

ALEXANDER CLASSEN  
QUANTITATIVE ANALYSE  
DURCH ELEKTROLYSE

SECHSTE AUFLAGE

# QUANTITATIVE ANALYSE DURCH ELEKTROLYSE

VON

**ALEXANDER CLASSEN**

LEITER DER LABORATORIEN FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND  
ELEKTROCHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZU AACHEN

SECHSTE NEU BEARBEITETE  
UND ERWEITERTE AUFLAGE

MIT 52 TEXTABBILDUNGEN  
UND 2 TAFELN



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN HEIDELBERG GMBH

1920

Alle Rechte,  
insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten

Copyright 1920 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1920  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1920

ISBN 978-3-662-42099-7      ISBN 978-3-662-42366-0 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-42366-0

DEM ANDENKEN VON  
**HANS LANDOLT**  
GEWIDMET

Inhalt.

IX

	Seite
Trennung des Quecksilbers von Mangan . . . . .	260
Trennung des Quecksilbers von Selen . . . . .	260
Trennung des Quecksilbers von Tellur . . . . .	260
Trennung des Quecksilbers von Zink . . . . .	261
Schnelltrennung des Quecksilbers von Wismut . . . . .	261
Antimon . . . . .	261
Trennung des Antimons von Zinn . . . . .	261
Bestimmung des Zinns nach der Abscheidung des Antimons . . . . .	263
Schnelltrennung des Antimons von Zinn unter Kontrolle des Kalhodenpotentials . . . . .	264
Trennung des Antimons von Arsen . . . . .	265
Trennung von Antimon, Zinn und Arsen . . . . .	266
Trennung des Antimons von Wismut . . . . .	267
Zinn . . . . .	268
Trennung des Zinns von Wolfram . . . . .	268
Gold . . . . .	269
Trennung des Goldes von Platin . . . . .	269
Schnelltrennung des Goldes von Platin . . . . .	269
Trennung des Goldes von Palladium . . . . .	269
Schnelltrennung des Goldes von Palladium . . . . .	270
Platin . . . . .	270
Trennung des Platins von Iridium . . . . .	270
Molybdän . . . . .	270
Trennung des Molybdäns von Vanadin . . . . .	270
Trennung des Molybdäns von Wolfram . . . . .	271
Uran . . . . .	272
Trennung des Urans von Molybdän . . . . .	272
Eisen . . . . .	274
Trennung des Eisens von Kobalt und von Nickel . . . . .	274
Trennung des Eisens von Zink . . . . .	275
Trennung des Eisens von Mangan . . . . .	276
Gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Mangansuperoxyd . . . . .	278
Trennung des Eisens von Aluminium . . . . .	278
Schnelltrennung des Eisens von Aluminium . . . . .	279
Trennung des Eisens von Uran . . . . .	280
Trennung des Eisens von Chrom . . . . .	280
Schnelltrennung des Eisens von Chrom . . . . .	281
Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom . . . . .	281
Trennung von Eisen, Chrom und Uran . . . . .	282
Trennung des Eisens von Beryllium . . . . .	282
Trennung von Eisen, Beryllium und Aluminium . . . . .	283
Trennung des Eisens von Aluminium, Uran und seltenen Erden mit Hilfe einer Quecksilberkathode und rotierenden Anode (Schnelltrennung) . . . . .	283
Trennung des Eisens von Vanadin . . . . .	284
Trennung des Eisens von Blei . . . . .	285
Kobalt . . . . .	285
Trennung des Kobalts von Zink . . . . .	285
Trennung des Kobalts von Aluminium, Chrom, Uran . . . . .	286
Trennung des Kobalts von Nickel . . . . .	286
Nickel . . . . .	289
Trennung des Nickels von Blei . . . . .	289
Trennung des Nickels von Zink . . . . .	289
Schnelltrennung des Nickels von Zink . . . . .	292

# Inhalt.

	Seite
<b>Einleitung</b> . . . . .	1
Wanderung der Ionen . . . . .	13
Widerstand . . . . .	16
Elektromotorische Kraft oder Spannung . . . . .	22
Ausführung der Elektroanalyse . . . . .	43
Einwirkung des Stromes auf die Elektrolyte . . . . .	43
Einfache Elektrolyte . . . . .	44
Komplexe Elektrolyte . . . . .	47
Form des Niederschlags und Dauer der Fällung . . . . .	51
Elektrodenformen . . . . .	53
Ersatz von Platinelektroden durch andere Metalle . . . . .	60
Elektroanalyse mit bewegtem Elektrolyten (Schnellelektroanalyse) . . . . .	64
Schnellelektroanalyse mittels magnetischer Rührung . . . . .	78
Elektrolytische Bestimmung eines Metalls und Trennungen . . . . .	84
Über die Abscheidung der Metalle in einfachen und in komplexen Elektrolyten . . . . .	87
Einfluß der Temperatur auf die Trennungen von Metallen in komplexen Elektrolyten . . . . .	98
Geschichtliches . . . . .	103
<b>Elektroanalytische Bestimmungen</b> . . . . .	109
<b>Kupfer</b> . . . . .	109
Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	109
Schnellfällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	113
Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung . . . . .	114
Schnellfällung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung . . . . .	118
Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung . . . . .	118
<b>Blei</b> . . . . .	120
Abscheidung des Bleisuperoxyds aus salpetersaurer Lösung . . . . .	120
Schnellfällung des Bleisuperoxyds aus salpetersaurer Lösung . . . . .	123
<b>Cadmium</b> . . . . .	124
Abscheidung des Cadmiums aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	124
Abscheidung des Cadmiums aus cyankalischer Lösung . . . . .	126
Schnellfällung des Cadmiums aus cyankalischer Lösung . . . . .	127
Abscheidung des Cadmiums aus Oxalatlösung . . . . .	128
<b>Wismut</b> . . . . .	130
Abscheidung des Wismuts aus salpetersaurer Lösung . . . . .	130
Abscheidung des Wismuts unter Kontrolle des Kathodenpotentials . . . . .	132
<b>Silber</b> . . . . .	133
Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung . . . . .	139

	Seite
Abscheidung des Silbers aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	140
Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung . . . . .	141
<b>Quecksilber</b> . . . . .	142
Abscheidung des Quecksilbers aus salpetersaurer Lösung . . . . .	142
Schnellfällung des Quecksilbers aus salpetersaurer Lösung . . . . .	143
Abscheidung des Quecksilbers aus cyankalischer Lösung . . . . .	143
<b>Antimon</b> . . . . .	144
Ausführung der Antimonabscheidung in Schwefelnatriumlösung . . . . .	149
<b>Zinn</b> . . . . .	151
Abscheidung des Zinns aus der Oxalatlösung . . . . .	151
Schnellfällung des Zinns aus Schwefelammoniumlösung . . . . .	153
<b>Arsen</b> . . . . .	155
<b>Gold</b> . . . . .	155
Abscheidung des Goldes aus cyankalischer Lösung . . . . .	155
Schnellfällung des Goldes aus cyankalischer Lösung . . . . .	156
Abscheidung des Goldes aus Schwefelnatriumlösung . . . . .	157
Abscheidung des Goldes aus Ammoniumsulfocyanidlösung . . . . .	157
<b>Platin</b> . . . . .	158
Abscheidung des Platins aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	158
Schnellfällung des Platins aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	160
<b>Palladium</b> . . . . .	160
<b>Rhodium</b> . . . . .	162
Schnellfällung des Rhodiums in schwefelsaurer Lösung . . . . .	162
<b>Molybdän</b> . . . . .	162
Abscheidung des Molybdänesquioxides aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	162
Schnellfällung des Molybdänesquioxides aus schwefelsaurer Lösung . . . . .	165
<b>Vanadin</b> . . . . .	166
<b>Eisen</b> . . . . .	166
Ausführung der Eisenbestimmung aus Oxalatlösung . . . . .	169
Schnellfällung des Eisens aus Oxalatlösung . . . . .	170
<b>Zink</b> . . . . .	171
Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung . . . . .	171
Schnellfällung des Zinks aus alkalischer Lösung . . . . .	173
Schnellfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung . . . . .	173
Abscheidung des Zinks aus saurer Lösung . . . . .	174
Abscheidung des Zinks aus essigsaurer Lösung . . . . .	174
Schnellfällung des Zinks aus essigsaurer Lösung . . . . .	175
Abscheidung des Zinks aus oxalsaurer oder weinsaurer Lösung . . . . .	178
<b>Nickel</b> . . . . .	179
Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung . . . . .	179
Schnellfällung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung . . . . .	183
Abscheidung des Nickels aus der Oxalatlösung . . . . .	184
Schnellfällung des Nickels aus Oxalatlösung . . . . .	187
<b>Kobalt</b> . . . . .	188
Schnellfällung des Kobalts unter Kontrolle des Kathodenpotentials . . . . .	189
<b>Mangan</b> . . . . .	189
Abscheidung des Mangansuperoxyds aus Acetatlösung . . . . .	190
Schnellfällung des Mangansuperoxyds aus Acetatlösung . . . . .	193
Abscheidung des Mangansuperoxyds aus Ameisensäurer Lösung . . . . .	193
<b>Uran</b> . . . . .	194
Abscheidung des Urans aus saurer Lösung . . . . .	194
Schnellfällung des Urans aus saurer und alkalischer Lösung . . . . .	195

