

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von

Fr. Rüdorff.

Bereits seit einer Reihe von Jahren ist ein neuer Zweig der quantitativen Analyse in Aufnahme gekommen, die Bestimmung gewisser Metalle durch Elektrolyse. Die Litteratur über diesen Gegenstand ist schon stark angeschwollen, die für die Bestimmung der einzelnen Metalle vorgeschriebenen Methoden sind sehr zahlreich, zum Theil sogar widersprechend, so dass dem Chemiker die Wahl schwer wird, welcher der vorgeschlagenen Methoden er den Vorzug geben soll. Um mir ein selbstständiges Urtheil über diese verschiedenen Methoden zu bilden und um darnach meinen Schülern eine bestimmte Methode bei ihren Arbeiten vorzuschreiben, schien es mir nöthig, alle bisher in Vorschlag gebrachten Methoden einer auf vergleichenden Versuchen ruhenden Kritik zu unterwerfen. Da das Resultat dieser seit längerer Zeit angestellten Versuche auch weitere Kreise interessiren dürfte, so theile ich dieselben hier mit, zumal die von mir erprobten Methoden das Ergebniss einer streng objectiven, kritischen Sichtung sind und manchen Chemiker durch Befolgung derselben vor vergeblichen Versuchen bewahren möchten. Es lag mir wesentlich daran, durch vergleichende Versuche zu ermitteln, welche der in Vorschlag gebrachten Methoden für die Zwecke eines nicht mit übermässigen Mitteln ausgestatteten Laboratoriums die practischsten sind, wobei ich es nicht habe an Bemühungen fehlen lassen, durch oft kleine Abänderungen eine Methode zu einer wirklich brauchbaren zu machen. Wenn die Analyse durch Elektrolyse eine allgemeine Verbreitung in unseren Laboratorien bisher nicht gefunden hat, so liegt dieses zum Theil in den nicht geringen Kosten des Verfahrens, zum Theil aber auch an der geringen Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen Methoden.

Bei derartigen Versuchen über Elektrolyse ist die erste Frage nach der Quelle der Elektricität, ob Bunsen'sche, Daniell'sche, Meidinger'sche Elemente, ob Thermosäulen, ob Dynamomaschinen mit oder ohne Accumulatoren.

Um die Analyse durch Elektrolyse allgemein in unseren Laboratorien heimisch zu machen, ist es nöthig, dafür zu sorgen, dass

1. die Quelle der Elektricität eine billige sei,

2. dass dieselbe eine stets bereite und in der Handhabung einfache sei,
3. dass die Methoden denselben Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit besitzen, wie die Methoden der gewöhnlichen Gewichtsanalyse.

Wenn mit der Anwendung der elektrolytischen Methoden eine Zeitersparniss verbunden ist, so gereicht ihnen dieser Umstand sehr zur Empfehlung. Es empfiehlt sich, die Versuche des Nachts anzustellen, des Abends 6 Uhr, am andern Morgen 8 Uhr ist die Ausfällung beendet, wenn nicht, so habe ich die Methode als eine empfehlenswerthe nicht angesehen. Bei den folgenden Versuchen war die Ausscheidung stets „über Nacht“ beendet.

Es sind für unsere Zwecke fast alle bekannten Elektricitätsquellen in Vorschlag gebracht worden. Es mögen ja auch einzelne für gewisse Zwecke ihre Vorzüge besitzen, aber es dürfte wohl nicht angängig sein, für die Analyse durch Elektrolyse ein ganzes Arsenal von Elektricitätsquellen zur Verfügung zu haben. Eine einzige Elektricitätsquelle muss für die Bestimmung aller Metalle ausreichend sein.

Die Anwendung der so viel geprisenen Dynamomaschinen mit und ohne Accumulatoren scheitert an dem Umstände, dass deren Anschaffung nur solchen Laboratorien möglich ist, denen sehr reichliche Mittel und ein Motor zur Verfügung stehen, der wiederum einer steten Beaufsichtigung benötigt.

