

liegen nicht nur auf Sprüngen und Klüften. Die Hauptmasse des Schliffs ist farblos, aber ziemlich trübe und besteht aus einem regellosen Gemenge einer structurlosen isotropen trüben Substanz und einer wasserhellen schwach doppelbrechenden, welche bei feinschuppig faseriger Structur sich zu arabeskenartigen kurzen Zügen ordnet. Es lässt sich feststellen, dass in der Längsrichtung und stets dieser parallel die Achse der grössten optischen Elasticität liegt. Irgend welche Reste von Thorit konnten nicht aufgefunden werden.“

Zur Analyse wurden von dem Thoritkristall einige Bruchstücke aus dem Innern ausgesucht, die vorher sorgfältig unter einer scharfen Lupe von allen fremden Verunreinigungen gesondert wurden.

Von dem Orangit wurden ebenfalls unter einer scharfen Lupe die gelben, orangefarbigen und die kleinen wasserhellen Partien sorgfältig ausgesucht und zu einer Analyse vereinigt.

Auf die Auslesung des Analysenmaterials wurde eine ganz besondere Sorgfalt gelegt, um ein möglichst von allen Verunreinigungen befreites Product zur Untersuchung zu bringen.

Das Mineral löste sich gepulvert leicht in Salzsäure, hingegen nach nur schwachem Glühen löste es sich auch nicht mehr in Königswasser.

In Bezug auf die Ausführung der Analysen hielt ich mich möglichst an die bewährten Methoden in Paul Jannasch's bekanntem Leitfaden der Gewichtsanalyse.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

I. Bei dem mit Thorit bezeichneten Mineral.

Es wurden zwei Analysen nebeneinander ausgeführt.

Angew. Substanz.	I.	II.
SiO ₂	17,00	17,02
ThO ₃	50,05	50,28
Fe ₂ O ₃	7,82	7,56
UO ₂	9,67	9,92
Al ₂ O ₃	0,11	0,13
Mn ₂ O ₃	0,09	0,08
PbO	0,36	0,32
CaO	1,67	1,88
MgO	0,09	0,10
Na ₂ O	0,32	0,30
K ₂ O	0,45	0,44
H ₂ O	11,95	12,05
Summa:	99,58	100,08

II. Bei dem mit Orangit bezeichneten Mineral.

Es wurden drei Analysen nebeneinander ausgeführt.

Angew. Substanz.	I.	II.	III.
SiO ₂	17,62	17,59	17,63
ThO ₃	69,92	69,98	70,02
Fe ₂ O ₃	1,23	1,20	1,19
UO ₂	1,09	1,08	1,09
Al ₂ O ₃	0,79	0,82	0,84
CaO	1,07	1,13	1,16
Na ₂ O	0,34	0,36	0,37
K ₂ O	0,42	0,41	0,45
H ₂ O	7,01	6,95	6,97
Summa:	99,49	99,52	99,72

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Wachses.

Von Dr. Hugo Mastbaum, Lissabon.

Unter den zur Beurtheilung von Wachs dienenden Constanten nimmt das specifische Gewicht von Alters her mit Recht einen wichtigen Platz ein.

Reines gelbes Bienenwachs soll nach den Bestimmungen des Arzneibuchs für das Deutsche Reich, III. und IV. Ausgabe, bei 15° C. eine Dichte von 0,962 bis 0,966, weisses Bienenwachs eine solche von 0,966 bis 0,970 haben. Die Ph. G. ed. II hatte 0,955 bis 0,967, Hager im Handbuch der pharmaceutischen Praxis 0,955 bis 0,970 als Grenzwerte angegeben. Wasser, unorganische Verfälschungsmittel, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs erhöhen das spec. Gewicht, Ceresin, Paraffin und Talg vermindern es.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts bei gewöhnlicher Temperatur wird allgemein die als Hager'sche bekannte, ursprünglich aber von Fresenius und Schulze angegebene Methode angewandt, bei welcher man das Wachs in Form kleiner Perlen in verdünnten Alkohol bringt und den letzteren durch Zusatz kleiner Wassermengen so stellt, dass die Wachsproben eben zum Schweben gelangen. Man bestimmt dann das spec. Gewicht der Flüssigkeit. Bequemer ist es, eine Reihe von Alkoholmischungen bekannter Dichte vorrätig zu halten und auszuprobieren, in welcher die Perlen richtig schweben.