<b>Inhalt.</b>	<b>VII</b>
	<b>Seite</b>
Thallium . . . . .	197
Abscheidung des Thalliums als Oxyd . . . . .	197
Indium . . . . .	199
Schnellfällung aus Ameisensäurer Lösung . . . . .	199
Chrom . . . . .	200
Oxydation der Chromsalze zu Chromat . . . . .	200
Schnelloxydation der Chromsalze zu Chromat . . . . .	200
Abscheidung des Chroms als Chromamalgam . . . . .	200
Aluminium . . . . .	202
Barium, Strontium, Calcium . . . . .	202
Halogene . . . . .	203
Bestimmung der Halogene . . . . .	203
Trennung der Halogene . . . . .	204
Ausführung der Trennung des Jods von Brom und Chlor . . . . .	206
Ausführung der Trennung des Broms von Chlor . . . . .	206
Elektrolytische Bestimmung von Halogenen und anderen Anionen nebst maßanalytischer Bestimmung der zugehörigen Kationen . . . . .	208
Ausführung der Bestimmungen . . . . .	211
Trennung der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Magnesium und von Schwermetallen . . . . .	213
Kalium, Ammonium (Stickstoff) . . . . .	216
Tellur . . . . .	216
Schnellfällung des Tellurs . . . . .	217
Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten . . . . .	217
<b>Trennungen der Metalle . . . . .</b>	<b>220</b>
Kupfer . . . . .	220
Trennung des Kupfers von Silber . . . . .	220
In salpetersaurer Lösung . . . . .	220
In schwefelsaurer Lösung . . . . .	220
In cyankalischer Lösung . . . . .	221
Schnelltrennung des Kupfers von Silber . . . . .	223
Trennung des Kupfers von Cadmium . . . . .	224
Abscheidung des Kupfers in salpetersaurer Lösung . . . . .	224
Abscheidung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung . . . . .	224
Abscheidung des Cadmiums in cyankalischer Lösung . . . . .	225
Schnelltrennung des Kupfers von Cadmium . . . . .	226
Trennung des Kupfers von Quecksilber . . . . .	226
Schnelltrennung des Kupfers von Quecksilber . . . . .	227
Trennung des Kupfers von Blei . . . . .	227
Schnelltrennung des Kupfers von Blei . . . . .	229
Trennung des Kupfers von Arsen . . . . .	229
Schnelltrennung des Kupfers von Arsen . . . . .	231
Trennung des Kupfers von Aluminium, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium und den Alkalimetallen . . . . .	232
Schnelltrennung des Kupfers von den vorhin genannten Metallen . . . . .	233
Trennung des Kupfers von Wismut . . . . .	233
Trennung des Kupfers von Chrom . . . . .	234
Trennung des Kupfers von Antimon . . . . .	234
Trennung des Kupfers von Zinn . . . . .	235
Trennung des Kupfers von Eisen . . . . .	237
Schnelltrennung des Kupfers von Eisen . . . . .	238
Trennung des Kupfers von Mangan . . . . .	239

	Seite
Trennung des Kupfers von Magnesium . . . . .	239
Trennung des Kupfers von Kobalt und von Nickel . . . . .	239
Schnelltrennung des Kupfers von Nickel . . . . .	240
Trennung des Kupfers von Molybdän und von Wolfram . . . . .	241
Trennung des Kupfers von Palladium und von Platin . . . . .	241
Schnelltrennung des Kupfers von Platin . . . . .	241
Trennung des Kupfers von Selen . . . . .	241
Trennung des Kupfers von Tellur . . . . .	242
Trennung des Kupfers von Wolfram . . . . .	242
Trennung des Kupfers von Uran . . . . .	242
Schnelltrennung des Kupfers von Uran . . . . .	242
Trennung des Kupfers von Zink . . . . .	243
Schnelltrennung des Kupfers von Zink . . . . .	243
Trennung des Kupfers von Zinnsäure . . . . .	243
Cadmium . . . . .	244
Trennung des Cadmiums von Aluminium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und den Alkalimetallen . . . . .	244
Schnelltrennung des Cadmiums von Aluminium . . . . .	244
Trennung des Cadmiums von Antimon . . . . .	245
Trennung des Cadmiums von Arsen . . . . .	245
Trennung des Cadmiums von Wismut . . . . .	245
Trennung des Cadmiums von Kobalt . . . . .	246
Trennung des Cadmiums von Eisen . . . . .	246
Schnelltrennung des Cadmiums von Eisen . . . . .	247
Trennung des Cadmiums von Blei . . . . .	247
Trennung des Cadmiums von Mangan . . . . .	247
Trennung des Cadmiums von Quecksilber . . . . .	247
Trennung des Cadmiums von Nickel . . . . .	248
Trennung des Cadmiums von Silber . . . . .	249
Trennung des Cadmiums von Zink . . . . .	249
Blei . . . . .	251
Trennung des Bleis von anderen Metallen . . . . .	251
Trennung des Bleis von Antimon . . . . .	252
Silber . . . . .	252
Trennung des Silbers von Aluminium . . . . .	252
Schnelltrennung des Silbers von Aluminium . . . . .	253
Trennung des Silbers von Antimon . . . . .	253
Abscheidung des Silbers in salpeter-weinsaurer Lösung . . . . .	253
Abscheidung des Silbers in cyankalischer Lösung . . . . .	254
Trennung des Silbers von Arsen . . . . .	255
Trennung des Silbers von Blei . . . . .	255
Schnelltrennung des Silbers von Blei . . . . .	256
Trennung des Silbers von Wismut . . . . .	257
Schnelltrennung des Silbers von Wismut . . . . .	257
Trennung des Silbers von Platin . . . . .	257
Trennung des Silbers von Selen . . . . .	257
Trennung des Silbers von Zink . . . . .	258
Schnelltrennung des Silbers von Zink . . . . .	259
Quecksilber . . . . .	259
Trennung des Quecksilbers von Aluminium . . . . .	259
Trennung des Quecksilbers von Antimon, Arsen, Zinn . . . . .	259
Trennung des Quecksilbers von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und den Alkalimetallen . . . . .	259
Trennung des Quecksilbers von Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen . . . . .	259

	Seite
Abscheidung des Zinks neben Nickel in alkalischer Tartratlösung	293
Trennung des Nickels von Chrom . . . . .	293
Schnelltrennung des Nickels von Chrom . . . . .	293
Trennung des Nickels von Aluminium und Uran . . . . .	293
Zink . . . . .	293
Trennung des Zinks von Mangan . . . . .	293
Trennung des Zinks von Aluminium . . . . .	294
Trennung des Zinks von Arsen . . . . .	295
Trennung des Zinks von Blei . . . . .	296
Trennung des Zinks von Wismut . . . . .	296
<b>Spezieller Teil . . . . .</b>	
<b>Analyse des Handelskupfers . . . . .</b>	<b>297</b>
Methode von A. Hollard und L. Bertiaux . . . . .	297
Einzelheiten der Methode zur Analyse des Handelskupfers . . . . .	299
Bestimmung des Kupfers in stark eisenhaltigen Materialien . . . . .	303
Kupferstein (Bleistein) . . . . .	307
Messing . . . . .	308
Elektrolytische Bestimmung des Zinks im Messing . . . . .	309
Bronzen . . . . .	311
Legierungen von Blei, Zinn, Antimon, Kupfer . . . . .	314
Weißmetall . . . . .	316
Analyse des Handelszinks . . . . .	317
Bestimmung des Zinks in Zinkstaub, Ofenbruch und Zinkerzen . . . . .	319
Zinkblende . . . . .	319
Blei (Weichblei) . . . . .	321
Hartblei . . . . .	323
Werkblei . . . . .	324
Bestimmung von Blei in Bleifarben . . . . .	324
Eisenerze und Eisensorten (Stahl) . . . . .	325
Nickel . . . . .	326
Analyse einer Nickelmünze . . . . .	327
Bestimmung des Nickels in Nickelstahl . . . . .	328
Chromnickelstahl . . . . .	329
Zinn . . . . .	330
Antimon . . . . .	331
Cupromangan . . . . .	332
Mangansilicid . . . . .	333
Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober . . . . .	333
Analyse des Molybdänglanzes . . . . .	334
<b>Tabellen . . . . .</b>	
Spezifische Leitfähigkeit einiger wichtiger Lösungen bei 18° C . . . . .	335
Relative Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung . . . . .	335
Spannungsreihe bzw. Einzelpotentiale in Ionen-normaler Lösung . . . . .	335
Normalelektroden . . . . .	336
Überspannung an Metallen für die gasförmige Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff . . . . .	336
Zersetzungsspannungen in normaler Lösung . . . . .	336