Unter den gewöhnlichen nassen Elementen müssen die Daniell'schen, Bunsen'schen u. s. w. für jeden Versuch frisch gefüllt und nach dem Versuch wieder auseinander genommen werden, ein gewiss nicht kleiner Übelstand. Nach Erwägung aller hier in Betracht kommenden Umstände schienen mir die auf längere Zeit wirksamen Elemente von Meidinger allen billigen Ansprüchen zu genügen. Diese Elemente sind in der Anschaffung und Unterhaltung nicht theuer, das Stück der grösseren Sorte kostet etwa 3 M. und bis 8 solcher Elemente würden eine Ausgabe von 20 bis 25 M. verursachen. Die Zusammensetzung und Handhabung dieser Elemente findet sich in jedem physikalischen Lehrbuche. Ich bediene mich ausschliesslich dieser Elemente und die folgende Mittheilung mag zeigen, was mit diesen Elementen geleistet werden kann. Sind die Elemente einmal ordentlich gefüllt und an einem ruhigen Orte aufgestellt, so bleiben dieselben monatelang in ihrer Wirksamkeit fast unverändert. Nach 3 bis 4 Monaten hatte die Intensität des Stromes bei täglicher Benutzung kaum abgenommen und eine Reinigung und Neufüllung nach 3 monatlichem Gebrauch dürfte

gewiss keinen zu grossen Aufwand an Kosten und Mühe verursachen. Nach meinen Erfahrungen halte ich diese Elemente für die Zwecke eines Laboratoriums für die allein practischen.

Was die Stromstärke der Elemente betrifft, so entwickelten im Voltameter in 1 Minute

8 Elemente	2,6	cc Knallgas
6	1,9	-
4	1,2	-
3	0,8	-
2	0,02	- etwa.

Was den Zersetzungssapparat betrifft, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, so best: ad derselbe aus einer Platin-schale von Tiegel-form, 60 mm hoch, 75 mm Durchmesser oben, etwa 40 g Gewicht und 170 cc Inhalt und einem dicken Platindraht, welcher an einer Ende zu einer in einer Ebene liegenden Spira.e aufgewunden war. Halbkugelförmige Schalen von 100 bis 150 cc Inhalt leisten dieselben Dienste. Da diese Mittheilung für die Zwecke eines Laboratoriums bestimmt ist, so habe ich die erforderlichen Stromstärken nicht in Ampère oder in Cubikcentimetern Knallgas angegeben, sondern nur die Anzahl der nöthigen Elemente genannt, aus obiger Tabelle dürfte übrigens die Stromstärke in Cubikcentimetern Knallgas mit hinreichender Annäherung zu ersehen sein.

Auf die Beschaffenheit der sich ausscheidenden Metalle hat einen grossen Einfluss

1. die Intensität des Stromes,
2. die Concentration der Lösung und
3. gewisse Zusätze, welche man zu der zu elektrolysirenden Lösung macht.

Die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden unterscheiden sich wesentlich durch diese Zusätze und diese spielen auch eine ganz bedeutende Rolle.

Wenn ich im Folgenden manche laut gepriesene Methode nicht erwähnt habe, so will ich damit durchaus nicht sagen, dass dieselbe in der Hand ihres Erfinders nicht gute Resultate gibt, mir hat dieselbe unter den eben beschriebenen Verhältnissen solche nicht ergeben.

Im Folgenden habe ich zunächst die Methoden beschrieben, welche mir bei Ausfällung der Metalle aus reinen Lösungen, welche nur dies eine Metall enthielten, die besten Resultate ergeben haben, später werde ich die Trennung der Metalle in häufiger vorkommenden Mischungen behandeln.

