

der Innenseite des Raumes tangential angebrachte Einführungsöffnungen geblasen.

William States Lee, City of Charlotte, North Carolina, V. St. A.<sup>91)</sup>, ordnet die Elektroden in einer Ebene sich gegenüberliegend in endloser Bahn beweglich an, und zwar sitzen die Elektroden in Form rotierender Scheiben auf gegenseitig verschiebbaren Wellen. Diejenigen Teile der Elektroden, die sich leicht abnutzen, sind auswechselbar.

Die Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein<sup>92)</sup>, führt in die eigentliche Reaktionszone des Ofens ein Gasgemisch, das für die Reaktion besonders günstig ist, ein, z. B. bei der Herstellung von Stickoxyden ein sauerstoffreicheres  $N_2-O_2$ -Gemisch. Außerhalb der Reaktionszone wird ein weniger günstiges, aber leichter zu beschaffendes Gasgemisch, z. B. Luft, eingeblasen. Bei Verwendung eines langen, in einem Rohr brennenden stabilen Lichtbogens bläst man das sauerstoffreiche Gemisch in der Richtung der Längsachse direkt in den Bogen und führt Luft wirbelartig an der Rohrwand an.

Zur Absorption der verdünnten Reaktionsgase leitet J. Moscicki, Freiburg, Schweiz<sup>93)</sup>, dieselben in eine rechteckige, durch Zwischenwände in mehrere Abteilungen geteilte, mit Quarzstücken gefüllte Kammer. Dabei strömen die Gase in horizontaler Richtung durch die Öffnungen der Zwischenwände hindurch. Jede Abteilung wird mit der Absorptionsflüssigkeit von oben durch Druckluft gefüllt, die ablaufende Flüssigkeit von Sammelkästen wieder bis zur Sättigung auf die betreffende Abteilung gedrückt. Die Sättigung erfolgt natürlich um so rascher, je näher die betreffende Abteilung zu dem Gaseintritte liegt. Die Ablaufkästen sind an dem hinteren Ende der Kammer bis zum vorderen terrassenförmig abfallend aufgestellt und mit Überläufen verbunden. Die frische Absorptionsflüssigkeit wird in den obersten Kasten eingeführt. Die stärksten Gase treffen stets mit der am weitesten gesättigten Lösung und umgekehrt die fast stickoxydfreien Gase am Ende der Kammer mit der frischen Absorptionsflüssigkeit zusammen.

Die Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg<sup>94)</sup>, benutzt zur Absorption verdünnter nitroser Gase Fettsäureester der Alkohole, z. B. Amylacetat. Dieses absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20% seines Gewichtes an Stickoxyden. Beim Durchleiten von Luft und anderen Gasen gibt es in der Wärme die Stickoxyde wieder in konz. Form ab.

Stickstoffpentoxyd gewinnen Dr. Franz Russ und Dr. Leopold Viktor Ehrlich, Wien<sup>95)</sup>.

Die elektrischen Entladungen werden auf das Gasgemisch in Anwesenheit von Ozon bis zum nahezu vollständigen Verbrauch desselben vorgenommen. Man kann aber auch nach diesem Verfahren hochprozentiges Ozon neben Stickstoffpentoxyd gewinnen, indem man dafür sorgt, daß das  $N_2O_5$  aus der Reaktionsatmosphäre entfernt wird.

Ch. Torley, Brüssel, und O. Matter, Troisdorf<sup>96)</sup>, gewinnen Stickoxydul, indem sie in einen mit einem Füllmaterial beschickten, über die Zersetzungstemperatur des Ammonnitrates erhitzten Kessel unter Rühren kontinuierlich Ammonnitrat in fester oder gelöster Form eintragen.

Kalksalpeter wird von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstofaktieselskab, Kristiania<sup>97)</sup>, in Pulverform übergeführt, ohne daß Staubbildung eintritt, indem man ihn schmilzt und über eine perforierte Platte fließen läßt. Die Platte ist über einem entsprechend tiefen Schacht angebracht, so daß die Tropfen in erstarrter Form am Boden anlangen.

Aus Ammoniak und Luft gewinnen C. Jones

A. Morton, N. Terzio und Semet Solvay Co., Syracuse, New York<sup>98)</sup>, mit Hilfe von Katalysatoren Stickoxyde. Als Katalysator dient eine unter Luftzutritt geglühte Mischung von Bleioxyd mit der äquivalenten Menge MgO. Der Katalysator muß eisenfrei sein.  
(Schluß folgt.)

