

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 Porzellantiegel 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).

R. Höbers<sup>7)</sup> Versuch, die Änderung des Leitvermögens eines gemessenen Dielektrikums durch Eintragen von roten Blutkörperchen zu beobachten, sowie A. Grumbach<sup>8)</sup> Arbeit, den Grenzwert der Konzentration an Kaliumbichromat elektrometrisch zu bestimmen, der nach Zusatz zu Schwefelsäure eine noch merkbare elektromotorische Kraft verursacht, ist nicht als eigentliche quantitative Mikrobestimmung in analytischem Sinne zu bezeichnen.

Mit der Lösung des Problems beschäftigt, die Löslichkeit von Kalomel oder allgemeiner, kleine Quecksilbermengen in relativ großen Volumina quantitativ zu bestimmen und das diesbezügliche von Jänecké angegebene Verfahren

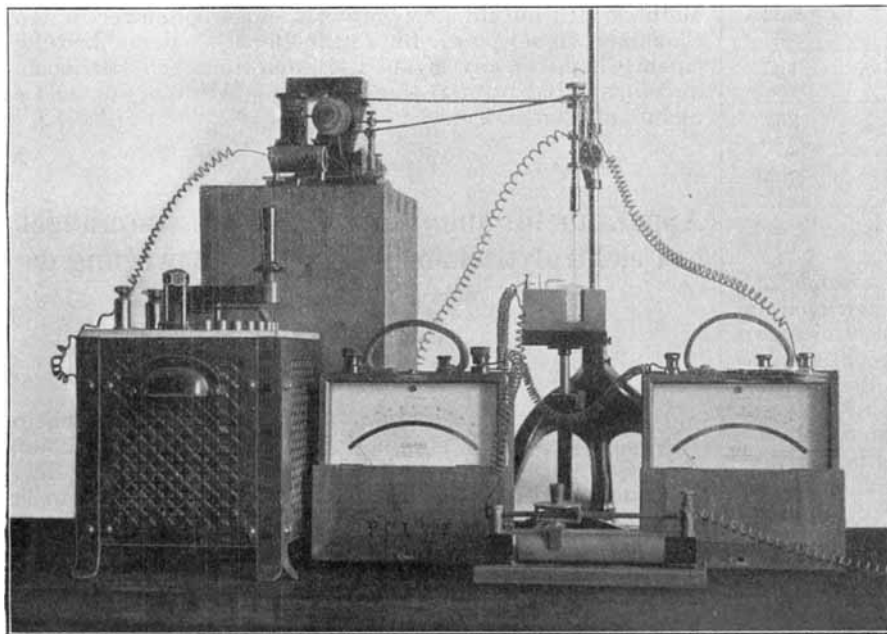


Fig. 1.

nachzuprüfen, hatte ich Gelegenheit, mich mit den Aufgaben der Mikrochemie<sup>9)</sup> näher zu befassen. Die am Schlusse dieser Mitteilung angeführten Ergebnisse sind mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Apparatur (Fig. 1) erhalten worden. Es handelt sich um die ersten erfolgreichen Versuche einer quantitativen elektrolytischen Mikrobestimmung von Schwermetallen bzw. deren Trennung unter Bewegung der Kathode. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, die zahlreichen für die elektrolytischen Schnellmethoden geltenden Vorschriften für die Einzelbestimmung und Trennung von Metallen ohne weiteres auf quantitative Mikrobestimmungen unter Zuhilfenahme der Nernstwaage anwenden zu können. Bei geringem, seltenem Analysenmaterial, wie es praktisch häufig in Erzkörnchen, Legierungen, Metallen, Farbbronzen von Gemälden, Porzellanglasuren, Gläsern, Emailen usw. vorliegt, dürften mit der bereits erprobten Apparatur noch manche Resultate zu erhoffen sein.