Unter den Metallen, welche am zuverlässigsten und leichtesten auf elektrolytischem Wege bestimmt werden, nimmt das

Kupfer die erste Stelle ein. Die ver-

schiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden, dieses Metall durch Elektrolyse zu bestimmen, sind im Wesentlichen folgende:

Luckow und die Oberhüttendirection in Mansfeld¹⁾ schreiben vor: die Menge des in der zu elektrolysirenden Lösung enthaltenen Kupfers betrage etwa 0,2 bis 0,3 g Kupfer, man füge zu der Lösung gegen 20 cc Salpetersäure und verdünne mit Wasser, bis das Volumen der Lösung 200 cc beträgt. Bei Anwendung von 2 Meidinger-Elementen ist das Kupfer nach etwa 8 Stunden von tadeloser Beschaffenheit ausgefällt. Das Kupfer muss bei geschlossenem Strome ausgewaschen werden.

Bei dieser Methode ist der Zusatz von Salpetersäure ein gar zu grosser. Wenn auch ein grosser Theil derselben durch die Elektrolyse in Ammoniak übergeführt wird, so ist der Rest doch mehr wie ausreichend, um sofort beim Öffnen des Stromes lösend auf das ausgeschiedene Kupfer zu wirken. Das Auswaschen bei geschlossenem Strome ist aber ein Übelstand, der vermieden werden muss. Dies thut die Methode von Classen²⁾, welcher zur Kupferlösung einen Überschuss von Ammoniumoxalat setzt. Aber ein sicheres Gelingen der Kupferbestimmung habe ich nach dieser Methode nicht erreichen können. Die Stromstärke spielt bei derselben eine sehr grosse Rolle. Ist der Strom etwas zu schwach, so ist die Zeitdauer weit über 14 Stunden; ist der Strom etwas zu stark, so ist das ausgeschiedene Kupfer schwammig und nicht fest haftend. Die Ausscheidung von Kupfer erfolgt aber ganz sicher „über Nacht“ in tadeloser Beschaffenheit, wenn man folgendermaassen verfährt:

Die Lösung enthalte 0,1 bis 0,4 g Kupfer als Sulfat oder Nitrat. Enthält die Lösung freie Säure, so neutralisiere man mit Ammoniak oder Soda. Sodann füge man zur Lösung 5 Tropfen Salpetersäure (1,20) und verdünne, bis das Gesamtvolumen etwa 100 cc beträgt. Man elektrolysiere mit 2 bis 6 Meidinger-Elementen, indem die Schale mit dem negativen (Zink) Pol verbunden wird. Über Nacht ist die Ausscheidung sicher beendet. Um sich hierüber zu vergewissern, nehme man einige Tropfen der Lösung und lasse sie in Schwefelwasserstoffwasser fliessen; das Ausbleiben einer Bräunung zeigt die völlige Ausfällung des Kupfers. Zur Lösung füge man in der Platin-schale etwa 10 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumacetat und öffne erst jetzt den Strom. Die etwa frei werdende Essigsäure wirkt selbst

¹⁾ Z. anal. 19, 1 u. Carnal Z. Bergh. 20, 41.

²⁾ Analyse durch Elektrolyse 2. Aufl. S. 62.

in einigen Minuten nicht auf das Kupfer lösend ein. Die Lösung giesst man aus der Schale — und spüle mit Wasser mehrere Male das Kupfer ab, zuletzt indem man die Schale bis zum Überfliessen mit Wasser füllt. Durch Umkehren der Schale lässt man das Wasser möglichst ablaufen und trocknet völlig bei 100° im Luftbade. Das ausgeschiedene Kupfer ist hellrot, glänzend, fest an der Wand der Schale haftend.

Enthält die Lösung Chloride, so scheidet sich das Metall schwammig aus. Will man das immerhin lästige Eindampfen bis zur Trockne nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure vermeiden, so füge man zur Lösung etwa 2 bis 3 g Ammoniumnitrat und 20 cc Ammoniak (0,91) und so viel Wasser, bis das Gesamtvolumen 100 cc beträgt. Dann elektrolysiere man mit 4 bis 6 Meidinger-Elementen. Das Kupfer scheidet sich von ähnlicher Beschaffenheit wie oben aus. Um eine nachträgliche Auflösung des ausgeschiedenen Kupfers durch das Ammoniak zu verhindern, neutralisiere oder übersättige man die Lösung vor Öffnung des Stromes mit Essigsäure und verfahre wie oben³⁾.

