

staltet ist), vollkommen genügt, um sogar zwischen gekreuzten Nicols die Expositionsdauer für die einzelne Aufnahme auf etwa $\frac{1}{100}$ Sekunde

und Zoologie zahlreiche Anwendungen finden; hatte doch bereits Pfeffer es für notwendig erachtet, das Wachstum der Pflanzen kinemato-

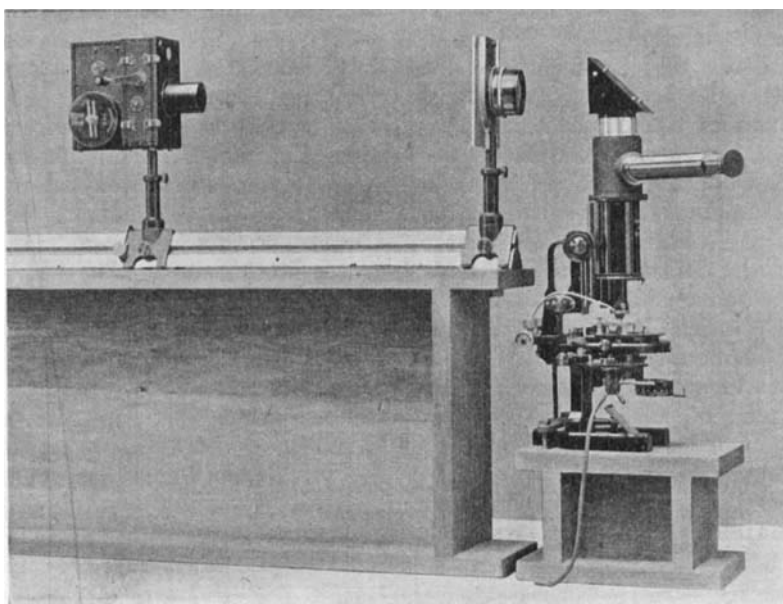


Fig. 269.

abzukürzen; es war daher nur ausnahmsweise bei besonders starken Vergrößerungen nötig, den Kinematographen langsamer zu drehen als bei gewöhnlichen Aufnahmen.

Für die kinematographische Mikrophotographie dürften sich in den Gebieten der Botanik

graphisch wiederzugeben und durch Serienaufnahmen, welche bei dem damaligen Stande der Photographie äusserst mühsam waren, selbst dieses Problem in Angriff genommen.

(Eingegangen: 27. Mai.)

NOTIZ ZUR BESTIMMUNG DES ANTIMONS DURCH ELEKTROANALYSE SEINER SULFOSALZLÖSUNGEN.

Von Henry J. S. Sand



Im Hinblick auf die soeben erschienene Arbeit von Foerster und Wolf¹⁾ über die Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlösungen dürften die folgenden Ergebnisse von Interesse sein, welche die Resultate der genannten sowie diejenigen von Dormaar²⁾ durchaus bestätigen.

Es handelte sich um die Schnellbestimmung des Antimons mit den von mir kürzlich³⁾ angegebenen Apparaten, und zwar wurden die Elektrolysen bei begrenztem Kathodenpotential und hoher Temperatur durchgeführt, d. h. unter Bedingungen, die vermutlich das Mitfällen von Verunreinigungen möglichst vermeiden würden.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete wie bei den Untersuchungen der genannten Forscher das metallische Antimon (Kahlbaum). Dasselbe wurde für jede Bestimmung in zerkleinerter Form in einem Probierröhr von etwa $2\frac{1}{2}$ cm Weite ausgewogen und dann mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Darauf wurde das Röhr in stark schräger Stellung vorsichtig erwärmt, bis alles Metall in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig unter Kühlung mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und Natriumsulfid zum Lösen des Niederschlages hinzugefügt. Die Lösung wurde sodann ohne Verlust in ein Becherglas übergeführt und der Elektrolyse unterworfen.

In Nr. 1 und 2 der folgenden Tabelle wurde die Fig. 1 auf S. 376 l. c. beschriebene Anode mit starker Rühr- und Oxydationsfähigkeit, in Nr. 3 und 4 eine Anode mit viel geringerer

1) Z. f. Elektroch. **13**, 205 (1907).

2) Z. f. anorgan. Chem. **53**, 349 (1907).

3) Journ. Chem. Soc. **91**, 374 (1907).