## Kritische Betrachtungen über die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer und C. Blacher.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Bremen.  
Leitung: Obermedizinalrat Prof. Dr. Tjaden.

(Eingeg. 28./3 1914.)

### I. Die Wartha-Pfeifersche Methode.

Pfeifer<sup>1)</sup> bediente sich bei seinen Untersuchungen über die Reinigung des Kesselspeisewassers zur Bestimmung der Härte an Stelle der alten Seifenmethode eines von Wartha<sup>2)</sup> angegebenen Verfahrens, das seitdem unter der Bezeichnung „Wartha-Pfeifersche Methode“ in der deutschen Literatur bekannt geworden ist. Bei der Wartha-Pfeiferschen Methode werden die alkalischen Erden aus neutraler Lösung mittels eines Gemisches gleicher Teile Sodalösung und Natronlauge durch Kochen gefällt, und der Überschuß des Fällungsmittels mit Säure zurückgemessen. Schon Pfeifer erwähnte, daß die Methode, mit einiger Sorgfalt ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate ergebe. Zu beachten sei jedoch, daß man das Fällungsmittel in genügendem Überschuße verwenden. Unter solchen Umständen bleiben nur Spuren von Kalk und Magnesia un gefällt. Pfeifer konnte in einem Liter der gesammelten Filtrate nach dem Eindampfen der Lösung 1,8 mg CaO und 1,6 mg MgO, die einer Härte von 0,4° entsprechen, nachweisen, der Fehler würde somit etwa 0,08 Härtegrade betragen. Die Wartha-Pfeifersche Methode ist bereits von verschiedenen Seiten geprüft worden. Zu erwähnen sind die Untersuchungen von Grittnner<sup>3)</sup>, Cochenhausen<sup>4)</sup>, Nawiasky und Koschun<sup>5)</sup>, Meyer und Kleiner<sup>6)</sup>, Silber<sup>7)</sup>, Klut<sup>8)</sup>, Linde und Peters<sup>9)</sup>, Pina und Rubies<sup>10)</sup>.

Grittnner fand, daß die Resultate der Wartha-Pfeiferschen Methode mit der gewichtsanalytisch berechneten Härte ziemlich gut übereinstimmten. Die größte Differenz betrug 1,39 Härtegrade. Grittnner wies ferner darauf hin, daß mindestens die doppelte Menge Soda- und Natronlauge genommen werden muß, als zur Fällung der alkalischen Erden notwendig ist, da man nur dann sicher sei, daß auch die Magnesia vollständig ausfällt.

Cochenhausen verwendet zur Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer 250 ccm Wasser. Er neutralisiert zunächst mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl unter Verwendung von Methylorange als Indicator und erwärmt zum Kochen, um den größten Teil der Kohlensäure auszutreiben. Hierauf spült er die Flüssigkeit in einen 500 ccm-Meßkolben, fügt das Doppelte der erforderlichen Menge Soda-Natronlauge hinzu, erhitzt nochmals bis zum Kochen, füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf und filtriert unter Be-

<sup>98)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 037 261 vom 3./9. 1912.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **15**, 193 (1902).

<sup>2)</sup> Wartha hat die Methode in ungarischer Sprache bekannt gegeben.

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **15**, 850 (1902).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. **19**, 2023 (1906).

<sup>5)</sup> Archiv für Hygiene **61**, 348 (1907).

<sup>6)</sup> J. f. Gasbel. 1907, Nr. 15—16.

<sup>7)</sup> Archiv für Hygiene **73**, 171 (1912).

<sup>8)</sup> Mitteil. aus d. königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. 1908, Heft 10.

<sup>9)</sup> Anleitung zur chemischen Untersuchung d. Wassers 1906.

<sup>10)</sup> Ref. Chem. Zentralbl. 1913, II, 810.

<sup>91)</sup> D. R. P. 267 003; Angew. Chem. **26**, II, 747 (1913).

<sup>92)</sup> D. R. P. 265 413; Angew. Chem. **26**, II, 630 (1913).

<sup>93)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 046 212 vom 3./12. 1912.

