

Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die Ceresinbehandlung in geschlossenen Apparaten des angekündigten Systems wesentliche Vortheile vor der Handarbeit besitzt. Wird die Welle durch maschinellen Betrieb in Bewegung gesetzt, was sich leicht bewerkstelligen lässt, so genügt zur Beaufsichtigung eines ganzen Säurehauses von 8 bis 10 Kesseln während der Behandlung ein Arbeiter, die Handarbeit wird dann bis auf das Umstellen der Hähne beschränkt.

Aber auch für die Arbeit des Pulvers wird an Handarbeit gespart, da 1 Mann 2 bis 3 Apparate zu gleicher Zeit mit Pulver beschicken kann. Ein anderer Vortheil ist der Ausschluss jeder Feuersgefahr, welche bei dem Handröhren deshalb zu befürchten ist, weil die mit Ceresin imprägnirten, über dem Kessel hängenden Leinenmäntel durch Asphaltentzündung sehr leicht Feuer fangen können. Der dritte Vortheil liegt in der Beseitigung der für die Arbeiter oft zur wahren Folterqual werdenden Belästigung durch schweflige Säure, gegen welche man in offenen Kesseln sich wohl niemals vollständig schützen kann.

Um nun das eine Menge von Kraft und Zeit erfordernde Handübertragen der Massen von dem Säurehaus zur Presse und zurück zu beseitigen und statt dessen dieselben in Rohrleitungen durch zweckmässige und in der Mineralölindustrie heutzutage allgemein angewandte Druckgefässe zu befördern, eignen sich die geschlossenen Apparate deshalb besonders gut, weil sie, selbst ein Montjus vorstellend, die Aufstellung eines eigens diesen Dienst versehenden Apparates entbehrlich machen. Man braucht nur die zum Mischen dienende Luft in der Weise umzustellen, dass sie nicht mehr durch die Rührwelle, sondern in den luftgefüllten Raum des Apparates eintreten muss, um dadurch einen Druck auf das Ceresin hervorzubringen. Verbindet man die Welle mit einer bis zur Presse führenden Rohrleitung, so kann man die Masse durch Welle und Rohrleitung auf einfache Weise dorthin befördern. Diese Einrichtung, welche mit dem Probeapparat vorgenommen wurde, bewährte sich tadellos, nur musste darauf Rücksicht genommen werden, dass der Querschnitt der Rohrleitungen und der Welle ein genügend grosser, nicht unter 65 mm war, weil sonst leicht Verstopfung durch den grobkörnigen Asphalt der Erstraffinirung eintreten konnte. Auch war es nothwendig, die Rohrleitung vor dem Massentransport zunächst mit Dampf vorzuwärmten. War dieses geschehen, und der Apparat allseitig geschlossen worden, so wurde er zunächst auf Druck gestellt

und dann der Hahn zum Ceresinrohr geöffnet. Die Masse trat hierauf durch die Löcher der flaschenartigen Erweiterung in die Welle und durch ein kurzes Rohrstück in ein untergestelltes Gefäß ein. Die Entleerung des Apparates war in 4 Minuten vollzogen. Der in demselben verbleibende Rest der Masse war nur gering und lässt sich durch eine entsprechende sackförmige Vertiefung des Bodens auf ein Minimum verringern.

[Fortsetzung folgt]

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von

Fr. Rüdorff.

In dieser Zeitschr. 1892 S. 3, 197 und 695 habe ich über einige Versuche berichtet, welche ich über die Bestimmung mehrerer Metalle durch Elektrolyse angestellt habe. Veranlasst wurde ich zu diesen Versuchen durch den Umstand, dass meine Laboranten, welchen ich das bekannte Werk von Classen in die Hand gab, mit den dort empfohlenen Methoden befriedigende Resultate in den meisten Fällen nicht erhalten konnten. Als ich in Folge dessen die von verschiedenen Chemikern in Vorschlag gebrachten Methoden einer vergleichenden Untersuchung unterwarf, stellte es sich heraus, dass die von Herrn Classen in Vorschlag gebrachten Methoden meistens weniger befriedigende Resultate ergeben, als die Methoden anderer Chemiker. In der Zeitschrift für anorganische Chemie 1893 S. 211 und 401 hat Herr Classen in eigenthümlicher Weise seinem Unwillen über diese Thatsache Luft gemacht. Ich empfehle diese beiden Aufsätze der Beachtung der Chemiker, dieselben überheben mich eigentlich jeder Erwiderung. Ich will nur auf einige wenige Punkte eingehen.