Nr.	Angewandt g	Gefunden g	Fehler in %	Stromstärke in Amp.	Kathoden- potential	Dauer in Minuten	Temperatur in Grad
1	0,2510	0,2542	1,3	5—0,3	1,55—1,65	10	100—80
2	0,3220	0,3270	1,3	5—0,3	1,55—1,65	12	100—80
3	0,3157	0,3219	1,9	4—0,3	1,55—1,65	17	90
4	0,2847	0,2897	1,8	5—0,2	1,55—1,65	14	90
5	0,3264	0,3278	0,4	3,5—0,2	1,55—1,65	15	90

Rührfähigkeit angewandt. Letztere bestand aus einem Glasrohr mit Kugelerweiterung zum Zerstören der Gasblasen und umwickelter Platinspirale und kann als aus der Fig. 3 auf S. 377 l. c. beschriebenen, durch Weglassen der Rührflügel hervorgegangen, gedacht werden. In Nr. 5 schliesslich war eine Anordnung getroffen, bei der der Anoden- vom Kathodenraum durch eine Pergamenthülse getrennt war. Bei jeder Bestimmung wurde die Kathode durch successives Eintauchen in drei mit Wasser gefüllte Bechergläser gewaschen und dann durch Alkohol und Aether getrocknet. Die vollständige Fällung des Antimons wurde durch Ansäuern des Elektrolyten bestätigt. In Nr. 5 wurde eine Spur Antimon im Anodenraum (Volumen etwa 10 ccm) gefunden. Die angewandten Mengen der Reagenzien waren:

Schwefelsäure 4 ccm, Aetznatron (durch Alkohol gereinigt) 10 g, Natriumsulfid 12 g, Cyankalium $2\frac{1}{2}$ g. Die Reinheit derselben wurde durch einen Kontrollversuch bestätigt. Die in der Tabelle unter der Ueberschrift Kathodenpotential angegebenen Zahlen bedeuten den Unterschied in Volt zwischen dem Potential der Mercurosulfaat- $2 \times n$ -Elektrode und der Kathode.

In sämtlichen Bestimmungen wurden also zu hohe Resultate erhalten, während ja alle durch Auswaschen, unvollständige Fällung, etwaige Verunreinigungen des Ausgangsmaterials u. s. w. hervorgerufenen Fehlerursachen ein zu niedriges Resultat hätten herbeiführen müssen.

University College, Nottingham, den 25. Mai 1907.

(Eingegangen: 27. Mai.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

LEITFÄHIGKEIT.

Ueber die Beziehung zwischen Konzentration und elektrolytischer Leitfähigkeit in konzentrierten wässrigen Lösungen. Von Professor John Gibson (Trans. Roy. Soc. Edinb. 45, I, Nr. 9, 241—259 [1906]). Bei der üblichen Konzentrationsrechnung, die den gelösten Stoff pro Volum Lösung angibt, zeigt die Leitfähigkeit eine recht komplizierte Beziehung zur Konzentration in konzentrierteren Lösungen. Dem Verfasser ist es gelungen, eine wesentlich einfachere Funktion hierfür aufzufinden, indem er die Konzentration γ in g-Aequivalenten pro Gramm Lösung, statt in η pro Kubikcentimeter zählt. Er findet dann für die Molekularleitfähigkeit, gerechnet in den eben definierten Masseneinheiten, die einfache lineare Beziehung

$$\Lambda_M = a + b\gamma, \text{ also } \kappa = a\gamma + b\gamma^2$$

in weitem Umfange gültig, indem er die entsprechenden Zahlenangaben aus Kohlrausch-Holborn für 49 Elektrolyte umrechnet und in Tabellen und Kurven übersichtlich zusammenstellt.

In den meisten Fällen zeigt sich die lineare Funktion mit sehr grosser Annäherung zutreffend. Deutliche Ausnahmen bilden nur $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ ¹⁾, ferner die Alkalisulfide, Hydroxyde und

(oberhalb 45 % und unterhalb 10 %) H_2SO_4 . Allgemein darf die Formel als eine ausgezeichnet geeignete Interpolation für die mittleren Konzentrationen aller Stoffe gelten. Von den individuellen Konstanten a und b jedes Stoffes repräsentiert die erstere im wesentlichen die Aequivalentleitfähigkeit in ziemlicher Verdünnung, d. h. in roher Annäherung die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die letztere den Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration; b ist demnach in den meisten Fällen negativ. Bemerkenswert ist, dass die Maximal-Leitfähigkeit der starken Säuren und Basen in allen bekannten Fällen innerhalb des Gültigkeitsbereiches dieser Formel liegt. Sie erlaubt daher, in einfacher Weise die Konzentration des Leitfähigkeitsmaximums zu berechnen, die sich danach zu $\kappa_{max} = -a/2b$ ergibt. Die so gefundenen Werte stimmen mit den von Kohlrausch beobachteten bestens überein.

Wie die Beschränkung der Gültigkeit dieser Formel sowohl nach hohen, wie nach tiefen Konzentrationen beweist, haben wir es hier vermutlich nur mit einer empirischen Beziehung zu tun. Für die praktische Anwendung bei konzentrierten Lösungen ist der Besitz einer solchen,

1) Nicht aber $Cd(NO_3)_2$ und CdJ_2 ; daraus kann man vielleicht schliessen, dass die Formel sowohl für

normale wie stark selbstkomplexe Ionisierung passt, nicht aber für „halbkomplexe“ Salze. R. A.