Bei der Herstellung der Perlen muss man Vorsichtsmaassregeln anwenden, um zu vermeiden, dass sie Luftblasen einschliessen, und man muss die Wachsperlen 24 Stunden nach der Anfertigung liegen lassen, da frisch geschmolzenes und wieder erstarrtes Wachs ein grosses Volumen hat¹⁾.

Bei den Chemikern erfreut sich die Hager'sche Schwimmprobe geringer Beliebt-

¹⁾ Hager-Fischer-Hartwich. Commentar zum Arzneibuch f. d. Deutsche Reich. 1891. I. S. 439.

heit, weil den mit ihrer Hülfe erhaltenen Zahlen eine beträchtliche Unsicherheit anhaftet. S. Fokin²⁾ hat neuerdings vorgeschlagen, die Anfertigung der Perlen zu umgehen und aus dem Innern des zu untersuchenden Wachsstückes Würfel auszuschneiden, die Ecken abzurunden und nach dem Erwärmen in Wasser von 40 bis 45° mit der Hand Kugeln von 1—2 cm im Durchmesser zu formen.

Ich habe, wie vermutlich schon Viele vor mir, den bekannten Kunstgriff versucht, das Wachs in Combination mit Körpern von specifisch schwerem Material in Luft und in Wasser zu wägen, und zuerst dem Deckel eines Platintiegels zur Aufnahme des Wachses verwendet. Die Resultate waren aber ziemlich unbefriedigend, weil sich das geschmolzene Wachs beim Erstarren von dem Deckel häufig etwas abhebt. Durch Anwendung eines Porzellanglühenschiffchens konnte dieser Übelstand zwar behoben werden, aber die Übereinstimmung der bei verschiedenen Versuchen mit demselben Wachs erhaltenen Resultate war gleichwohl nicht zufriedenstellend. Das lag nicht an der mangelhaften Benetzung der Wachsschicht, denn diese konnte durch intermediäres Eintauchen in Alkohol, soweit ersichtlich, tadellos erzielt werden, sondern vermutlich an der Bildung von kleinen Blasen oder Sprüngen im Innern des Wachses, die, wie es scheint, gar nicht zu vermeiden sind.

Die Bestimmung der specifischen Dichte von Wachsen durch die Hager'sche Schwimmprobe in einer oder der andern Modification hat zweifellos ihren technischen Werth und kann z. B. bei Einkäufen zur Vermeidung gröblichen Betrugs von grossem Nutzen sein. Zur Gewinnung genauer Zahlen scheint aber die Bestimmung des spec. Gewichts von festem Wachs aus den oben angegebenen Grunde nicht geeignet und es ist vorzuziehen, die Dichte des geschmolzenen Wachses bei der Temperatur des siedenden Wassers zu bestimmen. Bei der Untersuchung von Butter und anderen bei gewöhnlicher Temperatur festen Fetten ist die Feststellung des spec. Gewichts bei 100° schon längst im Gebrauch³⁾. Königs hat dafür besondere Aräometer construirt. Archibutt gebraucht Sprengel'sche Pyknometer, die in einen weithalsigen Kolben gehängt werden, dessen Rand zwei für die Arme des Pyknometers passende Einschnitte hat.

Ich habe mich Anfangs gewöhnlicher Regnault'scher Pyknometer bedient. Die

Fläschchen, mit dem filtrirten, etwas über 100° erhitzen Wachs gefüllt, wurden, an einer Drahtschlinge aufgehängt, in einem Becherglas mit siedendem Wasser während 5 bis 10 Minuten erhitzt, so dass der Hals des Pyknometers etwas über das Niveau des Wassers ragte. Man musste dabei aber sehr Acht geben, weil leicht Tröpfchen des siedenden Wassers in den Hals des Fläschchens springen, im Wachs untersinken und den Versuch zu nichte machen.