Bei meinen Versuchen habe ich mich als Stromquelle der Meidinger'schen Elemente bedient. Herr Classen hält die Anwendung dieser Elemente für einen grossen Rückschritt. Aber derselbe Herr Classen empfiehlt diese Elemente in der III. Aufl. seines im Herbst 1892 erschienenen Lehrbuches an verschiedenen Stellen.

Die zum Gelingen der Versuche nötige Stromstärke habe ich dadurch angegeben, dass ich die Anzahl der erforderlichen Elemente nenne. Ich habe aber die durch eine bestimmte Anzahl von Elementen zu erzielende Stromstärke in cc Knallgas und in Ampères angegeben und ausdrücklich be-

merkt, dass diese Angaben nur zur Charakterisirung der Elemente dienen sollen und deshalb, wie es wohl allgemein geschieht, ohne Einschaltung der Zersetzungszelle angestellt sind. Bei der Angabe der Stromstärke in cc Knallgas oder in Ampère habe ich bei den Chemikern eine gewisse Kenntniss der Anfangsgründe der Physik vorausgesetzt, so dass sie einsehen, dass unter den obwaltenden Umständen diese beiden Angaben unabhängig von einander sind und nicht die eine Angabe aus der anderen berechnet werden kann. Herr Classen hat mich aber davon überzeugt, dass diese meine Voraussetzung eine irrite ist. Sollten die Angaben dieser beiden Messungen mit einander verglichen werden, so ist es erforderlich, beide Messapparate gleichzeitig in denselben Strom einzuschalten oder doch die zur Vergleichung nötigen Bedingungen einzuhalten. Wenn durch eine Methode bei Anwendung von 2 bis 6 Elementen ein durchaus zufriedenstellendes Resultat d. h. innerhalb der Stromstärken von 0,02 bis 2,0cc Knallgas erzielt wird, so halte ich in diesem Falle eine genauere Angabe der Stromstärke, als durch Angaben der Anzahl der nötigen Elemente, aber nicht, wie Herr Classen seine Leser glauben machen möchte, überhaupt für überflüssig. Ich halte es für den vorliegenden Zweck für völlig ausreichend, die Anzahl der nötigen Elemente anzugeben; ob diese Elemente in ihrer Stromstärke etwas schwanken, ist dabei sehr gleichgültig und auf das zu erzielende Resultat ohne Einfluss.

Zum Beweise der Vortrefflichkeit seiner Methoden erwähnt Herr Classen wiederholt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern sich nach Aachen begeben habe, um sich in der Ausübung seiner Methoden von ihm unterweisen zu lassen. Herr Classen verschweigt aber, dass bei solcher Gelegenheit, bei welcher es sich um Vorführung einer ganz bestimmten Methode handelte, die von ihm unter Anführung vorzüglich stimmender Versuchszahlen beschriebenen Methoden ebenso unbrauchbare Resultate ergaben, wie dieses ausserhalb Aachens der Fall war.

Aus Gründen der Zeitersparniss habe ich empfohlen, die Versuche des Abends anzustellen; am andern Morgen ist dann die Ausfällung sicher vollendet. Herr Classen tadelte diese Versuche über Nacht und führte zum Beweise der Vortrefflichkeit seiner Methoden an, dass sich z. B. eine Kupferbestimmung in etwa 90 Minuten nach seiner eigenen Methode ausführen lasse. Ich bin im Stande, die Ausfällung des Kupfers in 60 Minuten zu bewirken, es kommt nur

darauf an, dass man eine Schale von möglichst grosser Oberfläche anwendet. Unter den mannigfach gestalteten Schalen, welche ich zur Elektrolyse verwende, befindet sich eine, welche einen völlig ebenen Boden besitzt und nur an den Rändern aufgebogen ist. Der Durchmesser derselben beträgt 11 cm bei 3 cm Tiefe. Wenn man eine Kupferlösung von etwa 0,15 Kupfergehalt mit 3 Tropfen Salpetersäure versetzt und soweit verdünnt, dass der Boden der Schale bedeckt ist, und eine positive Elektrode in Spiralförm von solcher Grösse anwendet, dass die Spire fast bis an den Rand des Gefäßes reicht, so wird bei Anwendung von 5 oder 6 Meidinger-Elementen in kaum 60 Minuten das Kupfer vollständig und in compacter Form ausgeschieden. Aber ich lege auf derartige Kunststückchen, die doch nur wesentlich beim Kupfer ausführbar sind, keinen Werth. Für die Zwecke eines Laboratoriums scheint mir die Ausfällung „über Nacht“ am zweckmässigsten.

