

Mehrzahl möglich, wie bei dem schon erwähnten grauen Bleisulfat der Akkumulatoren, über das allerdings nicht viel bekannt ist. Wohl aber sind in den Erzen und technischen Metallen, z. B. den Eisensorten die Fälle gegeben, in denen zahlreiche Komponenten nebeneinander bestehen.

In der Literatur wird behauptet, daß fein verteilte reduzierte Metalle erhebliche Mengen Wasser enthalten, die aber z. T. erst bei Rotglut daraus entweichen. Ich sehe auch hier nur den Beweis¹⁰⁾ erbracht, daß man beim Glühen dieser Metalle Wasser erhält, nicht aber, daß es schon vorher als Wasser darin war! Bei der Reduktion zu Metall ist stets Gelegenheit zur Aufnahme von Wasserstoff gegeben, Sauerstoff ist aber überall vorhanden, wenn man ihn nicht sorgfältig ausschließt. Daß diese dann bei Rotglut Wasser geben, ist einleuchtend. Daß aber Wasser im Metall eingeschlossen gewesen sei, ist unbewiesen!

4. Prüfung.

Meine Erörterungen lassen überall die Prüfung durch das Experiment zu. In zwei Punkten habe ich dieselbe begonnen. Zu einem abschließenden Urteil über meine Ideen genügt das noch nicht, doch zeigt es, daß dieselben immerhin brauchbare Richtungslinien abgeben.

Ich habe mir nämlich die Frage gestellt, wie denn Sauerstoff auf Metalle wirkt, die sich natürlich sofort dahin verallgemeinert, wie überhaupt Gase: O₂, H₂, N₂, NH₃, CO₂, H₂S, SO₂ usw. trocken oder feucht, allein oder gemischt auf Metalle wirken. Die tägliche Erfahrung lehrt ja, daß sich die verschiedenen Metalle den Atmosphären gegenüber ganz verschieden verhalten, indem einige zerstört werden, andere nicht. Planmäßige Untersuchungen darüber konnte ich nicht auffinden. Daher hat Herr W. Rosenthal p. t das Thema zum Gegenstande seiner Dissertation¹¹⁾ gemacht. Ihre Ergebnisse bilden den Gegenstand der nächsten Mitteilung.

Die zweite Untersuchung hat das Verhalten der Sulfide, künstlicher wie natürlicher, gegen schwefellösende Mittel zum Gegenstande. Es ist ja klar, daß es eine stetige Reihe geben muß, die von den weitgehend zersetzbaren Sulfiden, wie Selen- und Tellursulfid, bis zu den sehr beständigen geht, wie dem als Farbe brauchbaren Zinksulfid. Gleichzeitig konnten dabei Anhaltspunkte über die Bildung der Sulfide auf nassem Wege gewonnen werden, die noch keineswegs aufgeklärt ist.

Für diese Arbeit hat Herr W. Rosenthal p. t wertvolle Vorversuche in der Zeit gemacht, die ihm blieb, während er seine Metalle der Einwirkung des Sauerstoffes überließ. Durchgeführt hat die Versuche bei mehreren Metallen Herr E. Schweißer. Nach dem bevorstehenden Abschlusse der Arbeit werde ich auch über diese lehrreichen Versuche berichten.

Erlangen,

Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁰⁾ Z. physikal. Chem. 60, 146—151 (1907).

¹¹⁾ Erlangen 1906.

Ein Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15°.

(Aus der Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.
Vorstand Prof. Prausnitz.)

Von Dr. techn. PODA.

(Eingeg. d. 29.10. 1907.)