<sup>94)</sup> D. R. P.-Anm. D. 27 935, Kl. 12<sup>a</sup>, vom 26./11. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 481 (1913).

<sup>95)</sup> D. R. P. 266 345; Angew. Chem. **26**, II, 691 (1913).

<sup>96)</sup> Engl. Pat. 11 828 vom 21./5. 1913.

<sup>97)</sup> D. R. P. 268 828; Angew. Chem. **27**, II, 124 (1914).

nutzung der Filtersorte Nr. 605 von Schleicher und Schüll. In 250 ccm des Filtrates wird das überschüssige Alkali durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl bestimmt. — Die Resultate fallen nach Cochenhausen um etwa 0,6 bis 0,3 Härtegrade zu niedrig aus, da Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd in der alkalischen Flüssigkeit nicht ganz unlöslich sind.

Nawiascky und Koschun prüften die Wartha-Pfeifersche Methode mittels künstlich hergestellter Salzlösungen, wobei sie die Brauchbarkeit der Methode bestätigten. Die größte Differenz gegenüber der durch die Gewichtsanalyse ermittelten Härte betrug 1,2 Härtegrade. Bei Härtegraden über 50° verdünnten sie vorher das Wasser mit dest. Wasser.

Eingehendere Versuche mit der Wartha-Pfeiferschen Methode haben Meyer und Kleiner angestellt. Sie fanden ebenfalls, daß die Härte infolge der Löslichkeit des Calciumcarbonates zu niedrig ausfällt; größere Abweichungen als 0,6 Härtegrade seien jedoch selten. Bei überwiegend magnesiareichen Wässern empfehle es sich, das Verhältnis der Soda-Natronlauge nicht wie 1:1 zu nehmen, sondern zugunsten des Ätznatrons zu verschieben.

Weitere vergleichende Untersuchungen hat Silber veröffentlicht. Bei 25 Wässern betrug der Fehler gegenüber der gewichtsanalytisch ermittelten Härte in 15 Fällen weniger als einen Härtegrad. In 6 Fällen zeigten sich Differenzen von 1–2 Härtegraden und in 4 Fällen von 2–3 Härtegraden. Silber hält trotz dieser nicht gerade günstigen Befunde die Methode für durchaus brauchbar.

Pina und Rubies empfehlen, bei sehr harten Wässern die Wartha-Pfeifersche Methode anzuwenden. Wenn das Wasser eine Härte von 40° besitzt und darüber, so fallen die nach der Wartha-Pfeiferschen Methode erhaltenen Werte weit genauer aus, als diejenigen, welche man nach der Seifenmethode erhält.

Auch nach Linde und Peters liefert die Warthasche Methode bei sehr harten Wässern vollkommen befriedigende Resultate. Erforderlich ist die Verwendung einer doppelt so großen Menge Natriumcarbonat und Ätznatron, wie zur Ausfällung von Kalk und Magnesia nötig ist.

Blacher, Koerber und Jacoby<sup>11)</sup> kommen zu demselben Resultat.

Abfällig über die Wartha-Pfeifersche Methode äußert sich lediglich Klut. Klut hat die Härtebestimmung anfangs genau nach der von Pfeifer angegebenen Vorschrift ausgeführt, hierbei jedoch ziemliche Abweichungen im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung erhalten. Für seine weiteren Bestimmungen benutzte er daher die von Lunge modifizierte Wartha-Pfeifersche Methode, in folgender Ausführung:

Man übersättigt 200 ccm des zu untersuchenden Wassers schwach mit Salzsäure, kocht auf 40–50 ccm ein, spült in einen 100 ccm Kolben, neutralisiert nach Zusatz von Methylorange genau mit Natronlauge, setzt 40 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumina von  $\frac{1}{10}$ -n. Natron und  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonat zu, kocht auf, läßt abkühlen, füllt mit kohlensäurefreiem, dest. Wasser bis zur Marke, gießt durch ein trockenes Faltenfilter und titriert in 50 ccm des Filtrates das unverbrauchte Alkali mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurück.

Klut gibt 18 nach der Methode Wartha-Pfeifer-Lunge erhaltene Werte an, wobei er Differenzen bis zu 3, 7, einmal sogar bis 11,2 Härtegraden beobachtet hat. Er führt diese Unterschiede zum Teil auf die Löslichkeit von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd zurück und kommt zu dem Schluß, daß die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer-Lunge hinsichtlich der Genauigkeit der alten Klarkschen Seifenmethode entschieden nachstehe. Außerdem sei sie auch wesentlich umständlicher als die Seifenmethode und für Nichtchemiker im allgemeinen zu kompliziert. Bei alkalicarbonathaltigen Wässern sei sie ferner nicht brauchbar.

