

änderungen für gerichtliche Zwecke objectiv zur Darstellung zu bringen, von G. Bider (*Arch. d. Pharm.* 230, 609 — 640). Verf. empfiehlt die Photographie als wesentliches Hilfsmittel, um die Veränderungen, welche das Spectrum des Blutes zeigt, wenn letzteres schädliche Gase aufgenommen hat, unter Ausschluss optischer Täuschungen zur Anschauung zu bringen. Untersucht wurden nach dieser Richtung folgende Gase: Leuchtgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Tellurwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Stickoxyd, Stickoxydul, schweflige Säure, Cyan, Cyanwasserstoff, Amylnitrit und Kakodyloxyd.

Frennd.

Analytische Chemie.

Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im Besonderen über die Aequivalentbestimmung dieser Erden durch Ueberführung von Oxyd in Sulfat, von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 44 — 55). Beim Studium der seltenen Erden ist neben der spectroscopischen Untersuchung die Aequivalentbestimmung das wichtigste Hilfsmittel, wenn man sich über den Werth einer Trennungsmethode oder über die Homogenität eines Präparates vergewissern will. Um das Aequivalent einer Erde zu ermitteln, ist es zweckmässiger, dieselbe, nachdem sie in der im Original genau angegebenen Weise sorgfältig gereinigt ist, in Sulfat zu verwandeln, als umgekehrt die Erde aus dem Sulfate darzustellen. Entgegen den Erfahrungen von Bailey (*diese Berichte* 21, Ref. 38) hat sich gezeigt, dass man stärker- wie schwächer-basische Erden vollkommen quantitativ in neutrale Sulfate verwandeln kann, wenn man das Abrauchen der überschüssig vorhandenen Schwefelsäure vorsichtig in der Art ausführt, dass man die Temperatur der Porcellantiegel, in welchen die zu untersuchende Erde mit Schwefelsäure behandelt wurde, zunächst auf 200—220° erhält und dann allmählich über 290° hinaus bis auf etwa 350° erhitzt. Auf welche Weise es gelingt, die genannten Temperaturgrenzen richtig innezuhalten, wird genau beschrieben. Die erhaltenen Erdsulfate sind neutral, sie sind sowohl frei von ungebundener Schwefelsäure wie von basischen Sulfaten. Erst über dem Schmelzpunkt des Antimons tritt allmählich Zersetzung der neutralen Sulfate ein. Anhangsweise enthält die Arbeit noch eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der bisher bei der Trennung der seltenen Erden zumeist angewandten Methoden.

Foerster.

Elektrolyse von Lösungen seltener Erden. I., von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 60 — 62). Wird die möglichst neutrale

Lösung des Chlorids einer Erde der Elektrolyse unterworfen, so entweichen die Spaltungsproducte der Salzsäure, während gleichzeitig die Erde sich ausscheidet. Da hierbei die schwächer basischen Erden eher ausfallen müssen, als die stärker basischen, so schien es möglich, auf diese Weise ein Gemisch von Erden in seine nach der Basicität geordneten Bestandteile zu zerlegen. Dies gelang auch in der That. Zur Ausführung des Versuches verfährt man in der Weise, dass man sich eines Cylinders aus Kupferdrahtnetz als Kathode und der Kohle eines Bunsenelementes als Anode bediente; dabei setzte sich das durch den Strom abgeschiedene Hydroxyd als dichter, schwerer Niederschlag ab. Die Wirkungsweise dieses Verfahrens wurde an dem Verhalten eines Yttererdepräparates bei fractionirter Elektrolyse erprobt.

Foerster.

Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 89—91). Da poröse Kohle aus Salzlösungen schwach basischer Oxyde einen Theil derselben als Hydroxyde auf sich niederschlägt, während freie Säure abgespalten wird, kann sie zur Abscheidung der am schwächsten basischen Oxyde aus einem Gemisch von gelösten Salzen seltener Erden verwendet werden. Man verfährt in der Weise, dass man die von Salzsäure möglichst befreite Lösung des Erdchlorids mit Ammoniak versetzt, bis beim Erwärmen ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt wird. Zur Lösung fügt man nun auf 1 g Erde etwa 4 g aschefreie Zuckerkohle und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Da die Menge des gefällten Hydroxydes stets nur gering ist, so eignet sich diese Methode besonders gut dazu, kleine Mengen schwächer basischer Oxyde aus einer Erde abzuschneiden oder eine anscheinend homogene Erdfraction auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen.