Prinzip: Das Metall wird unter Anwendung des Köhlerschen Stativs für Schnellelektrolyse<sup>10)</sup> auf einem an der Nernstwaage wägbaren vorher tarierten Platindraht (bzw. Golddraht für Quecksilberbestimmungen) niedergeschlagen und gewogen.

#### Der Kathodenhalter

(siehe Fig. 2) besteht aus einem 10,5 cm langen Glas-

gestell, auf dem der Platin- bzw. Golddraht aufgewickelt wird. Das obere Röhrchen, durch das die Stromzuleitung geführt ist, hat eine Länge von 5,5 cm bei einem äußeren Durchmesser von 0,4 cm. Es ist oben etwas erweitert, um die metallische Zuführung besser einkitten zu können; letztere endet unten in einer Platindrahtöse. Etwa 0,7 cm oberhalb dieser Öse biegen sich 2 dünne Glasstäbchen (2 mm Durchmesser) seitlich aus, die, um die Öse herum freien Spielraum lassend, sich dann auf eine Länge von 2,5 cm nähern, um zuletzt wieder ein wenig zu divergieren und den unteren Glaskörper zu halten. Auf letzterem wird der Kathodendraht spiralförmig aufgewickelt, nachdem er oben in der Öse durch zweimaliges, einfaches Umschlingen befestigt und heruntergezogen worden ist. Dieser Glaskörper (Höhe 15 mm, äußerer Durchmesser 8 mm) besteht aus 4 kleinen, in Kreuzform zusammengeschmolzenen, gebogenen, dünnen Glasstäbchen, die auf der Außenseite etwa 12 Einkerbungen (aufgeschmolzene kleine Glaspföpfchen) haben, damit der Kathodendraht bei der Aufwicklung Halt bekommt.

Die metallische Stromzuführung besteht in einem Stück Messing- oder Kupferdraht von 2 mm Stärke<sup>11)</sup>, an dem unten ein 0,3 mm starker Platindraht angelötet ist. Dieser Zuleitungsdraht ragt entweder nur bis in den oberen erweiterten Teil des Glasröhrchens, wie in der Figur angegeben, oder führt bis fast an dessen Ende; im letzteren Falle spart man zwar an Platindraht, dafür wird jedoch der Kathodenhalter unverhältnismäßig schwer. In beiden Fällen wird die metallische Zuleitung (am besten in ihrer ganzen Länge) genau zentrisch (an der Drehbank oder am Elektrolysestativ ausrichten) unter Erwärmen mit Canadabalsam eingekittet.



#### Die Kathode

besteht in einem 0,075–0,1 mm starken Platin- bzw. Golddraht. Seine Länge richtet sich ganz nach dem auf der Nernstwaage aufgehängten Gegengewicht. Letzteres wird zweckmäßig genau so hergestellt wie das von der Firma<sup>12)</sup> beigegebene: ein rechtwinklig gebogener, starker Platindraht, der an der Umbiegungsstelle flach gehämmert ist. Beispielsweise hatten die von mir verwendeten Kathodendrähte die folgenden Maße: 0,075 mm Golddraht 24,5 cm Länge; 0,1 mm Golddraht ca. 15,0 cm Länge; 0,1 mm Platindraht 13,5 cm Länge. Bei Anfertigung und Auswägung dieser Kathodendrähte richtet man deren Länge bzw. deren Gewicht so ein, daß der Zeiger der Nernstwaage bei der Trierung zwischen den Zahlen 4 und 5 der Skala steht. Auf diese Weise bleibt man stets in der Mitte des Wägebereiches (bei Mengen bis ca. 0,3 mg) und vermeidet Fehler, die bei großem Ausschlag nach der einen oder anderen Seite durch die Torsion des Aufhängequarzfadens entstehen können. Außerdem hat die Verwendung eines konstanten Gegengewichts den großen Vorteil, daß die Waage nur bei dieser Belastung geeicht zu werden braucht<sup>13)</sup>. Sehr zweckmäßig ist es, vor jeder Benutzung der Waage eine Vergleichselektrode aus gleichem Material und von annähernd gleichem Gewicht (im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt) zur Kontrolle zu wägen, um so eine Veränderung in den Ausschlägen festzustellen, die zufolge Temperatur-

<sup>11)</sup> Dies ist der innere Durchmesser des dreiteiligen Schraubenfutters im Stativ.