Um derartige Unfälle zu vermeiden, habe ich über den Hals des Pyknometers (Fig. 1) ein Schutzrohr schleifen lassen, das oben in einen Rohrteil übergeht. Die Pyknometer haben ein Gewicht von 12—15 g und enthalten etwa 25 g Wasser. Der Hals ist, wie die Figur bei a zeigt, an der Basis etwas eingezogen, um die Befestigung der Drahtschlinge zu erleichtern. Man kann das Fläschchen mit dem Wachs ohne Aufsicht längere Zeit in dem kochenden Wasser lassen; um den Boden des Becherglases gegen Stösse zu schützen, legt man ein Drahtnetz hinein.

Nach $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde zieht man das Gläschchen an der Drahtschlinge soweit hoch, dass der Hals eben aus dem Wasser ragt, nimmt das Schutzrohr ab und setzt schnell das etwas angewärmte Capillarrohr auf. Die ganze Procedur ist so einfach, dass es bei nahe schwierig ist, einen Versuch zu verlieren. Wer sehr ängstlich ist, kann indessen das Schutzrohr etwas länger und in seiner ganzen Länge von gleicher Weite machen lassen. Es gelingt dann leicht, während das Pyknometer sich noch ganz und gar in dem kochenden Wasser befindet, den Capillarstopfen vermittelst einer Glasröhre an seinen Platz zu bringen.

Ich habe meine Pyknometer mit luftfreiem Wasser bei 15° ausgewogen; die Resultate würden also D. 100/15 zu definiren sein. Da die Fläschchen aus dem Jenaer Glas 16¹¹¹ gefertigt sind, so könnten die Angaben vermittelst der Tabellen von Paul Fuchs⁴⁾ leicht auf Wasser von 4° umgerechnet werden. Richtiger wäre es zweifellos⁵⁾, die Dichte auf Wasser bei 100° zu beziehen; es ist aber ziemlich schwierig, die Pyknometer mit Wasser von 100° zu

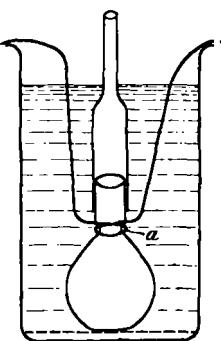


Fig. 1.

²⁾ Chem.-Ztg. Repertorium. 1902. S. 154.

³⁾ Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. S. 92.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie. 1899. S. 26.

⁵⁾ J. Skalweit. Repertorium der analytischen Chemie. 1887. S. 6.

füllen, weil sich im Augenblick, in dem man den Capillarstopfen aufsetzt, fast regelmässig eine Dampfblase bildet. Auch wenn man den Stopfen schon vorher aufgesetzt hat, gelingt es selten, das Pyknometer lange genug im kochenden Wasser zu halten, ohne dass eine Dampfblase den Versuch störte.

Die Genauigkeit, mit der man das spec. Gewicht der Wachse mit Hülfe des Pyknometers mit Schutzrohr bestimmen kann, ist hinreichend gross. Bei Gelegenheit der Untersuchung einer grösseren Reihe authentischer Bienenwachse, deren Resultate demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden sollen, habe ich regelmässig Doppelbestimmungen gemacht und grössere Differenzen als 1—2 Einheiten der vierten Decimale nie beobachtet. Derartige Resultate geben das angenehme Gefühl der Sicherheit, das man z. B. bei Anwendung der Hager'schen Schwimmprobe niemals zu empfinden bekommt.

Es soll noch gesagt werden, dass, streng genommen, die Dichte des Wachses nur dann wirklich bei 100° bestimmt wird, wenn der Barometerstand an dem betreffenden Ort und Tag 760 mm beträgt. Hier in Lissabon sind die barometrischen Schwankungen verhältnismässig gering, so dass das Wasser in meinem unmittelbar am Hafen belegenen Laboratorium selten unter 99,5 oder über 100,5° siedet. An anderen Plätzen wird aber bisweilen eine Correction nöthig sein.