Enthält die Lösung neben Kupfer noch Eisen, so ist ein Zusatz von Salpetersäure nicht ratsam, man füge dann 2 bis 3 Tropfen conc. Schwefelsäure zur Lösung und verfahre wie oben nach dem Zusatz von Salpetersäure. Das ausgeschiedene Kupfer ist zwar nicht so hellrot und glänzend, wie bei Gegenwart von Salpetersäure, aber immerhin ist die Bestimmung eine durchaus zuverlässige.

Um das Kupfer aus der Platinschale zu lösen, fülle man dieselbe, so weit das Kupfer reicht, mit Salpetersäure (1,2), welche man zum mehrmaligen Gebrauch aufhebt.

Quecksilber. Zur elektrolytischen Ausfällung des Quecksilbers sind verschiedene Zusätze zur Lösung in Vorschlag gebracht. Luckow⁴⁾ und mehrere nach ihm schlagen vor, die Ausscheidung aus schwachsaurer Lösung zu bewirken, E. Smith⁵⁾ bewirkt die Ausscheidung aus einer Auflösung des Quecksilbersalzes in Schwefelnatriumlösung. A. Brandt⁶⁾ setzt zur Lösung etwas Salpetersäure und dann Natriumphosphatlösung und Ammoniak im Überschuss. Vortmann⁷⁾ empfiehlt etwas Weinsäure und überschüssiges Ammoniak.

Das Quecksilber lässt sich gut und sicher aus Lösungen mit verschiedenen Zusätzen bestimmen:

³⁾ Ber. deutsch. G. 21, 3050.

⁴⁾ Z. anal. 19, 1.

⁵⁾ Z. anal. 1891, 202.

⁶⁾ Z. anal. 28.

⁷⁾ Ber. deutsch. G. 24, 2749.

Die Menge des Quecksilbers in der Lösung betrage 0,1 bis 0,3 g. Zur Lösung füge man 5 Tropfen Salpetersäure (1,2) oder verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), verdünne bis 100 cc und elektrolysiere mit 2 bis 6 Elementen. Über Nacht ist alles Quecksilber ausgeschieden. Zur Lösung werden etwa 10 Tropfen Natriumacetatlösung gefügt und dann der Strom unterbrochen. Die Lösung wird aus der Platinschale gegossen, mit Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft und das Quecksilber vorsichtig einige Mal mit Wasser und schliesslich mit Alkohol abgespült. Die Spülflüssigkeit lässt man möglichst ablaufen und trocknet schliesslich über Schwefelsäure. Ein Verlust durch Verdunsten des Quecksilbers ist nicht zu befürchten. Enthielt die Quecksilberlösung freie Säure, so muss diese zunächst durch Alkali abgestumpft werden.

Auch auf Zusatz von 0,5 g Weinsäure und 10 cc Ammoniak (0,91) oder von 5 cc Salpetersäure, 10 cc einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat und 10 cc Ammoniak erhält man ebenso befriedigende Resultate. Dasselbe ist der Fall durch einen Zusatz von etwa 1 g Cyankalium und Wasser bis 100 cc. Das Quecksilber überzieht die innere Wand der Schale als glänzender Spiegel oder mit kleinen, silberglänzenden Tröpfchen, welche hinreichend festhaften. Durch Salpetersäure wird das Quecksilber leicht gelöst.