<sup>12)</sup> Spindler und Hoyer, Göttingen.

<sup>13)</sup> Über die Eichung vgl. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie 1913. Mittels eines von der Phys.-Techn. Reichsanstalt Charlottenburg geeichten Satzes von Gewichten wurde der Wert eines Teilstiches zu 0,034 77 mg, nach ca. 2 Monaten zu 0,034 76 mg ermittelt. Von der Firma war in guter Übereinstimmung 0,0347 mg angegeben worden.

<sup>7)</sup> R. Höber, Eine Methode, die elektrische Leitfähigkeit im Innern von Zellen zu messen. Chem. Zentralbl. 1910, II, 537.

<sup>8)</sup> A. Grumbach, Nachweis sehr kleiner Mengen Materie auf direktem elektrometrischen Wege. Chem. Zentralbl. 1912, I, 1354.

<sup>9)</sup> Vgl. Vorwort zu W. Böttger, Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionentheorie. Leipzig 1913. 3. Auflage.

<sup>10)</sup> Siehe W. Böttger, Angew. Chem. 23, 1311 (1910).

und Feuchtigkeitseinflüssen 0,1–0,2 Teilstrich während eines Monats betrug.

**Befestigen des Kathodendrahtes:** Nach Ausglühen (Rosetiegel, Gebläse) und Trieren an der Nernst- wäge wird der Draht um die Platinöse geschlungen, mittels Pinzette angezogen, nach unten geführt und dann spiralg um den unteren Glaskörper aufgewickelt; das Ende wird schwach um eins der Glasstäbchen herumgebogen. Diese Befestigung genügt auch bei schnellstem Rotieren voll- ständig; auch war der Kontakt oben ausreichend. Nach dem Aufwickeln wird der Halter samt Draht in ein Reagens- gläschen mit warmem, alkoholischem Kali getaucht, um die durch manuelle Berührung anhaftenden Fettsuren zu ent- fernen. Nach Abwaschen mit Wasser wird die Elektrode im Rührstativ eingespannt.

**Abwickeln des Kathodendrahtes:** Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Kathode aus ihrem Futter herausgeschraubt und mit Wasser gewaschen; dann taucht man sie wiederholt in Alkohol (weithalsiges Prä- paratenglas) darauf in Äther und montiert den Draht ab, ohne ihn mit den Fingern zu berühren, indem man die obere Umschlingung an der Platinöse zuerst löst (Präpariernadel und Pinzette) und dann vor- sichtig abwickelt. Mittels einer zweiten Pinzette dreht man den Draht in geeigneter Weise zusammen oder streckt ihn durch vorsichtiges Ziehen lang (wie beim anfänglichen Trieren). Um Fehler zu vermeiden, die durch verschiedene Aufhängung der deformierten Elektrode entstehen können, empfiehlt es sich, eine S-förmig gebogene Aufhänge- vorrichtung<sup>14)</sup> aus feinem Platindraht (0,07 mm) dauernd an der Mikrowage zu lassen und daran die Elektrode aufzuhängen.

Eine Wägung unmittelbar nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther und nach dem Abwickeln der Elektrode gibt mit einer Wägung nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Aufbewahren über  $H_2SO_4$  im Exsiccator keine Differenz.

#### Das Anodengestell

(siehe Fig. 3) besteht in einem gläsernen Ringkörper von 27 mm Höhe und einem äußeren Durch- messer von 21 mm. Das Anodengestell wird am besten vom Glasbläser genau in das Elektrolysiergefäß eingepaßt. Die beiden Ringe sind durch vier dünne, 2 mm starke Glasstützen (bzw. 3 Stäb- chen und ein Glasröhrchen mit Platin- zuführung im Innern) miteinander ver- bunden, die unten ca. 2 mm als Füße über den unteren Ring hervorragen, während auf dem oberen Ring in der



Fig. 3.