Als normale Temperatur bei Untersuchungen von Flüssigkeiten gilt allgemein die Temperatur von 15°. Volumenmessungen, Bestimmungen des spez. Gew., optische Messungen (Drehungs- und Brechungsvermögen), sowie überhaupt alle Bestimmungen, die von der Temperatur beeinflußt sind, mit Ausnahme der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, für welche gewöhnlich eine höhere Temperatur (18 oder 25°) als normale gilt, werden meist bei 15° vorgenommen oder auf diese Normaltemperatur bezogen. Die Herstellung eines Temperierbades, in welchem die Versuchsflüssigkeiten auf die genannte Temperatur gebracht werden, ist daher eine häufig vorkommende Operation bei analytischen Arbeiten, welche viel Sorgfalt und Zeit erfordert, besonders, wenn auf die Genauigkeit der Einstellung großer Wert gelegt wird, in den Fällen nämlich, wo die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Richtigkeit der Bestimmung hat. Die große Anzahl derartiger Einstellungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht werden, hat mich veranlaßt, ein Wasserbad zu konstruieren, bei welchem die Einstellung und Einhaltung der Temperatur von 15° automatisch erfolgt. Dieser Wasserthermostat steht nun mehr als ein Jahr in Verwendung; er hat sich immer gut bewährt, indem er nicht nur viel Zeit und Mühe erspart, sondern auch die Genauigkeit der Resultate gesteigert hat.

Ahnlich wie die Wasserthermostaten zum Konstanthalten höherer Temperaturen als die Umgebungstemperatur, besteht auch dieser Apparat aus einem Wasserbade, Rührwerk und automatischer Gasheizung, derselbe ist außerdem mit einer einstellbaren Kühlwasservorrichtung versehen. Wie aus umstehender Figur ersichtlich ist, besteht das Wasserbad aus einem viereckigen Kasten aus starkem, innen verzинntem Kupferblech, 46 cm lang, 39 cm breit und 35 cm tief, er faßt ca. 60 l und ist behufs besserer Isolierung mit Filz bekleidet und in einen Arbeitstisch versenkt. Im Bade befindet sich ein verstellbarer Messingdrahtboden zum Aufstellen von kleineren Versuchsobjekten (Pyknometer), größere Gegenstände können mittels Klemmvorrichtungen, die am Rande des Kastens befestigt sind, im Bade aufgehängt werden; andere Klemmen tragen den Thermoregulator und das Thermometer.