Silber. Zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers ist ein Zusatz von Cyankalium von Luckow⁸⁾, von sehr wenig Salpetersäure von Fresenius⁹⁾, von Ammoniumsulfat und Ammoniak von Krutwig¹⁰⁾ in Vorschlag gebracht. Die mit dem letzteren dieser Zusätze angestellten Versuche haben mir ein zufriedenstellendes Resultat nicht ergeben; das Silber fällt selbst bei verschiedenen Stromstärken meist mehr oder minder schwammig aus. Folgende Methode gibt tadellose Resultate:

Das in der Lösung enthaltene Silber sei 0,1 bis 0,3 g. Zur Lösung, welche keine freie Säure enthalten darf oder vorher mit Ätznatron neutralisiert ist, füge man einen geringen Überschuss von Cyankaliumlösung und verdünne bis auf etwa 100 cc. Man elektrolysiere mit 3 bis 6 Meidinger-Elementen. Das Silber scheidet sich vollständig als weisser, matter, festhaftender Niederschlag aus; dasselbe wird mit Wasser mehrmals abgespült und bei 100° getrocknet. Zur Prü-

⁸⁾ Z. anal. 19, 1.

⁹⁾ Z. anal. 19, 324.

¹⁰⁾ Z. anal. 22, 416.

fung, ob das Silber völlig ausgeschieden ist, dient Schwefelwasserstoff. Die Auflösung des Silbers bewirkt man mit Salpetersäure (1,2).

Nickel. Unter den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden gab die von Fresenius und Bergmann¹¹⁾ die besten Resultate:

Die Lösung enthalte 0,1 bis 0,3 g Nickel. Zu derselben setze man 25 cc einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat und 25 cc Ammoniak (0,91) und verdünne bis 100 cc. Man elektrolysiere mit 3 bis 6 Elementen. Das Nickel scheidet sich etwas glänzend, in Farbe dem Platin ähnlich, aus; es haftet fest an der Schale. Von der völligen Ausscheidung des Metalls überzeugt man sich durch Ammoniumsulfid, welches keine Bräunung hervorbringen darf. Das Metall wird einige Mal mit Wasser abgespült und bei 100° getrocknet. Es löst sich leicht in Salpetersäure.

Chloride darf die Lösung nicht enthalten.

Auch aus einer Lösung, welche mit 20 cc einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat und 25 cc Ammoniak (0,91) versetzt ist, erhält man bei Anwendung von 4 bis 6 Elementen gute Resultate. Aus dieser Lösung scheidet sich das Nickel matt und grau aus.

Cobalt. Das Cobalt wird in derselben Weise wie das Nickel aus einer Auflösung, welche mit Ammoniumsulfat und Ammoniak versetzt ist, unter Anwendung von 6 bis 8 Meidinger-Elementen bestimmt. Dieses Metall scheidet sich grau und matt aus. Als Lösungsmittel dient wie beim Nickel Salpetersäure.

Cadmium. Auch für die elektrolytische Ausscheidung dieses Metalles sind verschiedene Vorschläge gemacht. Zusätze von Natriumacetat und Essigsäure, von Oxalaten, von Ammoniak, von Natriumpyrophosphat und Ammoniak ergaben mir keine völlig befriedigenden Resultate. In tadelloser Weise scheidet sich das Cadmium auf Zusatz von Cyankalium aus¹²⁾.

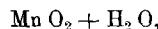
Die Lösung enthalte 0,1 bis 0,4 g Metall. Zur neutralen Lösung füge man soviel Cyan-Kalium, bis die Lösung völlig klar ist und verdünne bis auf etwa 100 cc. Bei Anwendung von 3 bis 6 Elementen scheidet sich das Cadmium vollständig, mattgrau, festhaftend aus. Man spüle mit Wasser einige Male und dann mit Alkohol ab und trockne bei 70 bis 80°. Beim Trocknen bei höherer Temperatur findet eine oberflächliche Oxydation statt.

Durch Salpetersäure (1,2) wird das Cadmium leicht aufgelöst.

Mangan. Anders als die vorgenannten Metalle verhält sich das Mangan bei der Elektrolyse. Dasselbe scheidet sich aus sauren Lösungen als Superoxyhydrat am + Pol aus.