Mitte zwischen den Glasstäbchen 4 kleine Glasansätze an- geschmolzen sind. Um diese Ansätze bzw. Füßchen wird schräg von unten nach oben der

#### Anodendraht

(Platindraht von 0,25 mm Stärke) gewickelt. Die Zuführung desselben erfolgte durch ein dicht über den Rand des Elektro- lysiergefäßes rechtwinklig nach außen abgebrochenes, dünnes Glasröhrchen, das gleichzeitig eine der Längsstützen (s. o.) ersetzte. In dieses Zuführungsröhrchen ist unten der Platin- draht eingeschmolzen, während das andere, rechtwinklig nach unten gebogene Ende offen gelassen wird, wo der Platindraht in einer eng gewundenen Spirale nach außen führte. Auf diese Weise ist hier der Draht ein wenig be- weglich, wodurch die Gefahr des Abbrechens verringert wird.

#### Das Elektrolysiergefäß

besteht in einem Wägegläschen von ca. 12 ccm Inhalt (äußerer Durchmesser ca. 27 mm, Höhe 40 mm). Um nach Beendigung der Elektrolyse ohne Stromunterbrechung be- quem auswaschen zu können, wird das Elektrolysiergefäß zweckmäßig unten mit einem kleinen Ablaufhahn<sup>15)</sup> ver- sehen, durch den die oben hinzugefügte Waschflüssigkeit

<sup>14)</sup> Über Verbesserungen an der Mikrowage, vgl. J. D o n a u , Wiener Monatshefte 32, 1115 (1911); ferner Arbeitsmethoden usw.

<sup>15)</sup> P a u l B a u m a n n , Z. anorg. Chem. 74, 315 (1912).

unten abfließen kann. Ein einfacher kleiner Heber mit Quetschhahn verrichtet natürlich dieselben Dienste<sup>16)</sup>.

Das Elektrolysiergefäß sitzt gut passend in der Aus- bohrung eines Holzklötzchens (s. Fig. 4) (9 cm lang, 2,7 cm breit, 4,5 cm hoch), das ein wenig außer- halb der Mitte einen ca. 15 mm breiten, nach außen abgeschrägten Ausschnitt hat, um eine seitliche Beobachtung während der Elektro- lyse zu ermöglichen. Der Holzklötz hat weiterhin auf der oberen Seite zwei kleine Bohrungen zur Aufnahme des Kontakt- quecksilbers; in die eine taucht die Endspirale des Anodendrahtes, in die andere das Ende eines Kupfer- blechstreifens, der nach einer angelöteten Klemmschraube führt. Die Verbindung wird hier erst nach Zusammen- stellung der Apparatur zuletzt durch einen kleinen Stromschlüssel aus Kupferblech hergestellt.

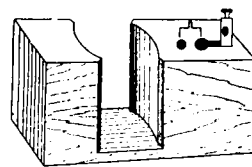


Fig. 4.

Zwecks größerer Stabilität ist das Holzklötzchen auf einem verstellbaren Tischchen angeschraubt, so daß die Einstellung der Höhe bequem verändert werden kann.

#### Das Rührstativ

hat sich in seiner zweckmäßigen Anordnung auch hier vor- züglich bewährt. Bei den Quecksilberbestimmungen wurde zur Vermeidung von Fehlerquellen das Kontaktquecksilber aus der oberen Bohrung entfernt. Der Kontakt durch Be- rührung des Platinstiftes mit der inneren Wandung der Elektrodenschraube war völlig ausreichend; der Kontakt kann in diesem Falle überdies durch wiederholtes Ein- tropfen irgendeines Elektrolyten (z. B. KCl) gesichert werden<sup>17)</sup>.