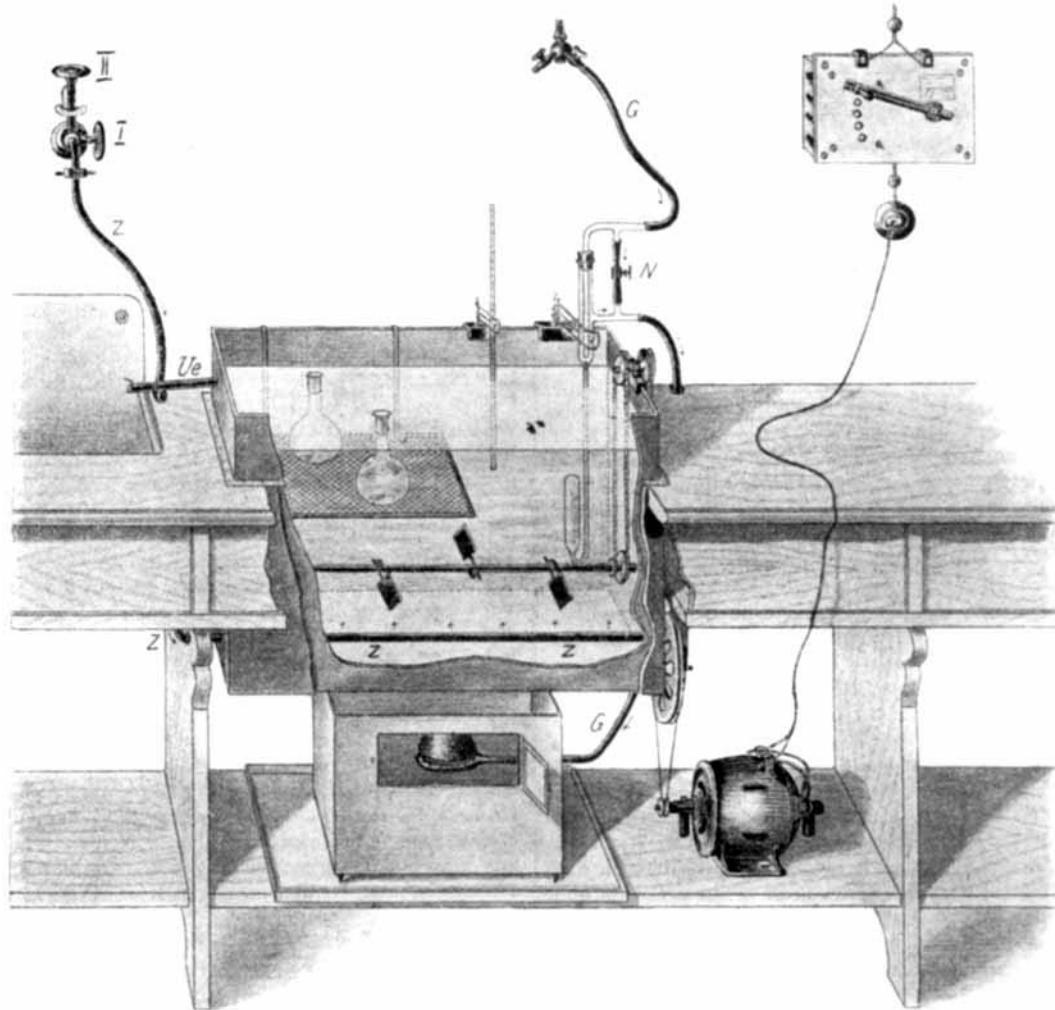
Die Badmischung besorgt eine mit fünf verstellbaren Flügeln versehene Rührwelle, die durch einen kleinen Elektromotor (1/16 PS.) betrieben wird; Übersetzungsräder und Ketten übertragen die Bewegung vom Motor zur Rührwelle und setzen gleichzeitig die Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 auf etwa 40 Touren pro Minute herab. Das Gas geht durch einen Ostwaldschen Toluolregulator zu dem Ringbrenner, dessen Flammen gegen heruntertropfendes Kondenswasser durch eine Blechvorrichtung und gegen Luftzug durch

einen mit Glastüre versehenen Blechkasten geschützt sind. Unterhalb des Kastens befindet sich eine Blechtasse zum Ansammeln des Kondenswassers.

Das Kühlwasser (Leitungswasser) wird mittels einer mit Filz bekleideten Bleiröhre Z durch die Seitenwand zum Boden des Kastens geführt, strömt aus feinen Öffnungen direkt in das Wasserbad, wird durch die schief gestellten Flügel der

15° und das Konstanthalten dieser Temperatur besorgt der durch Thermoregulator regulierte Brenner.

Die Temperatur des Leitungswassers wechselt jedoch im Laufe des Jahres mit der mittleren Tagestemperatur, gleichzeitig ändert sich auch die aus der Umgebung vom Bade aufgenommene Wärme. Um nicht unnötig viel Wasser und Gas zu verbrauchen, wird der Wasserregulierhahn so eingestellt, daß bei der gegebenen Wasser- und



Rührwelle mit diesem sofort innig vermischt und läuft durch Ue ab.

Die Wasserzuleitung ist mit zwei Hähnen versehen. Der erste (I), ein gewöhnlicher Wasserhahn, dient zum Absperren des Wassers, wenn der Apparat außer Betrieb gesetzt wird. Der zweite (II), ein Wasserregulierhahn mit Zeiger und Einteilung, dient zum Durchlassen einer bestimmten Menge Kühlwasser.