Foerster.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat, von G. Krüss und A. Loose (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 92—107). Setzt man zu der neutralen, salpetersauren Lösung eines Yttererdepräparates, welches etwa gleichmässig sowohl die schwächer basischen Erbinerden, als auch die stärker basischen Didymoxyde enthält, in der Kälte neutrale Kaliumchromatlösung, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher im Wesentlichen aus den Chromaten der Didymerden besteht. Filtrirt man darauf ab und erwärmt die Lösung, so nimmt sie die Farbe derjenigen des sauren chromsauren Kalis an, und es scheiden sich basische Erbiumverbindungen aus, denen erheblich grössere Mengen von Yttererde beigemischt sind, als den in der Kälte gefällten Didymchromaten. Das Kaliumchromat ist also ein ganz eigenartig wirkendes Fällungsmittel für seltene Erden, da es durch seine Anwendung gelingt, wenn man abwechselnd in der Kälte und in der Wärme fractionirt fällt, auf der einen Seite die

stärkeren, auf der anderen die schwächeren Basen eines Oxydgemisches abzusondern und so dasselbe gleichzeitig von zwei Seiten anzugreifen, Zur Herstellung des Didymoxyds aus einer Erdnitratlösung eignet sich Kaliumchromat sehr gut; ist nicht zu wenig von dem Oxyd vorhanden, so erhält man schon bei der ersten Fällung in der Kälte ein verhältnissmässig recht reines Didymoxyd; sind die ursprünglich vorhandenen Didymmengen geringer, so muss die Fällung mehrfach wiederholt werden.

Foerster.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin, von K. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 108 bis 114). Die fractionirte Ausfällung der schwächer basischen Erden aus neutraler, verdünnt alkoholischer Lösung der Erdchloride mit Hilfe von alkoholischem Anilin (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 700) geschieht vortheilhafter nicht in der Kälte, sondern bei etwa 90°; alsdann fallen die abgeschiedenen Hydroxyde in leicht filtrirbaren Flocken aus. Man wählt die Menge an Anilin stets so, dass sie mehr als hinreichend ist, alle Salzsäure zu binden; auch durch einen grossen Ueberschuss an Anilin konnte niemals mehr als ein Drittel der vorhandenen Oxyde gefällt werden. Die ganze Einwirkung des Anilins ist die, dass zwischen dem Hydroxyd und salzsaurem Anilin einerseits und Anilin und Erdchlorid andererseits sich ein Gleichgewichtszustand herstellt; die Menge und Art der ausgeschiedenen Hydroxyde hängt demnach nicht nur von ihrer Basicität, sondern auch von der Menge ab, welche von ihnen ursprünglich vorhanden ist. Da die Reaction des Anilins auf das Zustandekommen des genannten Gleichgewichtszustandes zurückzuführen ist, kann man auch frisch gefällte Hydroxyde von Erden theilweise in salzsaurem Anilin lösen, und darin hat man ein in mancher Hinsicht der auf der Anwendung freien Anilins beruhenden Methode vorzuziehendes Verfahren zur Trennung der seltenen Erden. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man in der Erdchloridlösung freie Salzsäure belässt und nun etwa die gleiche Gewichtsmenge an Anilin zur Lösung hinzusetzt, als in dieser sich Gramme der Erden befinden; hat sich das Anilin gelöst, so kann man durch entsprechenden Ammoniakzusatz die gewünschte Menge an Erdhydroxyden ausfällen; nach 1½ stündigem Erhitzen des Ganzen auf 80° filtrirt man die erhaltene Fraction ab. Durch Hinzufügen von Ammoniak fällt man zunächst die am schwächsten basischen Oxyde aus; setzt man nun zum Filtrat verhältnissmässig viel Ammoniak hinzu, so enthält der kleinere in Lösung noch verbleibende Antheil der Erden die am stärksten basischen Bestandtheile des ursprünglichen Gemisches. Eine nach diesem Verfahren durchgeführte Fractionirung hat sich den bisher zur Trennung und Isolirung der seltenen Erden angewandten Methoden überlegen gezeigt.

Foerster.

Ueber die Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse, von W. Hempel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 193—194). Das seit einiger Zeit in grosser Reinheit in den Handel kommende Natrium-superoxyd ist in der Analyse vielfach zumal in der Glühhitze sehr vortheilhaft anwendbar. Es oxydirt Chrom- und Manganoxyd oder Wolfram fast augenblicklich zu den betreffenden Säuren, gestattet, Titaneisen rasch aufzuschliessen, und ermöglicht, mit der Hälfte seines Gewichtes an Soda gemengt, in wenigen Minuten die Oxydation schwefelhaltiger Mineralien.

Foerster.

Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. F. Rüdorff, quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse betreffend, von A. Classen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 211—219). Ohne im Einzelnen die Rüdorff'schen Vorschriften zur Elektrolyse (*diese Berichte* 25, Ref. 595), näher zu besprechen, beschränkt sich Verf. darauf, zu betonen, dass es bei Ausführung elektrolytischer Operationen unerlässlich sei, dass man sich genau über Stärke, Spannung und Dichte des anzuwendenden Stromes vergewissert. Auch ist die Anwendung von Akkumulatoren derjenigen der Meidinger'schen Elemente nach den Erfahrungen des Verf. vorzuziehen. Antwort auf Hrn. Classen's Bemerkungen von Rüdorff (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 370).

Foerster.

Ueber einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 220—224). Der im Original in zwei Abbildungen vorgeführte Glühofen ist nach Art des Glaser'schen Verbrennungsofens gebaut und gestattet, in sehr kurzer Zeit Porcellanrohre auf Weissgluth zu erhitzen. Dabei ist die Temperatur in der verschiedensten und feinsten Weise regulirbar. In Bezug auf Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Foerster.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf colorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zweck, von F. Gerhard (*Arch. d. Pharm.* 230, 705—710). Inbetreff der Einzelheiten der empfohlenen Methode sei auf das Original verwiesen.

Freund.