Selbstverständlich ist die ganze Anordnung auch ohne Bewegung des Elektrolyten zu verwenden, wenn man den Kathodenhalter in einem entsprechenden Stativ befestigt.

Zum Schlusse seien aus den zahlreichen Untersuchungen mit dieser Apparatur einige Ergebnisse mitgeteilt, die die Brauchbarkeit der Methode zeigen. Zur Beurteilung der Resultate sei noch vorausgeschickt, daß die Genauigkeit der Wägung an der Nernstwage nach D o n a u <sup>18)</sup> „nicht viel weniger als 0,003 mg beträgt“, eine Beobachtung, die ich nur bestätigen kann.

#### I. Bestimmungen auf Golddraht.

##### Quecksilber aus Mercuronitratlösung.

	geg. mg Hg	gef. mg Hg	Differenz
1.	0,184 <sub>8</sub>	0,182 <sub>0</sub>	—0,002 <sub>8</sub>
2.	0,184 <sub>8</sub>	0,184 <sub>4</sub>	—0,000 <sub>2</sub>
3.	0,184 <sub>8</sub>	0,184 <sub>4</sub>	—0,000 <sub>2</sub>
4.	0,204 <sub>8</sub>	0,203 <sub>4</sub>	—0,001 <sub>2</sub>
5.	0,204 <sub>8</sub>	0,203 <sub>4</sub>	—0,001 <sub>2</sub>
6.	0,204 <sub>8</sub>	0,203 <sub>8</sub>	—0,001 <sub>0</sub>
7.	0,204 <sub>8</sub>	0,205 <sub>3</sub>	+0,000 <sub>7</sub>
8.	0,204 <sub>8</sub>	0,205 <sub>3</sub>	+0,000 <sub>7</sub>
9.	0,204 <sub>8</sub>	0,205 <sub>0</sub>	+0,000 <sub>4</sub>
10.	0,204 <sub>8</sub>	0,203 <sub>4</sub>	—0,001 <sub>2</sub>

##### Quecksilber aus Mercurinitratlösung:

	geg. mg Hg	gef. mg Hg	Differenz
1.	0,200 <sub>0</sub>	0,201 <sub>8</sub>	+0,001 <sub>8</sub>
2.	0,200 <sub>0</sub>	0,201 <sub>8</sub>	+0,001 <sub>8</sub>
3.	0,200 <sub>0</sub>	0,200 <sub>1</sub>	+0,000 <sub>1</sub>
4.	0,200 <sub>0</sub>	0,198 <sub>4</sub>	—0,001 <sub>6</sub>

Trennung Quecksilber-Zink; Zink in ca. 100 fachem Überschuß:

<sup>16)</sup> Als Elektrolysiergefäß kann auch nach F. E m i c h s und J. D o n a u s Vorschlag direkt ein Platintiegel, der gleichzeitig Anode ist, verwendet werden.

<sup>17)</sup> Um zu verhüten, daß oben verspritztes Quecksilber unten in das Elektrolysiergefäß gelangt, empfiehlt es sich, direkt am Kathodenhalter in entsprechender Höhe ein nach unten gewölbtes, durchbohrtes Uhrgläschen anschmelzen zu lassen, durch dessen Öffnung der Kathodendraht geführt wird. Verspritzt bei heftiger Gasentwicklung die Elektrolysisflüssigkeit, so können auf diese Weise Verluste vermieden werden, indem man das Deckuhrgläschen von Zeit zu Zeit mit einigen Wassertropfen abspült.

<sup>18)</sup> D o n a u , Die Arbeitsmethoden usw. 42.

gegeben. mg Hg	gef. mg Hg	Differenz
0,200 <sub>0</sub>	0,201 <sub>3</sub>	+ 0,001 <sub>3</sub>
Zink nicht bestimmt.		