Das Prinzip der automatischen Einstellung und Einhaltung der konstanten Temperatur von 15° ist folgendes:

Die von der Umgebung dem Bade mitgeteilte Wärme wird durch einen kontinuierlichen Kühlwasserstrom (Leitungswasser) abgeführt, welcher das Bad auf eine niedrigere Temperatur als die Normaltemperatur abkühlt, die Erwärmung auf

Lufttemperatur das Bad bei ausgeschaltetem Brenner eine mittlere Temperatur zwischen 9 und 14° einnimmt. Wird dann der Brenner angezündet, so stellt sich die Normaltemperatur in kurzer Zeit (innerhalb einer halben Stunde) von selbst ein und bleibt bei unveränderter Stellung des Regulierhahnes wochen-, selbst monatelang konstant.

Die richtige Stellung des Wasserregulierhahnes wird dadurch erkannt, daß die Flammen nach erreichtem Temperaturgleichgewicht eine mittlere Höhe einnehmen, zwischen Maximalgröße derselben und Höhe der Notflamme, sie zeigen eine zuckende Bewegung, welche dadurch verursacht wird, daß die Erschütterungen des Rührwerkes die Oberfläche des Quecksilbers im Gasregulator, welche eben den Gasdurchgang teilweise absperrt, in Vibration bringt.

Hat sich im Laufe der Zeit die Temperatur des Leitungswassers und der Umgebung so weit verändert, daß der Thermostat das Temperaturgleichgewicht nicht mehr erreichen kann, so muß der Wasserregulierhahn wieder von neuem eingestellt werden, er wird etwas aufgedreht, wenn das Leitungswasser wärmer, etwas zgedreht, wenn es kälter geworden ist.

Die Einteilung am Wasserregulierhahn gestattet, die richtige Lage desselben wieder aufzufinden, die einer bestimmten Temperatur des Leitungswassers entspricht. Die Schwankungen der Badtemperatur betragen nur Bruchteile eines Zehntelgrades, sie sind daher für die meisten Arbeiten belanglos.

Der stündliche Verbrauch an Gas ist ca. 50 l, an Wasser, je nach der Temperatur desselben, 15 bis 50 l, an Elektrizität 0,046 Kilowatt. Die Betriebskosten betragen danach für die hiesigen Verhältnisse $5\frac{1}{2}$ —6 Heller pro Stunde.

Der Elektromotor ($\frac{1}{16}$ PS.) ist jedoch so gewählt worden, daß er zum gleichzeitigen Betreiben von anderen Apparaten benutzt werden kann.

Bei Anwendung eines kleineren Elektromotors ($\frac{1}{32}$ PS.), der zum Betreiben des Thermostaten-Rührwerkes genügend wäre, sind die Betriebskosten viel kleiner, sie würden für die hiesigen Verhältnisse ca. $3\frac{1}{2}$ —4 Heller pro Stunde betragen.

Schnellmethoden zur Zinkbestimmung unter Verwendung einer Quecksilberkathode sind auch ausgearbeitet worden, aber ihre Besprechung erübrigt sich hier.

Während vorläufiger Versuche über die Bestimmung des Zinks mit magnetischer Rührung des Elektrolyten wurde bemerkt, daß der Acetat-elektrolyt immer einen grob krystallinischen Niederschlag lieferte. Dieser haftete zwar genügend fest an einer Schalenelektrode, doch ließ er sich allzu leicht von der weniger geschützten Oberfläche der Drahtnetzkathode abkratzen. Auch war der Widerstand des Elektrolyten sehr hoch, so daß man oft Spannungen von über 19 Volt brauchen mußte, welche den Elektrolyten bald in lebhaftes Kochen versetzen. Weil Oxalsäure und Ameisensäure ähnliche Störungen hervorrufen, wurde von diesen abgesehen, und der Natriumzinkatelektrolyt ausschließlich für diese Untersuchung benutzt. Letzterer zeigte sich als für Schnellmethoden sehr geeignet; sein Widerstand ist klein, so daß man immer mit 5 oder höchstens 6 Volt auskommt. Die Erfahrung von anderen, daß die NaOH-Menge zwischen 2 und 12 g variiert werden darf, wurde zum Teil bestätigt, jedoch zeigte sich an den beiden Extremen eine Tendenz zur Schwammbildung, es wurden daher gewöhnlich 7—8 g gebraucht.