## Einleitung.

Bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse erzeugt man die Körper, welche gewogen werden sollen, durch Fällung mittels eines Zusatzes von chemischen Reagenzien zu den Lösungen; in der Elektroanalyse leitet man behufs Abscheidung des zu wägenden Körpers einen elektrischen Strom durch die Lösung. In der Gewichtsanalyse gibt es für Bestimmung der meisten Metalle und der meisten Säuren verschiedene Verbindungen, in welche das Metall oder die Säure übergeführt werden kann. Die Hauptanforderungen, welche man an die Niederschläge bei der Gewichtsanalyse stellen muß, sind folgende: 1. der Niederschlag darf nur das zu bestimmende Metall oder die Säure in bekannter Verbindung enthalten, d. h. er muß chemisch rein sein, 2. er muß die ganze Menge des Metalls oder die Säure enthalten, die Fällung muß, wie man sagt, quantitativ sein, und 3. muß der Niederschlag sich leicht in eine Form überführen lassen, in welcher er eine bekannte Zusammensetzung hat, aus der sich die Gewichtsmenge des zu bestimmenden Körpers berechnen läßt, und in welcher er während der Wägung unverändert bleibt. Besitzt der Niederschlag außerdem 4. ein hohes Molekulargewicht, eine Eigenschaft, welche für die Wägung von Wert ist, und bedarf er 5. zwischen Fällung und Filtration nur kurzer Zeit zum Absitzen, so sind dieses zwei sehr schätzenswerte Eigenschaften, aber unerläßliche sind es nicht.

Die elektroanalytischen Methoden beschränken sich bis heute in der Hauptsache auf die Bestimmung und Trennung der Metalle, und über die dabei erhaltenen Niederschläge ist folgendes zu bemerken. Der Niederschlag besteht in den weitest aus meisten Fällen aus dem Metall als solchem, d. h. er bildet keine Verbindung des Metalls. Nur wenige Metalle, wie Blei, Mangan, Molybdän, Uran, werden als Sauerstoffverbindungen abgeschieden. Von dem Niederschlage muß, wie bei den gewöhnlichen Methoden, verlangt werden, daß er 1. chemisch rein und 2. quantitativ ausgefällt ist. Was die zur genauen Wägung

erforderliche dritte Eigenschaft anlangt, so sind die metallischen Niederschläge durch Waschen und Trocknen leicht in wägbare Form überzuführen, und auch die oxydischen Niederschläge bieten hierbei keine besonderen Schwierigkeiten, wie sich bei der Beschreibung der betreffenden Methoden ergeben wird. Ein hohes Molekulargewicht kommt der Natur der Sache nach hier gar nicht in Betracht, dagegen sind wir heute in vielen Fällen imstande, über die Zeit, welche eine Fällung in Anspruch nehmen soll, nach Belieben zu verfügen, derart, daß eine Bestimmung sowohl in weniger als einer Stunde ausgeführt werden kann, als man es anderseits auch in der Hand hat, eine Fällung langsam, über Nacht vor sich gehen zu lassen.

Ebenso wie nun bei Ausführung gewichtsanalytischer Methoden eine genaue Kenntnis des Verhaltens der Reagenzien gegenüber den zu untersuchenden Lösungen Vorbedingung für ein erfolgreiches Arbeiten ist, wie man sich ferner davon zu überzeugen hat, daß die Reagenzien in genügender Reinheit und genügender Menge zugesetzt worden sind, so muß man auch bei der Elektroanalyse genaue Kenntnis davon haben, wie der elektrische Strom den Lösungen gegenüber sich in qualitativer Hinsicht verhält, welche Rolle die verschiedenen Stromgrößen spielen und wie man die in der Regel bei jeder Operation genau vorgeschriebenen Strombedingungen verwirklichen kann.

Wir haben daher vor allem, gestützt auf die Kenntnis der Elektrizitätslehre, zu untersuchen, was vorgeht, wenn ein elektrischer Strom durch eine beliebige Lösung geleitet wird.

Verbindet man die vom positiven und vom negativen Pol einer Stromquelle abgezweigten Drähte je mit einem Stück Platinblech und hängt die beiden Bleche in geringem Abstand voneinander in eine Lösung von Zucker oder in Chloroform, so wird ein zwischen einem der Pole und seinem Leitungsdraht eingeschaltetes Galvanoskop (oder ein Amperemeter) einen nur sehr schwachen Strom anzeigen. Die genannten Flüssigkeiten leiten also den Strom schlecht.

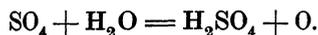
Hängt man dagegen die Platinbleche, Elektroden genannt, in verdünnte Schwefelsäure oder in verdünnte Natronlauge oder in eine Lösung von Chlornatrium, so zeigt das Instrument Strom an. Die Lösungen dieser Substanzen leiten den Strom. Auf Grund ihres Verhaltens gegen den Strom kann man nun sämtliche lösliche Körper — nur mit diesen haben wir uns zu beschäftigen — einteilen in solche, welche den Strom gut leiten, und solche, welche den Strom schlecht leiten. Diejenigen Stoffe, welche in ihrer wässrigen Lösung den Strom leiten, werden

Elektrolyte genannt; zu denselben gehören die meisten Säuren, Basen und alle Salze, unorganische sowohl wie organische, und nur mit diesen hat es die Elektroanalyse zu tun.

Die nächste Frage ist die: welche Veränderungen gehen vor in der Lösung eines Elektrolyten, welche von einem Strom durchflossen wird?

Läßt man einen genügend starken Strom zwischen Platin-elektroden auf verdünnte Schwefelsäure oder auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd einwirken, so beobachtet man am positiven Pol (Anode genannt) das Auftreten von Sauerstoffgas, am negativen Pol (Kathode genannt) das Auftreten von Wasserstoffgas. Bei der Elektrolyse<sup>1)</sup> einer Lösung von Kaliumsulfat wird ebenfalls Sauerstoff an der Anode, Wasserstoff an der Kathode entwickelt. Außerdem aber zeigt blaues Lackmuspapier in der Nähe der Anode die Gegenwart von Säure an, in der Nähe der Kathode nimmt die Flüssigkeit alkalische Reaktion an, wovon man sich durch Eintauchen von rotem Lackmuspapier überzeugen kann, während die Lösung ursprünglich neutral reagierte. In diesen Fällen sowie bei der Elektrolyse aller übrigen Elektrolyte, nimmt man eine Zersetzung des Elektrolyten unter der Einwirkung des Stromes wahr.

Lange Zeit hindurch hatte man, was auch am nächsten liegt, angenommen, der Strom bewirke die Zersetzung des Elektrolyten in der Art, daß z. B. die Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch den Strom in die Bestandteile  $2\text{H}$  und  $\text{SO}_4$  zerlegt wird, daß der Wasserstoff an der Kathode frei wird, während der Säurerest  $\text{SO}_4$ , der als solcher nicht bestehen kann, sich an der Anode mit Wasser umsetzt in der Weise, daß sich wieder Schwefelsäure bildet und der Sauerstoff sich an der Anode entwickelt:



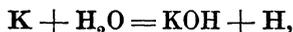
Der Sauerstoff ist demnach nicht das Produkt der direkten Einwirkung des Stromes auf die Säure, sondern er verdankt seine Entstehung der Einwirkung der nicht im freien Zustande existenzfähigen Gruppe  $\text{SO}_4$  auf das Wasser, er bildet somit ein sekundäres Produkt der Stromwirkung.

Dieselbe Anschauung auf die Zerlegung des Kaliumsulfats

---

<sup>1)</sup> Elektrolyse nennt man allgemein die Zersetzung der Elektrolyte unter dem Einfluß des Stromes, sei es, daß die Substanz sich in Lösung, sei es, daß sie sich in geschmolzenem Zustande befindet. Die Zersetzung der Elektrolyte in Lösung zum Zweck der Analyse wird Elektroanalyse genannt.

durch den Strom angewandt, führte zu dem Schluß: als primäre Produkte der Einwirkung des Stromes auf das Salz bildet sich  $2\text{K}$  und  $\text{SO}_4$ ; das Kalium, welches in Berührung mit Wasser nicht als solches bestehen kann, zerlegt im Entstehungszustand das Wasser:



so daß also an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff erscheinen; die  $\text{SO}_4$ -Gruppe setzt sich, wie vorhin schon ausgeführt, mit Wasser in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um unter Entwicklung von Sauerstoffgas.

Diese Überlegung ist nach den Anschauungen, welche wir heute über die Natur der wässerigen Lösungen haben, nicht mehr haltbar.