Die Vorschläge zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans sind zahlreich. Als Zusatz zur Manganlösung ist in Vorschlag gebracht Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalate¹³⁾, Natriumpyrophosphat und Ammoniak¹⁴⁾ u. s. w. Bei Anwendung einiger dieser Zusätze scheidet sich das Mangan als Superoxyd zwar vollständig aus, es haftet aber gar nicht oder sehr schlecht an der Schale; die Lösung muss filtrirt und das Abgelöste durch Glühen in $Mn_3 O_4$ mit dem in der Schale Hängengebliebenen übergeführt werden. Durchaus befriedigende Resultate erhält man auf folgende Weise:

Die in der Lösung befindliche Menge Mangan darf nur eine geringe, höchstens 0,040 g und als Sulfat vorhanden sein. Zur Lösung füge man 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:10) und verdünne bis auf etwa 100 cc. Diese Lösung unterwerfe man einem Strom von 2 Elementen oder schalte 3 Schalen zugleich in den Strom von 6 Elementen, indem man die Schalen mit dem + Pol verbindet. Das Mangan scheidet sich in dichter Schicht als braunes Mangansuperoxyhydrat aus. Über Nacht ist die Ausscheidung vollendet und man kann den Niederschlag durch mehrmaliges, vorsichtiges Abspülen mit Wasser vollständig auswaschen. Das anhaftende Wasser lasse man durch Umkehren der Schale so viel als möglich ablaufen und trockne den Niederschlag vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure und nachher bei etwa 60° im Luftbade. Nach etwa 40 Min. ist das Trocknen im Luftbade vollendet und das Gewicht constant. Bei mehrmaligem Erhitzen derselben Schale mit Niederschlag auf 60° änderte sich das Gewicht nicht. Die Überführung des Niederschlages durch Glühen in $Mn_3 O_4$ ist umständlicher und ergab mir sichere Resultate nicht, da der Niederschlag beim Erhitzen von der Schale als feines, staubiges Pulver abspringt und dadurch sehr leicht selbst bei sehr gut bedeckter Schale ein Verlust herbeigeführt wird. Der Niederschlag ist von der Zusammensetzung



welcher sich also bei längerem Erhitzen auf obige Temperatur nicht ändert. Das Gewicht mit 0,523 multiplicirt gibt das in dem Niederschlag enthaltene Manganmetall.

Durch einige Tropfen Ammoniak und Schwefelammon kann man sich von der gänz-

¹¹⁾ Z. anal. 19, 314.

¹²⁾ Ber. deutsch. G. 12, 759.

¹³⁾ Classen, Lehrbuch S. 60.

¹⁴⁾ Z. anal. 28.

lichen Ausscheidung des Mangans aus der Lösung überzeugen.

Der Niederschlag besitzt nach dem Trocknen fast Metallglanz, ist dunkelbraun und haftet an der Schale recht gut, wenn derselbe durch langsames Erwärmen getrocknet worden ist. Derselbe wird am besten durch sehr verdünnte Schwefelsäure mit etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst.

Ich richte an Fachgenossen die Bitte, die in Obigem vorgeschlagenen Versuche nachzumachen und dann einer sachlichen Kritik zu unterwerfen.

[Fortsetzung folgt.]

Über die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen.

Von

G. Lunge und Ernst Schmid.

In No. 39 der „Pharmazeutischen Centralhalle“ dieses Jahres (12 S. 545) findet sich eine Arbeit von Stabsarzt Lübbert und einjährig-freiwilligem Apotheker Roscher über die Beständigkeit von Aluminium gegenüber einer Anzahl von Flüssigkeiten, mit denen es bei einer Verwendung für Kochgeräthe, Feldflaschen, chirurgische Instrumente u. dgl. m. in Berührung kommen kann. Der Schluss, zu dem die Verfasser kommen, ist ein für die Ausbreitung der Verwendung des Aluminiums sehr bedenklicher. Sie verwerfen es ganz und gar für Kochgeräthe, Conservenbüchsen, Feldflaschen, zur Überziehung von Pillen, für chirurgische Zwecke, kurz so zu sagen in allen Fällen, in denen überhaupt eine Flüssigkeit mit dem Aluminium in Berührung kommt, welche später in den menschlichen Körper übergehen soll.