In allen Versuchen, wo der Elektrolyt gerührt wurde, benutzte ich eine zylindrische Kathode aus Nickeldrahtnetz. Nach der Wägung wurde das Zink von der Kathode mit verdünnter H_2SO_4 abgelöst; die Nickelmenge, welche sich mit löste, hing von der Säurekonzentration und der Einwirkungszeit ab und schwankte zwischen 0,0 und 10,4 mg. Im Durchschnitt betrug sie ca. 1 mg pro Bestimmung. Die Höhe der Kathode war immer 5 cm, und ihr Durchmesser wurde so gewählt, daß sie dicht an die Wand des Becherglases paßte.

Die Anode war eine Spirale aus 1 mm starkem Platinendraht; ich merkte, daß sie bald anfing, gelblichbraun zu werden. Nach fünfmaligem Gebrauch wurde sie also gewaschen und in einem Gemisch aus HNO_3 und $H_2C_2O_4$ gekocht, um das Bleisuperoxyd, welches ich als die Ursache der Färbung annahm, zu entfernen. Die Farbe blieb unverändert. Die Anode wurde bei 100—110° getrocknet und gewogen. Nach weiterem Gebrauch in 20 Bestimmungen wurde sie nochmals gewaschen, getrocknet und gewogen und ein Gewichtsverlust von 0,8 mg konstatiert. Ohne weitere Behandlung mit Säuren wurde sie während 46 weiterer Bestimmungen gebraucht und dann nochmals gewaschen, getrocknet und gewogen.

Diesmal wurde ein weiterer Verlust von 0,7 mg gefunden. Die Anode wurde dann mit HNO_3 und $H_2C_2O_4$ nochmals gekocht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Ihre braune Farbe blieb unverändert; eine Gewichtsabnahme von nur 0,2 mg wurde gefunden. Da sich nichts löste, erschien es möglich, daß ein Platinoxyd⁷⁾ vielleicht die Färbung hervorgerufen hatte. Lag dieses vor, so mußte es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zer-

Die schnelle elektroanalytische Bestimmung von Zink.

Von FRANCIS C. FRARY.

(Eingeg. d. 18.7. 1907.)

Für die elektroanalytische Bestimmung des Zinks mittels stationärer Elektroden hat man den Gebrauch von den Salzen verschiedener schwacher Säuren, sowie von Ätzkali und Ätznatron in dem Elektrolyten empfohlen. Letztere scheinen nach den Arbeiten von Spitzer¹⁾ und anderen die brauchbarsten Resultate mit den einfachsten Bedingungen zu geben.

Mit rotierender Anode und einer versilberten Platinschale als Kathode bekamen Exner²⁾, Ingham³⁾ und Langness⁴⁾ übereinstimmende Resultate aus Lösungen von Natriumzinkat unter Zusatz von 2—12 g NaOH. Exner und Ingham erzielten brauchbare Niederschläge aus einem Acetatelektrolyten, und Ingham hat auch ameisensäurehaltige Lösungen untersucht. Medway⁶⁾ hat mittels rotierender Kathode das Zink aus dem wohlbekannten Doppelt-oxalat bestimmt. Unter Kühlung mit Eis erzielten Price und Judge⁶⁾ brauchbare Resultate aus einer $ZnSO_4$ -Lösung unter Zusatz von Na_2SO_4 .

¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 391.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **25**, 896; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1210.

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 1269; Chem. Zentralbl. 1904, II, 1758.

⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **29**, 459 (1907).

⁵⁾ Z. anorg. Chem. **42**, 114.

⁶⁾ Chem. News **94**, 8 (1906).

⁷⁾ Spätere Anmerkung. Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, fand ich eine Abhandlung von C. Marie (Compt. r. d. Acad. d. sciences **145**, 117 [1907]), in der er behauptet, daß dieses ein Peroxyd ist.