## II. Bestimmungen auf Platindraht. Quecksilber aus Mercurinitratlösung:

gegeben. mg Hg	gef. mg Hg	Differenz
0,200 <sub>0</sub>	0,195 <sub>6</sub>	— 0,004 <sub>4</sub>

## Blei aus weinsaurer Lösung + Ammoniak:

gegeben. mg Pb	gef. mg Pb	Differenz
0,100 <sub>0</sub>	0,107 <sub>8</sub>	+ 0,007 <sub>8</sub>

Die relativ große Abweichung bei Blei ist jedenfalls auf Oxydation des fein verteilten Metalls zurückzuführen. Der gegebenen Bleimenge würden 0,1077 mg PbO entsprechen, was, wie man sieht, der gefundenen Menge überaus nahe kommt. Derselbe Fehler kommt bekanntlich auch bei der Bestimmung größerer Bleimengen in Betracht, weshalb dann nötigenfalls eine zweite Fällung als Superoxyd vorgenommen wird.

Über Einzelheiten bei den angeführten Bestimmungen in bezug auf Stromstärke, Spannung, Dauer, Elektrolyt-zusätze sei auf meine demnächst erscheinende Dissertation hingewiesen.

Ich habe die Absicht, die mikroelektrolytischen Bestimmungen von Metallen unter Zuhilfenahme der Nernstswage fortzusetzen. [A. 59.]

## Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen.

Da Dr. Kraiss in seiner Abhandlung betr. Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen (Angew. Chem. 27, I, 25—37 [1914]) in seiner meinem Farbenapparat geltenden Kritik auf die mit mir gepflogene Korrespondenz Bezug nimmt, so sehe ich mich veranlaßt, um Aufnahme nachfolgender Erklärung zu bitten:

Dr. Kraiss bezog den Apparat Ende März 1911. In seinem Briefe vom 20./11. 1911 macht mir Dr. Kraiss den ganz merkwürdigen Vorwurf, ich hätte ihm einen Apparat geschickt, „der doch wohl etwas ganz anderes sei, als was ich in Würzburg bei der am 12./11. 1911 stattgefundenen ‚Farbenkonferenz‘ des deutschen Werkbundes demonstriert hatte“. Er ging daher, ohne auf meinen Apparat eingearbeitet zu sein, an seine Versuche mit einer bereits vorhandenen Voreingenommenheit, die sich später zu einer förmlichen Aversion verdichtet zu haben scheint.

Daß man jedoch mit meinem Apparat gute Ergebnisse erzielen kann, beweist folgendes: In der Dissertation des Dr. Ing. G. A. Becker: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen“ (Techn. Hochschule Dresden 1910), wird Seite 47 bei Besprechung der Absorptionskurven der fraglichen 40 Farbstoffe gesagt: „diesem Verlauf der Absorptionskurven entsprechen die Ausfärbungen und ihre Festlegungen mit dem Kallabschen Farbenanalysator.“ — Diese Leistungsfähigkeit des Apparates veranlaßt die Durchführung ähnlicher Arbeiten auf deutschen und österreichischen Hochschulen z. B. Dr. Ottomar Wolffs Präzisierung der beim Erwärmen der Lösungen von Diaminobenzhydrolen auftretenden Farbererscheinungen. — Vor einem Jahre durchgeführte Vorversuche ergaben die Möglichkeit der Bestimmung der Farben von Metallen (Gold usw., Bronzepulver). — Auch beim Apparat von v. Klemperer und Löwe haben sich meine linearen Farbenskalen bewährt. — Das Bestreben nach Vervollkommnung ist selbstverständlich und wird auch betätigt.

Als Unterrichtsmittel hat sich ein Versuchsmodell bereits vor mehr als 6 Jahren am Conservatoire National des Arts et Métiers in Paris bewährt. Näheres darüber bekunden 2 Briefe von Prof. Rosenstiehl, deren Wiedergabe jedoch wegen Raummangel hier ausgeschlossen ist.