Nach der von Arrhenius (1887) aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation nehmen wir an: in der wässerigen Lösung der Elektrolyte befinden sich die Bestandteile des Elektrolyten, die man sich früher durch Einwirkung des Stromes entstanden gedacht hatte, schon als solche, und die Wirkung des Stromes besteht nur darin, daß der Strom diese Bestandteile zu den Elektroden überführt; die sekundären Reaktionen, von denen vorhin die Rede war, bleiben dabei bestehen.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Begründung der neuen Theorie einzugehen; dieselbe gehört in die theoretische Chemie, und es soll hier nur so weit auf die Theorie eingegangen werden, als zum Verständnis des Nachfolgenden unbedingt erforderlich ist,

Faraday, von welchem auch die Bezeichnung der positiven Elektrode als Anode und der negativen Elektrode als Kathode herrührt, hatte, auf Grund der Tatsache, daß die Bestandteile des Elektrolyten nach den entgegengesetzten Elektroden hin wandern, diese Bestandteile Ionen genannt, und zwar nannte er denjenigen Bestandteil, welcher zur Anode (+ Pol) wandert, das Anion, und denjenigen, welcher zur Kathode (— Pol) wandert, das Kation. Das zum positiven Pol wandernde Anion ist daher als der elektronegative, das zum negativen Pol wandernde Kation als der elektropositive Bestandteil des Elektrolyten zu betrachten. Das Neue an der von Arrhenius aufgestellten Theorie besteht aber, wie schon erwähnt, in der Annahme, daß diese Ionen schon in der wässerigen Lösung vorhanden sind, ehe noch der Strom seine Wirkung auf die Lösung ausübt. In einer wässerigen Lösung

von Chlornatrium z. B. nimmt man die Anwesenheit der Ionen Chlor und Natrium an. Um diese Hypothese mit der Tatsache, daß z. B. freies Natrium in Berührung mit Wasser nicht bestehen kann, in Einklang zu bringen, ferner, um die Tatsache zu erklären, daß die Ionen von den elektrisch geladenen Elektroden angezogen werden, muß man den Ionen Eigenschaften zuschreiben, durch die sie sich von den elementaren Atomen unterscheiden. Man nimmt an, daß die Ionen mit Elektrizität geladene Atome bzw. Atomgruppen sind, und zwar besitzt beispielsweise das in der Chlornatriumlösung enthaltene Natriumion eine Ladung positiver Elektrizität, das Chlorion eine gleich große Ladung negativer Elektrizität, und man bringt den Ionenzustand in der Bezeichnung dadurch zum Ausdruck, daß man dem Symbol der positiv geladenen Ionen (Kationen) einen Punkt, dem der negativ geladenen (Anionen) einen Strich beifügt, und schreibt  $\text{Na}'$  und  $\text{Cl}'$ . Die beiden entgegengesetzten Ladungen müssen gleich groß sein, denn die Lösung zeigt keine elektrischen Eigenschaften, sondern ist elektrisch neutral.

Durch die Annahme der mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladenen Ionen wird es nun verständlich, warum die Ionen unter dem Einfluß des Stromes nach den Elektroden wandern: die Elektrizitätsquelle ladet die positive Elektrode (Anode) mit positiver Elektrizität, und diese Anode zieht daher die negativ geladenen Ionen (Anionen) an und stößt die positiv geladenen Kationen ab; letztere wandern zur negativ geladenen Kathode, von der sie angezogen werden, während die Kathode die negativ geladenen Anionen in der Richtung nach der Anode abstößt.

An den Elektroden findet alsdann ein Ausgleich statt auf der einen Seite zwischen der positiven Ladung der Anode und der negativen Ladung des Anions, und auf der gegenüberliegenden Seite, zwischen der negativen Ladung der Kathode und der positiven Ladung des Kations; die Ionen nehmen den elektrisch neutralen Zustand an und gehen, wie z. B.  $\text{Na}'$  in das Element Na über, das im Entstehungszustande mit dem Wasser sich in Natriumhydroxyd umsetzt unter Freiwerden von elementarem Wasserstoff. Das Chlorion,  $\text{Cl}'$ , geht bei der Neutralisierung seiner Ladung in das elementare Chlor über, das, da es nicht erheblich auf das Wasser einwirkt, sich zu  $\text{Cl}_2$  polymerisiert und als solches frei wird.

Nimmt man die Existenz von Ionen in den wässerigen Lösungen der Elektrolyte, d. h. der Lösungen, die den Strom leiten, an, so ergibt sich weiter, daß die nicht leitenden Flüssigkeiten keine Ionen enthalten, sie sind nicht dissoziiert, und im

Chloroform  $\text{CHCl}_3$ , befindet sich somit das Chlor nicht im Ionenzustande; der Komplex  $\text{CHCl}_3$  bildet ein ungeteiltes Molekül.

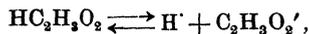
Die Dissoziationstheorie lehrt aber ferner, daß auch Lösungen der Elektrolyte, in den gewöhnlich vorkommenden Konzentrationen, die Substanz nicht im vollständig dissoziierten Zustande enthalten, daß also z. B. neben den Ionen  $\text{Na}$  und  $\text{Cl}'$  auch noch ein Teil nicht dissoziiertes  $\text{NaCl}$  vorhanden ist. Die Dissoziation wird jedoch um so vollständiger, d. h. der nicht dissoziierte Anteil der gelösten Substanz wird um so kleiner, je größer die Verdünnung der Lösung ist.

Da es nun der Theorie gemäß nur die Ionen sind, die den Strom leiten, mit anderen Worten, da nur die Ionen an den Elektroden im elementaren Zustande abgeschieden werden, so könnte man den Einwand machen, daß in einer Lösung von Kupfersulfat, in der z. B.  $\frac{1}{3}$  des Salzes in  $\text{Cu}''$ - und  $\text{SO}_4''$ -Ionen gespalten,  $\frac{2}{3}$  aber als unzersetztes Salz vorhanden sind, die Elektrolyse zum Stillstand kommen müsse, weil, nachdem der dritte Teil des Kupfers ausgeschieden worden ist, keine Kupferionen mehr vorhanden seien.

Das Experiment zeigt jedoch, daß alles Kupfer zur Ausscheidung gebracht wird, und das Massenwirkungsgesetz gibt hierüber Aufschluß. Dieses Gesetz, auf gelöste Elektrolyte angewendet, lehrt, daß für jede Verbindung eine bestimmte Beziehung zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil der Verbindung besteht und daß diese Beziehung unabhängig von der Verdünnung ist. Der mathematische Ausdruck für dieses Gesetz lautet: Das Produkt der Ionenkonzentrationen, dividiert durch die Konzentration des nicht dissoziierten Bestandteils, ist konstant, wie auch immer die Gesamtkonzentration der Lösung sich ändern mag.

Unter Konzentration versteht man die Anzahl von Mol<sup>1)</sup> in einem Liter. Enthält daher die Lösung eines binären

<sup>1)</sup> 1 Mol ist das Molekulargewicht einer Verbindung in Gramm ausgedrückt. Eine verdünnte Essigsäure, welche die Konzentration 1 Mol hat, enthält daher 60 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  im Liter, weil das Molekulargewicht von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  gleich 60 ist. Wenn eine solche einmolare Essigsäure vollständig in ihre Ionen Wasserstoffion  $\text{H}'$  und Acetion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$  dissoziiert wäre,



so enthielte sie in absolutem Gewicht 1 g Wasserstoffionen und 59 g Acetionen. Diese Gewichte kommen aber nicht in Betracht, wenn man

Elektrolyten, z. B. KCl,  $m_1$  Mol von der einen Ionenart und selbstverständlich auch  $m_1$  Mol von der anderen Ionenart und daneben noch  $m$  Mol undissoziierter Moleküle, mit anderen Worten, sind die Ionenkonzentrationen gleich  $m_1$  und ist die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils der Verbindung  $m$ , so ist nach dem Massenwirkungsgesetz der Ausdruck

$$\frac{m_1 \times m_1}{m} = k$$

konstant für jede beliebige Verdünnung.

Wird demnach eine der Ionenkonzentrationen  $m_1$  kleiner infolge des Übergangs des einen Ions in den elektrisch neutralen Zustand, oder was dasselbe ist, infolge von Abscheidung des einen Ions (z. B. des Kupfers) an der Elektrode, so wird hierdurch im obigen Bruch das eine  $m_1$  kleiner, und das konstante Verhältnis kann nur dadurch wiederhergestellt werden, daß eine neue Menge des noch nicht dissoziierten Anteils in Ionen zerfällt, wodurch  $m$  kleiner und der Zähler wieder größer wird. Hierdurch erklärt sich also, daß nach und nach alles Kupfer in den Ionenzustand und aus diesem durch den Strom in den elementaren Zustand übergeführt, also abgeschieden wird.