Herr Classen richtet in seinen Bemerkungen seine Bemängelungen meiner Versuche gegen ganz nebenschäliche Dinge, während er die Hauptsachen mit Stillschweigen übergeht. Das Hauptgewicht seiner elektrolytischen Mittheilungen liegt doch wohl in seinen „eigenen“ Methoden, nach welchen ich wie Alle, welche sich experimentell mit der Sache beschäftigen, befriedigende Resultate nicht erhalten kann. Herr Classen möge doch vor Allem zeigen, welchen Fehler ich bei der von ihm in Vorschlag gebrachten Methode der Trennung des Kupfers und Silbers gemacht habe, von welcher ich behaupte, dass sie keine guten Resultate geben kann. Ebenso sind die Angaben des Herrn Classen in der dritten Aufl. seines Lehrbuches S. 123 in Bezug auf Trennung von Kupfer und Wismuth nicht das Resultat von Versuchen, wie dieses durch Edg. Smith¹⁾ nachgewiesen ist. Meine über diese Trennung angestellten Versuche bestätigten die Angaben des Herrn Smith durchweg. Im IV. Bande S. 234 der Zeitschrift für anorganische Chemie macht Herr Classen darauf aufmerksam, dass er nach S. 80 und 186 seines Lehrbuches gesagt habe, dass bei Gegenwart von Wismuth das aus salpetersaurer Lösung sich ausscheidende Kupfer wismuthhaltig sei. Aber auf S. 123 steht unter dem Titel „Trennung des Kupfers von Wismuth“, dass diese Trennung aus salpetersäurehaltender Lösung gelinge. Herr Edg. Smith ist also ganz im Recht, wenn er diese von wenig Sorgfalt zeugende Redaction eines für den Laborato-

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Ch. 1893, 415.

riumsgebrauch bestimmten Lehrbuchs rügt. Überhaupt sind die von Herrn Classen in Vorschlag gebrachten Trennungsmethoden der Metalle meistens für eine exakte Trennung derselben unbrauchbar und die wenigen brauchbaren röhren nicht von Herrn Classen her.

Es liegt also durchaus kein Grund vor, dass ich meine Versuche, die bisher gemachten Vorschläge einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen, nicht fortsetze. Herr Classen möge meine Vorschläge erst durch Versuche prüfen und dann einer sachlichen Kritik unterwerfen.

Kupfer und Kobalt.

Herr Classen versetzt zur Trennung dieser beiden Metalle deren gemeinsame Lösung mit Kalium- und Ammoniumoxalat und elektrolysiert mit 2 parallel geschalteten Bunsen-Elementen; die Wiederholung dieser Versuche gab, wie zu erwarten stand, ein ungünstiges Resultat. Entweder wird das Kupfer selbst in 14 Stunden nicht vollständig ausgefällt oder es wird mit dem Kupfer auch Kobalt ausgeschieden. Ich will aber bemerken, dass ich mich der vorgeschrivenen, von Herrn Classen erfundenen, parallel geschalteten Bunsen-Elementen aus nahe liegenden, physikalischen Gründen nicht bedient habe.

Folgende Methode hat mir gute Resultate ergeben: Die Gesammtmenge der Metalle übersteige zweckmässiger Weise 0,4 bis 0,5 g nicht. Zur Lösung füge man 10 Tropfen conc. Schwefelsäure und verdünne, bis das Volumen etwa 120 cc beträgt. Man elektrolysiere mit 3 oder 4 Meidinger-Elementen. Über Nacht ist das Kupfer vollständig ausgefallen. Mit der das Kobalt enthaltenden Lösung verfahre man, wie mit der Nickellösung bei der Trennung des Kupfers von Nickel angegeben. Ein ebenso gutes Resultat erhält man, wenn man das Kupfer in einem Theil der Lösung, in einem andern Theil der Lösung das Kobalt bestimmt. Man entferne zunächst aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff das Kupfer und dann schlägt man das Kobalt nach Zusatz von Ammonium- oder Natriumsulfat und Ammoniak mit 6 Elementen nieder; (vergleiche Trennung von Kupfer und Nickel). Auch hier wirkt die Gegenwart von Nitraten und Chloriden schädlich.