Ich habe das Pyknometer mit Schutzrohr bis jetzt nur zur Bestimmung der Dichte von Bienenwachsen und deren Verfälschungsmitteln benutzt. Vermuthlich wird es sich wohl auch

bei Fetten, Ölen und anderen Substanzen bewähren und es ist klar, dass man an Stelle des Wassers Flüssigkeiten von anderem Siedepunkt verwenden und auf diese Weise die Dichte bei anderen Temperaturen bestimmen können wird.

Erklärung.

Von G. Lunge.

Ich habe schon früher (d. Ztschr. 1902, 582) erklärt, dass ich mich auf keine weiteren Erörterungen mit Herrn Dr. Fr. Riedel einlassen werde, und hierbei gedenke ich auch zu bleiben, trotz seines neuen Aufsatzes: „Die Theorie des Bleikammerprocesses“, S. 858 ff. d. Ztschr., um so mehr, als mir darin diese Theorie nicht die mindeste weitere Förderung erfahren zu haben scheint. Aber um mich nicht dem Aussprache: „qui tacet consentire videtur“ auszusetzen, muss ich doch auf eine abermalige, völlig unerklärliche Missentdung meiner Worte hinweisen. Damit, dass ich gesagt habe: „eine auf das hypothetische Vorhandensein einer äusserst geringen Spannung gegründete Theorie ist mathematisch aufstellbar“, soll ich angeblich zugestanden haben, dass die mathematischen Darlegungen speciell des Herrn Dr. Riedel richtig seien. Jeder aufmerksame Leser wird ja ohnehin diese kühne Folgerung des Herrn Dr. Riedel nach ihrem logischen Werthe würdigen, aber ein bestimmter Protest dagegen sei immerhin hiermit zu den Acten gegeben.

Auch sonst kommen in dem erwähnten Aufsatze eine Anzahl von eigenthümlichen Umdeutungen meiner Aussprüche vor, aber aus dem seinerzeit angeführten Grunde verzichte ich auf jede weitere Polemik in dieser Sache.

Zürich, 28. August 1902.

Referate.

Elektrochemie.

W. Jäger. Ueber Normalelemente. (Z. f. Elektroch. 8, 485.)

Die Anforderungen, die an ein gutes Normalelement gestellt werden müssen, sind: dass es mit Sicherheit jederzeit reproduzierbar ist, dass es constant ist, eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur besitzt und eine kleine Polarisation bei Stromdurchgang zeigt. Ein Normalelement muss außerdem umkehrbar sein. Von allen vorgeschlagenen Combinationen haben sich bis jetzt nur die Elemente von Clark und Weston als brauchbar erwiesen. Das Clarkelement, das nach dem Schema



in verschiedenen Formen construirt wird, besitzt die E. M. K.:

$$E_t = 1,4828 - 0,00119(t - 15^\circ) -$$

$$0,000007(t - 15^\circ)^2 \text{ Volt}$$

und ist sehr genau reproduzierbar. Bei einer Erwärmung des Elementes über 39° tritt ein Über-

gang des als Bodenkörper vorhandenen Hydrats $\text{Zn SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ in das Hydrat $\text{Zn SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ein, und beim Abkühlen besitzt es dann nicht mehr den normalen Werth, der erst wieder erreicht wird, wenn das Hexahydrat in das Heptahydrat zurückverwandelt ist. Störend ist der grosse Temperaturcoefficient des Elementes. Die wichtigsten Übelstände des Clarkelementes sind bei dem Weston-Element vermieden, bei dem das Zink durch Cadmium ersetzt ist. Bei Gegenwart von Cadmiumsulfat als Bodenkörper ist die Formel für die E. M. K.:

$$E_t = 1,0186 - 0,000038(t - 20^\circ) -$$

$$0,00000065(t - 20^\circ)^2 \text{ Volt.}$$

Der Temperaturcoefficient ist so klein, dass er für den praktischen Gebrauch vernachlässigt werden kann. Das Cadmiumamalgam mit 12 bis 13 Proc. Cd ist als Elektrode ganz unveränderlich, und das Cadmiumsulfat $\text{Cd SO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ behält seine Zusammensetzung bis 72°. Über die Constanz und das Verhältniss der Clark- und Weston-Elemente zu einander sind in der Reichsanstalt