Die bisherigen Erörterungen beziehen sich auf die Wirkungen, welche der elektrische Strom nach der qualitativen Seite auf die Elektrolyte ausübt. Zum besseren Verständnis der quantitativen Verhältnisse muß vor allem auf diejenigen meßbaren Größen des Stromes eingegangen werden, welche in der Elektroanalyse eine Rolle spielen, sowie auch auf deren Messung selbst. Diese Größen sind elektromotorische Kraft, Stromstärke und Widerstand, und sie stehen in der durch das Ohmsche Gesetz ausgedrückten Beziehung zueinander:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{elektromotorische Kraft}}{\text{Widerstand}},$$

oder

$$J = \frac{E}{W}.$$

Dieses Gesetz gilt zunächst für den Strom, wenn er metallische Leiter (sog. Leiter erster Klasse) durchfließt; es hat aber, wie wir weiter unten sehen werden, dieselbe Gültig-

---

die Ionenkonzentration bezeichnen will, sondern die Ionenkonzentration des Wasserstoffes ist in diesem Falle gleich 1, und die Konzentration der Acetionen ist ebenfalls gleich 1.

keit, wenn der Strom durch die Lösung eines Elektrolyten (eines sog. Leiters zweiter Klasse) geleitet wird. Der Unterschied zwischen beiden Gattungen von Leitern besteht darin, daß in den metallischen Leitern (wozu auch die Kohle gerechnet wird) der Strom keine Überführung von Substanz bewirkt; die einzige Veränderung, welche in diesen Leitern auftritt, ist eine Erwärmung, während in den flüssigen, nicht metallischen Leitern, wie wir gesehen haben, eine Überführung von Substanz stattfindet; außerdem ist stets eine Wärmeerzeugung damit verbunden.

Bei der Messung der Stromstärke oder Intensität dient als Einheit das „Ampere“, d. h. diejenige Stromstärke, durch welche in der Sekunde 0,3294 mg Kupfer aus Cuprisalz ausgeschieden wird.

Die Widerstandseinheit ist der Widerstand, welchen eine Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° dem Strom entgegensetzt, und wird „ein Ohm“ genannt.

Die Einheit der elektromotorischen Kraft ist das „Volt“; es ist diejenige elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter von einem Ohm Widerstand einen Strom von einem Ampere Intensität erzeugt. Sind zwei beliebige der drei Stromgrößen in Zahlen ausgedrückt, so ergibt sich die dritte aus der Gleichung des Ohmschen Gesetzes:

$$\text{Ampere} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}} .$$

Von den drei elektrischen Größen ist die Stromstärke oder Intensität diejenige, welche am leichtesten zu messen ist. Wir brauchen nur ein hierzu dienendes, Amperemeter genanntes Meßinstrument in den Stromkreis an irgend einer Stelle einzuschalten und die Stellung der Nadel auf der in Ampere eingeteilten Skala abzulesen. Es fragt sich nun, welche Rolle spielt die Stromstärke in der Elektroanalyse?

Wenn die Abscheidung eines Elementes, z. B. eines Metalls wie Kupfer, auf dem Ausgleich der positiven Ladung der Kupferionen durch die negative Elektrizität der Kathode beruht (S. 6), so muß die Abscheidung des Metalls um so schneller erfolgen, d. h. es müssen in der Zeiteinheit um so mehr Ionen in Atome umgewandelt werden, je größer die Menge negativer Elektrizität ist, welche an der Kathode den positiv geladenen Kupferionen dargeboten wird. Während ein Strom von 1 Ampere in der Sekunde 0,3294 mg Kupfer ausscheidet, scheidet

ein Strom von 2 Ampere Stärke 2 · 0,3294 mg Kupfer in einer Sekunde aus. Allgemein gilt für die Abscheidung aller Stoffe, daß die in der Zeiteinheit an den Elektroden abgesetzten Mengen der Stromstärke proportional sind.

Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich leicht dadurch nachweisen, daß man z. B. eine Kupfersulfatlösung 10 Minuten lang mit einem Strom von bestimmter Stärke elektrolysiert, das Gewicht des ausgeschiedenen Kupfers bestimmt und nun in einer zweiten Operation wieder während 10 Minuten einen doppelt so starken Strom durch die Lösung sendet. Das Gewicht des abgesetzten Kupfers ist dann doppelt so groß als das bei dem ersten Versuch erhaltene.

Wie verhält es sich aber mit den Mengen verschiedener Stoffe, welche von derselben Stromstärke in gleichen Zeiträumen abgesetzt werden? Auf diese Frage gibt das Faradaysche Gesetz<sup>1)</sup> die Antwort. Dasselbe lautet: Die in gleichen Zeiten von demselben Strom ausgeschiedenen Stoffmengen stehen zueinander im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente.

Dieses Gesetz läßt sich in der Weise experimentell bestätigen, daß man durch eine Reihe von Lösungen der Salze verschiedener Metalle, welche alle hintereinander geschaltet sind, einen Strom hindurchschickt, nach einer gewissen Zeit die Operation unterbricht und die ausgeschiedenen Metallmengen wägt. Man findet dann, daß die Gewichte im Verhältnis der chemischen Äquivalentgewichte zueinander stehen. Silbernitrat-, Cuprichlorid- und Ferrichloridlösung, durch denselben Strom zersetzt, geben demnach Metallniederschläge, deren Gewichte sich zueinander verhalten wie

$$\text{Ag}^{\cdot} \quad \text{Cu}^{\cdot\cdot} \quad \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$107,93 : \frac{63,6}{2} : \frac{55,9}{3}.$$

Es sei nochmals besonders betont, daß die Proportionalität sich nicht auf die Atomgewichte, sondern auf die Äquivalentgewichte, d. h. auf die Atomgewichte, dividiert durch die betreffende Valenz, bezieht. Bei einem ähnlichen Versuch würde

---

<sup>1)</sup> Die vorhin ausgesprochene Proportionalität zwischen den Mengen desselben Stoffes und der Stromstärke wurde ebenfalls von Faraday entdeckt; jedoch nennt man gewöhnlich das obenerwähnte Gesetz kurz das von Faraday.

bei Anwendung von Silbernitrat-, Cuprochlorid- und Ferrochloridlösung das Verhältnis sein:

$$\text{Ag}^+ \quad \text{Cu}^+ \quad \text{Fe}^{++}$$

$$107,93 : 63,6 : \frac{55,9}{2}.$$

Was der bequemeren experimentellen Ausführung halber hier für die Metalle (Kationen) gesagt ist, gilt in gleicher Weise für die Anionen.

Das Faradaysche Gesetz, im Lichte der Ionentheorie betrachtet, gibt eine Reihe neuer Folgerungen. Werden durch einen Strom von einer gewissen Intensität in gleicher Zeitdauer z. B. 107,93 mg Silber und 63,6 mg Kupfer (aus Cuprochlorid) abgeschieden, und beruht, wie schon mehrfach erwähnt, die Abscheidung auf Ausgleich entgegengesetzter Elektrizitäten zwischen Elektrode und Ion, so müssen die Ionen von 107,93 mg Ag dieselbe Ladung positiver Elektrizität besitzen wie 63,6 mg Cupriionen; denn der Strom von der betreffenden Stärke führt der Kathode in der Silberlösung in gleichen Zeiträumen dieselbe Menge negativer Elektrizität zu wie der Kathode in der Kupferlösung. Dieselbe Elektrizitätsmenge wird also auch geführt von  $\frac{63,6}{2}$  mg Cupriionen, von  $\frac{55,9}{3}$  mg Ferriionen und von  $\frac{55,9}{2}$  mg Ferroionen.

Allgemein kann man sagen, äquivalente Gewichtsmengen einwertiger Ionen (z. B. 107,93 Ag<sup>+</sup> und 63,6 Cu<sup>+</sup>) führen gleiche Mengen von Elektrizität, oder alle einwertigen Ionen sind die Träger gleicher elektrischer Ladungen. Dies gilt allgemein für alle einwertigen Kationen und Anionen.