Wenn die Schlussfolgerungen von Lübbert und Roscher begründet wären, so würde allerdings die Verwendbarkeit des Aluminiums für Gebrauchsgegenstände eine sehr erhebliche Einschränkung erfahren müssen. Namentlich würde auch von der Einführung von Feldflaschen für militärische Zwecke, welche gerade hier wegen der geringeren Belastung des Trägers und der Unzerbrechlichkeit der Gegenstände grosse Hoffnungen erregt hat, in Wegfall kommen müssen — davon nicht zu reden, dass dies ein schwerer Schlag für die so kräftig aufblühende Aluminiumfabrikation wäre. Es schien uns aber nicht räthlich, so folgenschwere Schlüsse auf die Autorität nur zweier Beobachter, welche nicht einmal Chemiker von Fach sind, als

endgültig hinzunehmen — um so mehr, als die von ihnen angewendete Methode von vornherein keine einwandsfreie ist. Sie arbeiteten nämlich erstens ausschliesslich in qualitativer Weise, wobei wenigstens in manchen Fällen ein Thonerdegehalt der zur Verwendung kommenden Substanzen oder umgekehrt Verdeckung der Thonerdereaction durch gewisse organische Substanzen Irrthümer hervorrufen konnte; zweitens verwendeten sie bei ihren Versuchen nur Blattaluminium, welches augenscheinlich nicht entfernt so viel Widerstand gegen chemische Einflüsse wie das compacte Aluminiumblech zu bieten vermag.

Wir hielten es daher für angezeigt, wenn dieser immerhin nicht unwichtige Gegenstand auch von anderer Seite und nach anderen Methoden untersucht würde, und haben dies selbst vorgenommen, wie im Folgenden beschrieben werden soll.

Unser Ausgangsmaterial war in allen Fällen käufliches, gewalztes Aluminiumblech von 1 mm Dicke, wie es gerade für Feldflaschen u. dgl. angewendet wird, bezogen von der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen, von folgender chemischer Zusammensetzung: 0,44 gebundenes und 0,11 krystallisiertes Silicium, 0,25 Eisen, Spuren von Kupfer, 99,20 Aluminium (letzteres durch Differenz).

Das Blech wurde in Streifen von 80 mm Länge und theils 20, theils 26 bis 27 mm Breite zerschnitten, um es bequem in die zur Untersuchung dienenden Flaschen oder Kolben einbringen zu können. Jeder Streifen wurde von anhängenden Schnitzeln, scharfen Kanten u. s. w. durch Abfeilen befreit, an einem Ende mit einem feinen Loche zum Aufhängen und mit einer eingestanzten Nummer versehen. Je drei solcher Streifen, ein breiter und zwei schmale, wurden auf einmal behandelt, jeder Versuch aber mindestens doppelt angestellt, um zufällige Irrthümer zu vermeiden, so dass die Zahl der Einzelversuche eine sehr grosse wurde. Vorher wurde aber die Oberfläche jedes Streifens auf's Gründlichste gereinigt, theils um etwa anhängende fettige Substanzen zu entfernen, theils um die Oberfläche aus dem ursprünglich durch das Walzen erlangten, durchaus compacten Zustande in den etwas weniger compacten Zustand zu bringen, welcher nach einigem Gebrauche der Geräthe durch Spülen, Ausscheuern u. s. w. eintreten muss. Zu diesem Zwecke wurde jedes Stück zuerst mit concentrirter Natronlauge gereinigt, mit Wasser abgespült, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt, wieder mit Wasser abgespült; dann wurde die Oberfläche mittels einer weichen