Die Klutischen Befunde gaben uns Veranlassung, die Wartha-Pfeifersche Methode, die wir seit einer Reihe von Jahren bereits bei unseren Wasseranalysen anwenden

und als durchaus brauchbar erkannt haben, nochmals an einer größeren Anzahl von Wässern auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

Auf Grund unserer sich über Tausende von Wässern der verschiedensten Zusammensetzung erstreckenden Untersuchungen sind wir, im Gegensatz zu den Befunden Kluts zu dem Resultate gekommen, daß die Wartha-Pfeifersche Methode, wenn sie mit Sorgfalt ausgeführt wird, stets brauchbare Resultate liefert. Voraussetzung dafür ist, worauf auch bereits Pfeifer hingewiesen hat, daß mit einem genügenden Überschuß von Soda und Natronlauge gearbeitet wird.

Da sich das Magnesium beim Kochen mit dem Laugengemisch als Magnesiumhydrat und nicht als Carbonat ausscheidet, so muß natürlich bei Anwesenheit großer Mengen von Magnesiumsalzen ein großer Überschuß an Natronlauge und bei Gegenwart von viel Calcium ein großer Überschuß an Soda vorhanden sein. Die Resultate fallen gegenüber der gewichtsanalytisch berechneten Härte vielfach etwas zu gering aus, da Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd in dem Laugengemisch nicht ganz unlöslich sind. Der Fehler ist jedoch, wie wir uns durch die Untersuchung der Filtrate überzeugt haben, sehr gering. Er schwankt unter normalen Verhältnissen zwischen 0,1 und 0,5 Härtegraden. In zahlreichen Fällen stimmten die Resultate mit der Gewichtsanalyse ganz ausgezeichnet überein. Bei ungenügendem Laugenüberschuß können allerdings sehr leicht Fehler von 2–3 Härtegraden und noch mehr auftreten.

Zum Beweis des eben Ausgeführten mag folgendes Beispiel dienen:

1 l Weserwasser wurde mit 10 ccm Kaliendlauge versetzt.

Nach der gewichtsanalytischen Methode wurden in 200 ccm Wasser gefunden:

	CaO mg	MgO mg	Im Liter also: CaO mg      MgO mg	
I.	17,9	295,8	89,5	1479,0
	17,9	297,2	89,5	1486,0

entsprechend

8,95° Kalkhärte	8,95° Kalkhärte
205,58° Mg-Härte	206,5° Mg-Härte
214,53° Gesamthärte	215,45° Gesamthärte

Die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer ergab folgendes:

angew. Wasser- mengen ccm	$\frac{1}{10}$ -n. Soda ccm	zugegeben $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ccm	gefundene Härte
50	10	20	131,8°
50	10	50	212,6°
50	10	80	213,36°
50	10	80	214,4°
50	20	10	86,7°
50	50	10	151,6°
50	50	10	150,0°
50	100	10	119,7°
50	100	10	119,0°
50	30	$\frac{1}{10}$ -n. Soda-Natron.	134,5°
50	60	$\frac{1}{10}$ -n. Soda-Natronlauge	190,6°
50	80	$\frac{1}{10}$ -n. Soda-Natron	214,4°

Die Methode gibt sonach, auch bei hoher Härte und bei magnesiumreichen Wässern zufriedenstellende Resultate. Bei Überwiegen von Magnesium empfiehlt es sich, nach dem Vorschlag von Mayer und Kleiner den Gehalt an Natronlauge im Alkaligemisch zu erhöhen. Bei Wässern von unbekannter Zusammensetzung sind stets zwei Bestimmungen mit verschiedenen Mengen Soda-Natronlauge auszuführen, falls man die Wartha-Pfeifersche Methode ausschließlich bei der Härtebestimmung zugrunde legt. Anderenfalls muß man die nach dem Zurücktitrieren verbleibenden Filtrate auf die Anwesenheit von Calcium und Magnesium prüfen. Unter normalen Verhältnissen dürfen nur Spuren Calcium und Magnesium vorhanden sein.