Was nun die Ladung der mehrwertigen Ionen betrifft, so wollen wir uns zunächst wieder eine Lösung, welche Cupriionen, und eine Lösung, welche Cupriionen enthält, hinter einander geschaltet und von einem Strome von 1 Ampere durchflossen denken. Der Strom scheidet in der Cuprolösung in einer bestimmten Zeit 63,6 mg, in der Cuprilösung  $\frac{63,6}{2}$  mg Kupfer ab. Da sich Cupro- und Cupriionen dem Gewichte nach nicht unterscheiden, so muß die Anzahl Cupriionen, welche bei ihrer Entladung die  $\frac{63,6}{2}$  mg Kupfer geliefert haben, halb so groß sein wie die Anzahl Cuproionen, von welchen die 63,6 mg Kupfer geliefert wurden. Die Stromstärke war in beiden Lösungen die

gleiche, d. h. die zur Abscheidung der beiden Kupfermengen aufgewandten Elektrizitätsmengen waren einander gleich. Daraus und aus dem Vorhergehenden folgt, daß die halbe Anzahl Cupriionen dieselbe Elektrizitätsmenge getragen hat wie die ganze Anzahl Cuproionen, oder daß die Ladung, welche ein Cupriion trägt, doppelt so groß ist wie die Ladung eines Cuproions. Man deutet dies am Symbol durch 2 Punkte an:  $\text{Cu}^{..}$  Cupriion. Dreiwertige Ionen sind Träger der dreifachen Ladung einwertiger, z. B.  $\text{Fe}^{...}$  Ferriion usw. Für die Anionen gilt dasselbe; die mehrfache Ladung wird durch die entsprechende Anzahl Striche angedeutet:  $\text{SO}_4^{..}$  Sulfation,  $\text{PO}_4^{...}$  Phosphation usw.

Auf S. 8 wurde gesagt, daß ein Strom von der Stärke von einem Ampere in der Sekunde 0,3294 mg Kupfer aus Cuprisalz abscheidet. Unter Zugrundelegung dieser Zahl kann man aus dem Gewichte des in einer gewissen Zeit abgeschiedenen Kupfers die Stromstärke berechnen und auf diese Weise z. B. ein zur direkten Strommessung dienendes Amperemeter (S. 8) prüfen.

Neben dem Begriff der Stromstärke, welche ein Maß für die in Bewegung befindlichen Elektrizitätsmengen im Verhältnis zur Zeit darstellt, besteht noch eine Maßeinheit für die Elektrizitätsmenge, welche keinen Bezug auf die Zeit nimmt. Legt man diese, Coulomb genannte Einheit der Elektrizitätsmenge der Definition des Ampere zugrunde, so lautet diese: ein Strom hat die Stärke von 1 Ampere, wenn er in einer Sekunde 1 Coulomb führt.

Eine Stromstärke von n Ampere entspricht somit dem Transport von n Coulomb in der Sekunde. Aus der oben angegebenen Kupfermenge und dieser Definition der Elektrizitätsmenge läßt sich die Elektrizitätsmenge, in Coulomb ausgedrückt, berechnen, durch welche ein Grammäquivalent eines Metalls, z. B. des Kupfers, also ein Äquivalentgewicht Kupfer in Gramm ausgedrückt, abgeschieden wird; es folgt aus der Proportion:

$$\begin{array}{r} \text{g Cu} \quad \text{Coulomb} \quad \text{g Cu} \\ 0,0003294 : 1 = 63,6 : x \\ x = 193079 \text{ Coulomb.} \end{array}$$

Diese Elektrizitätsmenge scheidet aber 63,6 g Cu aus Cuprisalz ab; zur Abscheidung derselben Gewichtsmenge aus Cuprosalz ist nach S. 10 nur die Hälfte Elektrizität erforderlich. Demnach werden zur Abscheidung von 63,6 g Kupfer aus Cuprosalz  $\frac{193079}{2}$  oder 96540 Coulomb verbraucht. Da die Abscheidung auf Neutralisation der Ladung der Ionen durch

die Ladung der Elektrode beruht, so kann man auch sagen, 63,6 g Kupfer, oder 1 g-Äqu. Ionen ist der Träger von 96540 Coulomb. Nach S. 10 sind alle einwertigen Ionen Träger gleicher Elektrizitätsmengen, Die Ionen von 1 g Wasserstoff oder von 108 g Silber führen daher 96540 Coulomb. Zweiwertige Ionen besitzen die doppelte Ladung, demnach führen 63,6 g Cupriionen 2 · 96540 Coulomb, 55,9g Ferriionen 3 · 96540 Coulomb.

Die Zahl 96540 stellt also die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge dar, d. h. 96540 Coulomb sind erforderlich, um 1 g-Äqu. eines Stoffes abzuscheiden. Man nennt diese Einheit „1 Faraday“ und bezeichnet sie mit F; sie dient als Grundlage zu vielen Berechnungen. Will man z. B. wissen, in welcher Zeit 3 g Nickel durch einen Strom von 2 Ampere abgeschieden werden, so stellt man, unter Berücksichtigung, daß das Atomgewicht von Nickel 58,7 und die Valenz 2 ist, die Proportion auf:

g Ni erfordern Coulomb

$$\frac{58,7}{2} : 96540 = 3 : x, \text{ woraus folgt}$$

$$x = \frac{6 \cdot 96540}{58,7} \text{ Coulomb sind erforderlich.}$$

Ferner 1 Ampere liefert in 1 Sekunde 1 Coulomb.

2 „ liefern in y Sekunden 2 · y Coulomb.

$$\text{Es ist also } 2 \cdot y = \frac{6 \cdot 96540}{58,7}, \text{ woraus } y = 4934 \text{ Sekunden.}$$

Ein anderes Beispiel ist S. 66 gegeben.

Ebenso lassen sich mit Hilfe der Zahl F die Gewichtsmengen der verschiedenen Metalle berechnen, welche ein Strom von der Stärke von 1 Ampere in der Sekunde niederschlägt, z. B. von Zink: da Zink nur als zweiwertiges Ion vorkommt, so heißt die Proportion:

Coulomb fallen g Zn

$$96540 : \frac{65,4}{2} = 1 : x,$$

$$\text{woraus } x = \frac{65,4}{2 \cdot 96540} = 0,000338 \text{ g Zn}$$

(ohne Rücksicht auf die Zeitdauer).

Hat der Strom die Stärke von 1 Ampere, so liefert er 1 Coulomb in der Sekunde, mithin schlägt der Strom von 1 Ampere in einer Sekunde 0,000338 g Zink nieder.

Für eine beliebige Zeit  $t$  Sekunden und eine beliebige Stromstärke  $n$  Ampere hat man diese Zahl nur mit  $t$  und  $n$  zu multiplizieren.

Für die Fällung von Eisen aus Ferrolösung, in welcher das Eisenion zweiwertig ist, berechnet sich die entsprechende Zahl aus  $\frac{55,9}{2 \cdot 96540}$ , für dreiwertiges Ferrieisen aus  $\frac{55,9}{3 \cdot 96540}$ .

Es soll aber hier schon betont werden, daß die Berechnungen von niederzuschlagenden Metallmengen unter Zugrundelegung des Faradayschen Gesetzes (S. 9) nur dann Gültigkeit haben, wenn die gesamte Elektrizitätsmenge, welche durch die Lösung fließt, nur zur Abscheidung des Metalls verbraucht wird. Es ist dies in der Elektroanalyse meist nicht der Fall, wie sich später zeigen wird. Vielmehr wird in vielen Fällen neben dem Metall auch Wasserstoff abgeschieden, wodurch ein Teil des Stromes für die Metallfällung verloren geht. Die Stromausbeute, d. h. die zur eigentlichen Metallabscheidung verbrauchte Strommenge, ist in einem solchen Falle geringer als die theoretische, dem Faradayschen Gesetze entsprechende Ausbeute; jedoch gehorcht die Summe der ausgeschiedenen verschiedenen Stoffe exakt dem Faradayschen Gesetz.

### Wanderung der Ionen.

Wenn ein Strom durch eine Lösung von Cuprochlorid,  $\text{CuCl}$ , geleitet wird, so werden nach dem, was vorhin ausgeführt wurde, auf je 63,6 g Kupfer, die an der Kathode abgeschieden werden, 35,45 g Chlor an der Anode entladen. Sobald ein Teil Kupfer, bzw. Chlor, an den Elektroden in den elektrisch neutralen Zustand übergeführt ist, müssen neue Mengen der Ionen an die Elektroden herantreten, um entladen zu werden, sonst könnte der Moment nicht kommen, wo alles Kupfer aus der Lösung entfernt ist. Die ursprünglich in der ganzen Flüssigkeit gleichmäßig verteilten Ionen müssen demnach auch aus den von den Elektroden am weitesten abgelegenen Stellungen nach und nach in einander entgegengesetzten Richtungen zu den Elektroden wandern. Die Entladung muß an beiden Elektroden zu gleicher Zeit ihr Ende erreichen, denn es können, nachdem alle Kupferionen entladen worden sind, nicht noch negativ geladene Chlorionen vorhanden sein, weil die Lösung zu keiner Zeit elektrische Eigenschaften besitzt. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß Cuproionen und Chlor-

ionen mit gleicher Schnelligkeit zu den Elektroden hinwandern. Der Versuch lehrt jedoch das Gegenteil.