Der Apparat fand seit 3 Jahren, und zwar in seiner ursprünglichen Form sowohl in Deutschland wie auch in Österreich in einer größeren Anzahl von Unterrichtsanstalten allgemeiner wie auch spezieller Richtung, mit den Hochschulen — diesbezüglich selbst in Rußland — beginnend und endigend mit der Fortbildungsschule, eine nicht geringe Verbreitung. Die Einführung einer „Modifikation“ ist jedoch neuesten Datums; sie ist besonders für den Anfangsunterricht bestimmt.

Eine Vorrichtung zur Farbenbestimmung, die allen Ansprüchen genügt, wird es wohl niemals geben, ebenso wie ein „Farbenbuch“ noch immer kein „Farbenmesser“ ist. Letzterer wird dagegen auch für die Farbenomenklatur, besonders in Kunst und Wissenschaft, einen willkommenen Behelf abgeben können.

Offenbach a. M., den 4./3. 1914.

Ferd. Vict. Kallab.

Auf die vorstehende Erklärung erwidere ich Herrn Kollegen Kallab, daß ich auch heute noch dankbar bin, wenn er es mir möglich macht, mit dem im Jahr 1911 gekauften Farbenanalysator befriedigend zu arbeiten. Dies ist ihm bisher nicht gelungen; ich habe auch von keinem andern Besitzer des Apparats gehört, daß er dauernd damit arbeiten kann, obwohl ich mehrere darum angesprochen habe.

Wie Rosenstiehl über den Apparat urteilt, überlasse ich Herrn Kallab, selbst in dessen „Traité de la Couleur“, Paris 1913, S. 76, nachzulesen. Daß sich die Kallabschen Farbenskalen beim v. Klempererschen Apparat „bewährt“ haben sollen, ist mir nicht bekannt, da der Apparat noch gar nicht im Handel ist.

Meines achtsamen Bedenken (mangelhafte Spektraleinheitlichkeit der Farben, fehlerhafter Grauton, Kleinheit der Farbbilder, Arbeiten im offenen Tageslicht) sind durch obige Erklärung nicht widerlegt; ich halte daher meine Behauptung aufrecht, daß es nicht möglich ist, beim Arbeiten mit dem Kallabschen Farbenanalysator ein Gefühl der Sicherheit beim Abschätzen der Farbtöne zu erlangen.

Tübingen, 24./3. 1914.

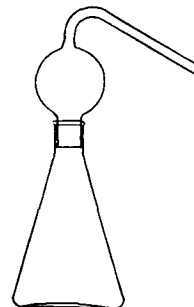
Dr. Paul Kraiss.

## Kolben mit eingeschliffenem Destillieraufsatz.

Von Dr. Ing. GEORG WEMPE.

(Eingeg. 16./3. 1914.)

Der vorliegende Kolben soll vornehmlich bei organischen Arbeiten zur vollständigen Trennung einer festen Substanz vom destillierfähigen Lösungsmittel dienen und damit die quantitative Bestimmung und Gewinnung beider Teile ermöglichen; nach Beendigung der Destillation wird die feste Substanz ohne weiteres im Kolben, das Destillat in der Vorlage gewogen. Die Verwendung eines Korkes zur Anbringung des Destillieraufsatzes an den Kolben läßt eine Verunreinigung der festen Substanz niemals vermeiden und soll durch Anbringung des Schliffes umgangen werden, wodurch ein sauberes Arbeiten und leichte Handhabung des Prozesses ermöglicht wird. Bei präparativen organischen Arbeiten, beim Umkrystallisieren von Substanzen, Bestimmung der Ausbeuten, auch bei quantitativen organischen Arbeiten wird der Kolben gute Dienste leisten.



Die Herstellung und den Vertrieb des zum D. R. G. M. angemeldeten Kolbens hat die Firma Dr. Hodes & Goebel, Ilmenau in Thüringen, übernommen. Kolben wie Destillieraufsatz können selbstverständlich in jeder beliebigen Form und Größe angefertigt werden. [A. 42.]