Kupfer und Zink.

Zur Trennung des Kupfers und Zinks macht Herr Classen den Vorschlag¹⁾, zur

Lösung Ammoniumoxalat zuzusetzen und den Strom nur so lange wirken zu lassen, bis das Kupfer ausgefällt ist, und dann das Zink auszufällen. Ich habe in folgender Weise gute Resultate erhalten: Zur Lösung, die bis etwa 0,4 g Metalle enthalten mag, füge man 10 Tropfen conc. Schwefelsäure, verdünne bis auf etwa 120 cc und elektrolysiere mit 3 oder 4 Elementen. In der sorgfältig abgegossenen und etwas eingedampften Flüssigkeit bestimmt man das Zink, wie d. Z. 1892 S. 197 angegeben. Ist die Menge des vorhandenen Zinks geringer als die des Kupfers, so genügen schon 5 Tropfen Schwefelsäure, um die gleichzeitige Ausfällung des Zinks mit dem Kupfer zu verhindern. 10 Tropfen Schwefelsäure genügen aber sicher, selbst wenn das Zink das Zehnfache des Kupfers beträgt.

Zur Trennung des Kupfers von Nickel, Kobalt und Zink empfiehlt Edg. Smith²⁾ einen Zusatz von 5 cc Salpetersäure (1,3). Auch ich erhielt auf Zusatz von Salpetersäure recht gute Resultate, aber wenn es sich darum handelt, in derselben Lösung auch noch eines der 3 genannten Metalle zu bestimmen, so ziehe ich einen Zusatz von Schwefelsäure vor, da die Gegenwart von Salpetersäure oder von Nitraten bei der Ausfällung der 3 Metalle nicht günstig wirkt.

Kupfer und Eisen.

Die Lösung enthalte diese beiden Metalle am zweckmässigsten in Form von Sulfaten, und zwar höchstens in Mengen von 0,5 g im Ganzen. Man füge zur Lösung etwa 5 Tropfen conc. Schwefelsäure und verdünne, bis das Volumen etwa 120 cc beträgt. Man elektrolysiere mit 3 bis 4 Elementen. Das Kupfer scheidet sich hinreichend compakt aus.

Die vom Kupfer sorgfältig abgegossene und nachgespülte Lösung neutralisiere man mit Kalilauge, dampfe bis zur Hälfte des Volumens ein und füge etwa 50 cc einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat hinzu und elektrolysiere mit 6 bis 8 Elementen. Die Schale mit ausgeschiedenem Eisen spüle man innen und aussen mit Wasser und dann mit Alkohol ab und trockne bei 100°.

Kupfer und Mangan.

Zur Trennung des Mangans und Kupfers bestimmt man am besten jedes der Metalle in einem besonderen Theil der Lösung. Diese enthält zweckmässig nicht mehr als

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 17, 2473.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Ch. 1893, 269.

0,2 g Kupfer und 0,04 g Mangan. Zur Bestimmung des Kupfers füge man zur Lösung 5 Tropfen Salpetersäure (1,2), verdünne bis etwa 120 cc und verbinde die Schale mit dem — Pol von 3 Meidinger-Elementen. Das Kupfer fällt nicht so glänzend aus, als wenn die Lösung frei von Mangan ist, aber immerhin fest haftend und dicht. Das Mangan schlägt sich am + Pol nieder, aber meist nicht vollständig und recht locker.

