*) beispielsweise die im Eislebener Laboratorium übliche Form (Conus und Spirale von Platin) sehr gut bewährt. Zur Analyse von Kupfer-nickellegirungen, und namentlich auch von Neusilber, wobei man mit weit concentrirteren Lösungen arbeiten muss, als im vorhergenannten Falle, hat sich in dem Laboratorium von Christofle & Comp. in Paris eine andere Form eingebürgert, welche Herpin**) beschreibt. Der in

schliessen der Cylinderöffnung mittelst eines (in den Figuren weggelassenen) gusseisernen Deckels möglichst verhindert, so bediene ich mich solcher aus Porcellan von gleicher Construction, welche sich als ganz vorzüglich bewährt haben. (H. F.)

*) Diese Zeitschrift 11, 1 ff.

**) Bullet. de la Société d'Encouragement 1874 p. 595; Dingler's pol. Journ. 215, 440; Moniteur scientif. [3 sér.] 5, 41.

Fig. 4 u. 5 auf Taf. VI dargestellte Apparat besteht aus einer auf einem Dreifuss B stehenden Platinschale A, welche mit dem negativen Pole der Batterie verbunden wird; die Anode bildet eine Platinspirale C und das Ganze wird zur Verhütung eines durch die entwickelten Gasbläschen verursachten Substanzverlustes mit einem Glastrichter D bedeckt.

Die Ausführung der Analyse von Kupfernickellegirungen beschreibt Herpin folgendermaassen:

In einem Kölbchen von circa 250 CC. Inhalt löst man 1 Grm. der Substanz in Salpetersäure, verdampft bis fast zur Trockne und setzt dann 4—5 CC. Schwefelsäure und soviel destillirtes Wasser zu, dass die Flüssigkeit auf 60—70 CC. gebracht wird. Diese Lösung wird in die Platinschale A gespült und der Elektrolyse unterworfen. Durch den galvanischen Strom wird nur das Kupfer abgeschieden, während das Nickel in der sauren Lösung zurückbleibt.

Die nur noch Nickel enthaltende Flüssigkeit wird in ein, dem zum Auflösen der Probe angewandten ähnliches Kölbchen abgegossen, die Platinschale erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgespült, getrocknet und zur Bestimmung des abgeschiedenen Kupfers gewogen. Die mit dem Spülwasser vereinigte nickelhaltige Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, die überschüssige Säure anfänglich mit kohlensaurem Natron theilweise abgestumpft, dann mit Ammon übersättigt, bis die Flüssigkeit eine blaue Färbung angenommen hat. Hierauf bringt man die Lösung in die Platinschale, lässt den elektrischen Strom bis zur Ausfällung alles Nickels einwirken und wägt letzteres.

Enthält die Legirung Spuren von Blei oder Eisen, so hat man sich um dieselben nicht weiter zu kümmern; das Blei scheidet sich während der Ausfällung des Kupfers als Hyperoxyd am positiven Pole ab; das durch Ammon als Oxydhydrat ausgefällte Eisen schwimmt in der Flüssigkeit; die Bestimmung des Nickels wird somit durch die Anwesenheit geringer Mengen der beiden genannten Metalle nicht gestört.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes bediente sich Herpin Bunsen'scher Elemente, einer kleinen Gramme'schen Maschine und der oben beschriebenen Clamond'schen thermoelektrischen Säule. Seinen Erfahrungen zufolge empfiehlt sich die Anwendung des letztgenannten Apparates am meisten.

Zur Prüfung der Genauigkeit des Verfahrens stellte Herpin folgende Versuche an:

1. Von einer im Liter 20 Grm. reines Kupfer enthaltenden Lösung

unterwarf er wiederholt je 50 CC. entsprechend 1 Grm. reinem Kupfer der Elektrolyse und erhielt dabei 1 Grm. Kupfer bis auf eine Differenz von 0,001 oder 0,0005 Grm. zurück.

2. Ferner stellte er durch Umwandlung von käuflichem Nickelmetall zu reinem schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak eine Lösung von reinem Nickel dar. Bei der wiederholten elektrolytischen Behandlung von je 50 CC. dieser Lösung erhielt er 0,315 Grm. Nickel.

3. Von der Kupferlösung versetzte er 25 CC., welche 0,500 Grm. Kupfer enthielten, mit 25 CC. der Nickellösung entsprechend 0,1575 Grm. Nickel. Die elektrolytische Trennung und Bestimmung beider Metalle ergab 0,500 Grm. Cu und 0,158 Grm. Ni (Differenz = 0,0005 Grm.)

4. Aus reinem Kupfer und reinem Nickel (beide Metalle waren durch elektrolytische Zersetzung einer bestimmten Menge von den oben erwähnten Lösungen gewonnen worden) stellte der Verfasser zwei verschiedene Legirungen dar und analysirte sie nach der oben beschriebenen Methode. Er erhielt folgende Resultate:

	Angewandt:	Gefunden:	Verlust:
I.	Cu = 0,750 Grm.	0,749 Grm.	0,001 Grm.
	Ni = 0,250 "	0,249 "	0,001 "
II.	Cu = 0,800 "	0,7995 "	0,0005 "
	Ni = 0,200 "	0,199 "	0,001 "

Der Verfasser hat sich ferner bei verschiedenen Neusilber-Analysen des beschriebenen Verfahrens bedient. Das Zink bestimmte er durch Verflüchtigung und benutzte den dabei erhaltenen Regulus zur elektrolytischen Trennung und Bestimmung von Kupfer und Nickel. Er erhielt Resultate, welche nur Differenzen von 0,003 bis 0,005 Grm. aufwiesen. Diese Differenzen rührten, wie Herpin angibt, von einem geringen Gehalt der Legirung an Eisen her.

Zur Unterscheidung von Chlor-, Brom- und Jodsilber vor dem Löthrohre empfiehlt V. Goldschmidt*) das Schwefelwismuth.

Zur Unterscheidung der beiden ersteren dieser in der Natur vorkommenden Verbindungen vor dem Löthrohre war bis jetzt keine vollkommen sichere Reaction angegeben, denn das Verhalten der durch Schmelzung mit saurem schwefelsaurem Kali entstandenen Perle ist doch kein sicheres Kennzeichen. Auch die Flammenreaction mit Kupferoxyd trennt nur Jodsilber von den übrigen. Der Nachweis von Wismuth

*) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 35, 106.