Die ungünstigen Befunde Kluts sind unseres Erachtens zweifellos auf einen ungenügenden Zusatz von Soda

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 22, 969 (1909).

Natronlauge zurückzuführen. Der Zusatz von 40 ccm Soda-Natronlauge, wie ihn Lunge bei Anwendung von 200 ccm Wasser vorschreibt, ist in vielen Fällen zu gering. Bei einem größeren Zusatz müßten indes auch die übrigen von Lunge vorgeschlagenen Verhältnisse geändert werden.

Im nachstehenden geben wir noch eine Übersicht über die von uns in den Jahren 1912 an verschiedenen Wässern gesammelten Erfahrungen.

Tabelle I Härtegrade

Die Wartha-Pfeifersche Methode ergab gegenüber der Gewichtsanalyse	± 0	bis 0,55	0,56 — 1,05	1,06 — 2,05	über 2,05	Gesamtzahl
höhere Werte in	—	108	16	2	0	126 Fällen
niedrigere Werte in	—	369	228	50	6	653 Fällen
Gesamtzahl der Proben	11	477	244	52	6	790
Prozente	1,4	60,4	30,9	6,6	0,7	—

Die Härtegrade der Wässer schwankten zwischen 2,8 und 46,8. Bei 92,7% der untersuchten Proben betrugen die Differenzen gegenüber der gewichtsanalytisch ermittelten Härte im Maximum 1,05 Härtegrade. Berücksichtigt man den unter Umständen durch die Löslichkeit des Niederschlages bedingten Fehler, so müssen die Resultate als gut bezeichnet werden. Bei den größeren Differenzen hat sich bei der Nachprüfung, sofern eine solche vorgenommen werden konnte, stets herausgestellt, daß Analysenfehler auf der einen oder anderen Seite vorlagen.

In Tabelle II haben wir unsere im Jahre 1913 beobachteten Resultate bei Wässern von ausschließlich niedrigen Härtegraden zusammengestellt. Die Härte schwankt zwischen 0,78 und 7,56°. Die Wässer waren zum Teil eisen- und manganhaltig.

Tabelle II. Härtegrade

Die Wartha-Pfeifersche Methode ergab gegenüber der Gewichtsanalyse . . . . .	bis 0,55	0,56 — 1,05	Gesamtzahl
höhere Werte in . . . . .	82	4	86 Fällen
niedrigere Werte in . . . . .	129	14	143 Fällen
Gesamtzahl der Proben . . . . .	211	18	229
Prozente . . . . .	92,1	7,9	—

Bei der Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, daß man stets die gleiche Menge von der Methylorange-lösung anwendet und auf gleiche Farbetöne, die durch Unterlage von weißem Papier leicht zu erzielen sind, titriert. Bei gelb gefärbten Wässern ist der Endpunkt manchmal nicht genau festzustellen. Kleine Fehler können auch dadurch entstehen, daß Methylorange doch nicht so ganz unempfindlich gegen Kohlensäure ist, wie man anzunehmen pflegt. Ein Unterschied von 0,1 ccm der Salzsäure läßt aber bereits die Härte um 0,28° zu hoch oder zu niedrig erscheinen. Der Fehler verdoppelt sich unter Umständen noch bei der Berechnung.

Eisen- und manganhaltige Wässer geben nach der Wartha-Pfeiferschen Methode unter Umständen zu hohe Werte, da die Eisen- und Mangansalze ebenfalls mit dem Alkaligemisch reagieren.

Die Gegenwart von Alkalicarbonaten ist, wie vorauszusehen war, im Gegensatz zu der in der Literatur wiederholt anzutreffenden Behauptung ohne Einfluß auf die Resultate der Gesamthärtebestimmung. Was die Ausführungsart betrifft, so empfehlen wir, bei der ursprünglich von Wartha angegebenen Ausführungsform zu bleiben. Sie ist keineswegs umständlich und läßt sich auch verhältnismäßig rasch ausführen, namentlich wenn man, wie es von

uns geschehen ist, das Neutralisieren des Wassers und das Kochen in einem und demselben Gefäß vornimmt. Wir benutzen hierzu Meßkolben von 200 ccm aus Jenaer Glas.