Zur Bestimmung des Mangans nehme man einen besondern Theil der Lösung, füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) zu und verdünne bis auf etwa 120 cc. Man elektrolysiere mit 2 Meidinger, indem man die Schale mit dem + Pol verbindet. Über Nacht ist das Mangan vollständig und fest haftend ausgefallen, während das Kupfer sich wenigstens zum Theil auf dem — Pol abgeschieden hat. Die Schale spülle man mit Wasser wiederholt vorsichtig aus, lasse das anhaftende Wasser möglichst ablaufen und trockne bei 60° . Das Mangan ist in der Verbindung $MnO_2 \cdot H_2O$ vorhanden, ist fest haftend und fast metallglänzend, wie ich diese Ztschr. 1892 S. 6 angegeben habe. Vor der Öffnung des Stromes füge man sowohl bei der Bestimmung des Kupfers als des Mangans einige cc einer Lösung von Natriumacetat zur Flüssigkeit.

Kupfer und Blei.

Die Trennung des Kupfers und Bleies auf elektrolytischem Wege soll nach Herrn Classen's Lehrbuch, 3. Aufl., S. 124, ohne Weiteres gelingen, indem aus einer freie Salpetersäure haltenden Lösung das Kupfer am — Pol, das Blei am + Pol als Superoxyd sich abscheidet. So leicht und einfach wie Herr Classen die Sache angibt, ist die Trennung dieser beiden Metalle nicht, besonders, wenn die Menge des vorhandenen Bleies das Gewicht einiger Milligramme übersteigt. Schon Luckow (Z. anal. Ch. 1872, 12) war dieser Umstand bekannt und der selbe gibt an, die gemeinsame Lösung beider Metalle nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen, um dadurch wenigstens den grössten Theil des Bleies zu entfernen. Bei der Elektrolyse des wässerigen Auszuges des Trockenrückstandes erscheint dann die geringe, noch etwa gelöst gebliebene Menge Blei als Superoxyd an dem positiven Pol. Diese von Luckow angerathene Methode ist dann anzuwenden, wenn die Menge des Bleies 0,015 g übersteigt. Das Bleisuperoxyd scheidet sich meist so locker und lose ab, dass es theilweise abfällt oder doch nur schwer auszuwaschen ist, oder, was häufig vorkommt,

das Kupfer scheidet sich innerhalb 12 bis 14 Stunden nicht vollständig aus. Deshalb ist es zweckmässig, beide Metalle in getrennten Portionen der Lösung zu bestimmen.

Das Blei wird als Bleisuperoxyd bestimmt, wie ich dieses in dieser Zeitschrift 1892 S. 198 beschrieben habe, selbstverständlich ist hier ein Zusatz von Kupfernitrat überflüssig.

Zur Bestimmung des Kupfers füge man zur Lösung, welche zweckmässig nicht über 0,25 g Kupfer und nicht über 0,012 g Blei enthält, 30 cc einer gesättigten Lösung von Salpeter, 2 cc Salpetersäure und soviel Wasser, dass das Gesamtvolumen 120 bis 140 cc beträgt.

Die Schale wird mit dem — Pol verbunden und als + Pol wendet man eine Spirale mit recht grosser Oberfläche an, damit sich das Bleisuperoxyd an einer recht grossen Fläche absetzen kann und nicht so leicht abfällt. Im Übrigen leistet auch der von der Mansfelder Gewerkschaft angewandte Platinconus mit Spirale gute Dienste. Wenn bei diesem das Bleisuperoxyd abfällt, so fällt es auf den Boden des Glasgefäßes. Man elektrolysiert mit 3 oder 4 Elementen. Nach beendeter Elektrolyse füge man zur Lösung einige cc einer gesättigten Lösung von Natriumacetat und öffne erst dann den Strom. Dasselbe ist auch nötig bei der Bestimmung des Bleies, da die Flüssigkeit salpetrige Säure enthält, welche auf das Bleisuperoxyd lösend einwirkt.

Man überzeuge sich aber, bevor man den Strom öffnet, ob alles Kupfer ausgefällt ist, indem man zu einigen Tropfen der Lösung einige Tropfen Blutlauengensalzlösung setzt.

**Über den Gehalt
reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen
an Cellulose (Holzfaser) und Stärke,
sowie an wasserlöslichen Aschenbestand-
theilen (Alkalien) und Phosphorsäure.**

Von

Dr. Ed. v. Raumer.

(Mittheilungen aus der kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

In Folge der geregelten Aufsicht über den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln ist die grobe Verfälschung von gemahlenem Pfeffer im Handel bei uns in Bayern bereits zur Seltenheit geworden, und die Beimischung von Kleie, Palmkernmehl u. dgl. kann dem Anfänger im Laboratorium