Die von C o c h e n h a u s e n vorgeschlagene Abänderung (250 ccm Wasser nach dem Fällen auf 500 ccm zu verdünnen) ist ebenfalls zu empfehlen. In der Regel wird man jedoch mit 100 ccm Wasser auskommen.

Die Lungesche Modifikation ist dagegen ganz wesentlich umständlicher und besitzt mehr Fehlerquellen als die Wartha-Pfeifersche Ausführungsform. Auch bei sorgfältigsten Arbeiten werden keine besseren Resultate erhalten, wie nach der Wartha-Pfeiferschen Methode. Darin müssen wir freilich K l u t zustimmen, daß die Wartha-Pfeifersche Methode sich nur für einen mit exaktem Arbeiten vertrauten Chemiker eignet, resp. für solche Betriebe, deren Leitung einem Chemiker anvertraut ist. In technischen Betrieben, die nur mit Laboranten ohne Chemiker arbeiten, dürfte sie nicht am Platze sein. [A. 51.]

## Apparatur für quantitative Mikrobestimmungen auf elektrolytischem Wege unter Bewegung der Kathode.

Von R. HEINZE.

(Eingeg. 2/4. 1914.)

Quantitative Mikrobestimmungen auf elektrochemischem Wege sind nicht neu, stammen jedoch erst aus dem letzten Jahrzehnt. In seiner ausführlichen Zusammenstellung über die Fortschritte auf dem Gebiete der Mikrochemie weist F. E m i c h<sup>1)</sup> in neuester Zeit darauf hin, daß „das elektrochemische Verhalten der Stoffe bei speziell mikrochemischen Untersuchungen immer noch relativ selten in Anwendung kommt.“

In der Tat ist seit J ä n e c k e s<sup>2)</sup> erstem Versuch, die Nernstsche Mikrowage für quantitative Quecksilberbestimmungen auf elektrolytischem Wege zu benutzen, die Zahl der Arbeiten, die sich mit der Anwendung der Elektrolyse auf Mikrobestimmungen beschäftigen, außerordentlich gering.

W. N e u m a n n s<sup>3)</sup> Hinweis, die Elektrolyse für mikrochemische Zwecke zu verwenden, bezieht sich nur auf die qualitative Charakterisierung kleiner, elektrolytisch abgeschiedener Metallmengen, speziell auf Zink.

O. Brill und Cl. Br. Evans<sup>4)</sup> versuchten mit gutem Erfolg, das elektrochemische Äquivalent von Silber, Kupfer und Antimon mit sehr kleinen Substanzmengen (ca. 0,5–0,3 mg) mittels der Mikrowage zu bestimmen. Die Elektroden bestanden aus dünnen Platindrähten, die in einem Porzellantiegl als Elektrolysiergefäß aufgehängt waren; die Elektrolysierflüssigkeit wurde durch Einleiten von Wasserstoff gerührt.

Auf dem gleichen Prinzip beruht das Mikrocoulo-meter von E. B o s e und F. C o n r a t<sup>5)</sup>, bei dem es sich um die quantitative Abscheidung kleiner Silbermengen (1,0 mg) an dünnen Platindrähten handelt, wobei die Elektroden in ein kleines, U-förmig gebogenes Röhrchen eintauchen.

F. E m i c h und J. D o n a u<sup>6)</sup> bestimmten bei der Trennung Kupfer-Silber das Kupfer ebenfalls elektrolytisch an einem tarierten Platinschälchen als Kathode in einem Platintiegel als anodisches Elektrolysiergefäß.

1) F. E m i c h, Über die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1911/12. Chem.-Ztg. **37**, 1461 (1913).

2) J ä n e c k e, Z. anal. Chem. **43**, 547 (1904). Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis sehr geringer Mengen Quecksilber im Harn.

3) W. N e u m a n n, Z. f. Elektrochem. **13**, 751 (1907). Qualitativer Nachweis kleiner Mengen Zink auf elektrochemischem Wege.

4) O. B r i l l und Cl. B r. E v a n s, Die Verwendung der Mikrowage zur Bestimmung elektrochemischer Äquivalente und zum Messen der Dichte fester Körper. J. Chem. Soc. **93**, 1442 (1908).

5) E. B o s e und F. C o n r a t, Über ein Silbermikrovoltmeter. Z. f. Elektrochem. **14**, 86 (1908).

6) F. E m i c h und J. D o n a u, Wiener Monatshefte **30**, 755 (1909).