Denken wir uns, um einem von Le Blanc angegebenen anschaulichen Beispiele zu folgen, die Lösung eines Elektrolyten, z. B. Chlorwasserstoffsäure, in drei Abteilungen geteilt (Fig. 1),

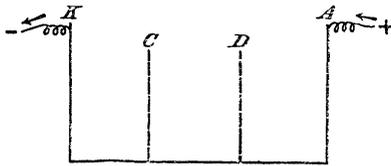


Fig. 1.

deren Scheidewände *C* und *D* vollkommen durchlässig für die Ionen sind: Die Lösung enthalte 30 g-Äqu. HCl, so daß also, homogene Mischung vorausgesetzt, jede Abteilung 10 g-Äqu. HCl enthält. Die Wand *A* bilde die Anode, die Wand *K* die Kathode. Leiten

wir einen Strom von der Elektrizitätsmenge  $1 F = 96540$  Coulomb hindurch, so zersetzt derselbe, nach S. 10, 1 g-Äqu. HCl und scheidet also bei *K* 1 g-Äqu. *H'*, und bei *A* 1 g-Äqu. *Cl'* aus, so daß die Lösung noch 29 g-Äqu. HCl enthält.

Da die mittlere Abteilung *CD* nur als Durchgangsort dient, so findet in derselben keine Veränderung statt. Bei *K* ist dagegen 1 g-Äqu. *H'* ausgetreten, und bei *A* 1 g-Äqu. *Cl'*. Würden nun danach in den Abteilungen *AD* und *KC* keine Änderungen eintreten, so hätten wir in *AD*, außer den noch unveränderten 9 g-Äqu. HCl, 1 g-Äqu. *H'*-ionen, in *KC* außer 9 g-Äqu. HCl noch 1 g-Äqu. *Cl'*-ionen. An den Elektroden können aber keine freien Ionen vorhanden sein, sonst hätte die Lösung in den Abteilungen *AD* und *KC* freie Elektrizität, während sie in Wirklichkeit elektrisch neutral ist. Der elektrisch neutrale Zustand kann aber nur dadurch hergestellt worden sein, daß von den *H'*-ionen in *AD* ein Teil nach *K*, und von den *Cl'*-ionen in *KC* ein Teil nach *A* hinübergewandert ist.

Nehmen wir nun, wie es sich tatsächlich verhält, an, daß die *H'* fünfmal so schnell wandern als die *Cl'*, d. h. daß in derselben Zeit, in welcher die Menge 5 *H'* sich von *A* nach *K* bewegt, nur die Menge 1 *Cl'* von *K* nach *A* wandert, so werden von den in *AD* vorhin angenommenen  $5 \frac{5}{6}$  g-Äqu. nach *K* gewandert und  $\frac{1}{6}$  g-Äqu. *H'* zurückgeblieben sein. Andererseits ist in derselben Zeit von den in *KC* vorhin angenommenen *Cl'*-ionen  $\frac{1}{6}$  g-Äqu. nach *A* gewandert und hat hier in *AD* mit dem  $\frac{1}{6}$  g-Äqu. zurückgebliebener *H'*-ionen  $\frac{1}{6}$  g-Äqu. HCl gebildet, wodurch der elektrisch neutrale Zustand in *AD* erklärt ist; es befinden sich demnach in *AD*  $9 \frac{1}{6}$  g-Äqu. HCl.

Nach Abwanderung des  $\frac{1}{6}$  g-Äqu. Cl'-Ionen aus *KC* nach *A* sind in *KC* noch  $\frac{5}{6}$  g-Äqu. Cl' zurückgeblieben; hierzu sind die aus *AD* abgewanderten  $\frac{5}{6}$  g-Äqu. H' hinzugekommen und haben  $\frac{5}{6}$  g-Äqu. HCl gebildet, so daß also auch in *KC* der elektrisch neutrale Zustand herrscht. Im ganzen sind dann in *KC*  $9\frac{5}{6}$  g-Äqu. HCl vorhanden.

Während in der mittleren Abteilung keine Konzentrationsänderung stattgefunden hat, sind solche Änderungen jetzt in den äußeren Abteilungen vorhanden: *AD* enthält  $9\frac{1}{6}$  g-Äqu. HCl und *KC* enthält  $9\frac{5}{6}$  g-Äqu. HCl, *CD* nach wie vor 10 g-Äqu. HCl.

Man kann also auch, umgekehrt, aus der beobachteten ungleichen Konzentration des Elektrolyten an den Elektroden auf ungleiche Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen schließen und das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten berechnen.

Dieses Beispiel möge genügen, um eine Vorstellung von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu geben. Die Beschreibung der Methoden und Apparate, mit Hilfe derer man diese Untersuchungen ausführt, würde den Rahmen vorliegenden Buches überschreiten.

Daß trotz der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen im Innern der Elektrolyten wandern, die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe stets äquivalent sind, beruht darauf, daß an der Anode in jeder Zeiteinheit die von der Stromstärke abhängende Menge, sagen wir *n* Coulomb positiver Elektrizität sich durch *n* Coulomb negativer Elektrizität der Anionen neutralisiert, und daß ebenso *n* Coulomb negativer Elektrizität an der Kathode *n* Coulomb positiver Elektrizität der Kationen neutralisieren. Die abgeschiedenen Stoffmengen sind also unabhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und stehen nach dem Faradayschen Gesetze (S. 9) in direktem Verhältnis zur Stromstärke.

Als Ursache der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit haben wir den verschiedenen Reibungswiderstand zu betrachten, den die Ionen bei ihrer Bewegung durch den Elektrolyten zu überwinden haben. Dieser Widerstand muß verschieden sein, weil die Natur der Ionen verschieden ist, er muß außerordentlich groß sein, wenn man an die außerordentlich kleine Masse denkt, welche die Ionen besitzen. Man braucht sich nur zu vergegenwärtigen, wie langsam sich, infolge des Reibungswiderstandes, in einer Flüssigkeit sehr fein gepulverte Substanzen oder feine Niederschläge absetzen.

Mit diesem Reibungswiderstand der Ionen ist nicht das

zu verwechseln, was man unter elektrischem Widerstand des Elektrolyten versteht, doch ist letzteres von ersterem natürlich abhängig.

### Widerstand.

Schaltet man zwischen die Pole einer konstanten Stromquelle einen Kupferdraht nebst einem Amperemeter ein, so zeigt das Instrument eine bestimmte Stromstärke in Ampere an. Vertauscht man den Kupferdraht mit einem Eisendraht von derselben Länge und demselben Durchmesser, welche der Kupferdraht besitzt, so zeigt das Instrument einen schwächeren Strom an. Leiter aus verschiedenen Metallen von gleichen Dimensionen setzen also dem Strome verschieden großen Widerstand entgegen, sie besitzen, wie man auch sagen kann, verschieden große Leitfähigkeit für die Elektrizität. Widerstand und Leitfähigkeit sind reziproke Größen. Die verschiedene Leitfähigkeit der metallischen Leiter hat für die elektrolytische Praxis die Bedeutung, daß man zur Herstellung der Stromleitungen möglichst gute Leiter wählen wird, denn vermehrter Widerstand bedeutet nach dem Ohmschen Gesetz (S. 7) Schwächung des zur Verfügung stehenden Stromes, also Energieverlust.

Eine ähnliche Verschiedenheit in bezug auf die Leitfähigkeit des Stromes bieten die Elektrolyte. Leitet man den Strom das eine Mal durch eine möglichst neutrale Kupfersulfatlösung, das andere Mal durch dieselbe Lösung, nachdem man sie mit Schwefelsäure angesäuert hat, so wird unter sonst gleichen Umständen das Amperemeter im zweiten Falle eine größere Stromstärke anzeigen als im ersten. Da nun auch bei der Verwertung des Stromes im Elektrolyten eine Schwächung des Stromes Energieverlust bedeutet, so spielt der Widerstand des Elektrolyten eine große Rolle in der Elektrolyse. In dem metallischen Teile eines Stromkreises (also in den Leitungsdrähten) kann man die Intensität, wie die Formel des Ohmschen Gesetzes (S. 7):

$$J = \frac{E}{W}$$

zeigt, dadurch vergrößern, daß man  $W$  kleiner macht, also z. B. kürzere Drähte oder solche von größerem Querschnitt oder Drähte von besser leitendem Metall benutzt, oder aber dadurch, daß man die elektromotorische Kraft  $E$  vergrößert. Diese beiden Hilfsmittel stehen bei der Elektroanalyse im Prinzip ebenfalls zur Verfügung; allein in der Ausführung ist man zwischen sehr engen Grenzen beschränkt.

Eine Verringerung des Widerstandes durch Verminderung der Länge und des Querschnittes des Elektrolyten würde darauf hinauslaufen, die Elektroden näher aneinander zu bringen oder deren Oberfläche zu vergrößern. Dabei ist man u. a. an die Form der gegebenen Apparate gebunden.

Eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft aber ist in vielen Fällen unmöglich, weil die Elektroanalyse sehr oft eine bestimmte konstante elektromotorische Kraft voraussetzt, wie sich weiter unten ergeben wird. Ist man aber an eine bestimmte Spannung gebunden, so bleibt zur Erhöhung der Intensität, und damit zur Beschleunigung der Operation, noch der Zusatz gewisser Substanzen übrig, welche, wie die Schwefelsäure, im oben angeführten Beispiel, imstande sind, die Leitfähigkeit der Lösung zu vermehren. Die Natur des anzuwendenden Zusatzes muß sich nach dem chemischen Verhalten des Elektrolyten richten, wobei die Erfahrung zu führen hat. Bei einigen Fällungen sind Säuren, bei anderen Alkalien, bei dritten Salze angebracht. Eine Grundbedingung für die Wahl des Zusatzmittels läßt sich aber aussprechen, unabhängig von den chemischen Eigenschaften des zu fällenden Metalles: die zuzusetzende Substanz, allgemein Leitsalz genannt, muß ein guter Leiter des Stromes sein und darf keine unlöslichen oder die Analyse beeinträchtigenden Zersetzungsprodukte liefern. Geeignet sind daher die Alkalien und Säuren, welche sich an den Elektroden nach ihrer Zersetzung regenerieren, sowie organische Säuren, deren Zersetzungsprodukte gasförmig entweichen. Der letztere Umstand im Verein mit dem großen Lösungsvermögen, welches die Oxalsäure infolge Bildung von Doppelsalzen oder komplexen Salzen für Metalle besitzt, hat dieser Säure eine große Bedeutung für die Elektroanalyse verschafft.

Zur Ausführung einer Elektrolyse ist die Kenntnis des Badwiderstandes in der Regel nicht erforderlich; es kommen indes Fälle vor, in denen die Messung des Widerstandes oder der Leitfähigkeit eines Elektrolyten von Nutzen ist. Deshalb soll hier die gebräuchlichste Methode zur Messung von Flüssigkeitswiderständen angegeben werden. Wie der Widerstand eines metallischen Leiters, z. B. eines Drahtes,

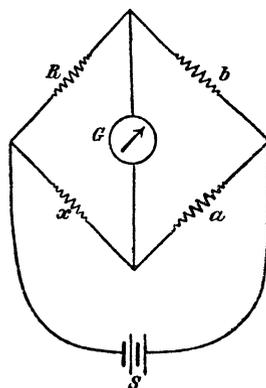


Fig.-2.

mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke gemessen wird, wird als bekannt vorausgesetzt. Es sei nur an Hand des Schemas Fig. 2 daran erinnert, daß in dem System von Widerständen  $x$ ,  $R$ ,  $a$ ,  $b$ , der eine Widerstand  $R$  so geregelt werden kann, daß der Strom der Stromquelle  $S$ , welcher das System durchfließt, keine Einwirkung auf das Galvanoskop  $G$  ausübt. Aus den bekannten drei Widerständen  $R$ ,  $a$ ,  $b$  leitet sich dann der gesuchte Widerstand  $x$  ab mit Hilfe der Proportion:  $x : R = a : b$ , woraus

$$x = R \frac{a}{b}.$$

Diese Methode läßt sich jedoch nicht ohne weiteres in der Art auf die Messung des Widerstandes eines Elektrolyten anwenden, daß man einfach an die Stelle des Widerstandes  $x$  die mit zwei Platinelektroden versehene Flüssigkeit einschaltet. Denn der Fall liegt hier insofern anders, als der Strom beim Durchgang durch den Elektrolyten nicht allein den Widerstand (Ohmschen Widerstand) der Flüssigkeit, d. h. Transport der Materie, zu überwinden, sondern auch noch chemische Arbeit, oder genauer gesagt, Umsetzung von Materie zu leisten hat, dadurch wird ohne elektromotorische Gegenkraft, die Polarisation, erzeugt. Diese chemische Wirkung des Stromes kann man dadurch ausschalten, daß man anstatt eines gleichgerichteten Stromes einen Wechselstrom benutzt. Bei einem solchen vertauschen Anode und Kathode bei jedem Wechsel ihre Rollen;

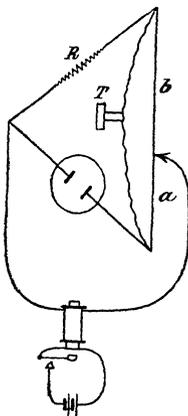


Fig. 3.

die an den Elektroden hervorgebrachten Veränderungen werden also bei jedem Wechsel wieder rückgängig gemacht, und da der Stromwechsel sehr häufig in der Sekunde erfolgt, so kann man annehmen, daß die chemische Arbeit im Elektrolyten praktisch aufgehoben wird. Ein solcher Wechselstrom wirkt aber ebensowenig auf die Magnetnadel eines Galvanoskopes, wie er auf die Zusammensetzung der Lösung einwirkt. Es muß daher an Stelle des Galvanoskops ein Instrument benutzt werden, welches beim Regulieren des Widerstandes  $R$  die Abnahme und schließlich das Aufhören des Wechselstromes anzeigt; ein solches Instrument ist das Telefon.

Im Schema der Wheatstoneschen

Brücke ersetzt man die Stromquelle  $S$  durch ein kleines Induktorium (Fig. 3), dessen Sekundärstrom (welcher ja Wechselstrom ist) durch das System der vier Widerstände gesandt wird;  $T$  ist ein Telephon; an Stelle des Widerstandes  $x$  tritt natürlich die mit zwei Platinelektroden versehene Lösung des Elektrolyten, und an Stelle der beiden Widerstände  $a, b$  tritt ein Platindraht, auf welchem ein Gleitkontakt (der Pfeil im Schema) hin und her bewegt werden kann, so daß man, anstatt den Widerstand  $R$  zu ändern, hier die Widerstände  $a$  und  $b$  durch Verschieben des Kontakts auf dem Platindraht verändert. Man verschiebt den Kontakt so lange, bis im Telephon ein Tonminimum eintritt; alsdann besteht zwischen den vier Widerständen die Gleichung

$$x = R \frac{a}{b}.$$

Fig. 4 gibt eine vollständige Ansicht des Meßapparates nach Kohlrausch.

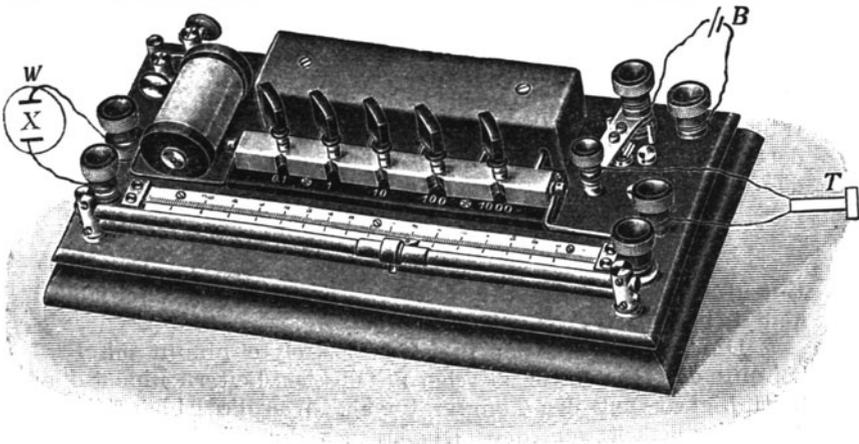


Fig. 4.

Bei metallischen Leitern kann es darauf ankommen, den Widerstand eines gegebenen Leiters, z. B. eines Drahtes, zu kennen; hierzu braucht man den Draht oder ein Stück desselben von bekannter Länge nur in der Wheatstoneschen Brücke zu messen. Will man aber den „spezifischen Widerstand“ des Metalls, aus welchem der Leiter besteht, angeben, d. h. den

Widerstand, welchen ein Würfel von 1 cm Kantenlänge besitzt, so muß diese Zahl aus den vorher gefundenen Versuchsergebnissen berechnet werden unter Berücksichtigung, daß die Widerstände zweier Leiter aus demselben Material sich verhalten wie die Längen und umgekehrt wie die Querschnitte der Leiter.

Den Widerstand oder die Leitfähigkeit eines Elektrolyten unter den Verhältnissen zu messen, in denen er sich gerade befindet, ist, wie schon erwähnt, selten von Interesse. Desto wichtiger ist die Kenntnis der „spezifischen Leitfähigkeit“<sup>1)</sup>.

Denkt man sich einen aus der Flüssigkeit gebildeten Würfel von 1 cm Kantenlänge und zwei Gegenflächen desselben als Elektroden ausgebildet, so heißt der in Ohm ausgedrückte Widerstand, den der Würfel dem Durchgang des Stromes entgegengesetzt, der „spezifische Widerstand“ der Flüssigkeit. Beträgt dieser Widerstand  $w$  Ohm, so ist die spezifische Leitfähigkeit

$$\frac{1}{w} = \kappa,$$

in reziproken Ohm ausgedrückt. Wollte man analog der Widerstandseinheit, dem Ohm (S. 8), die Einheit für die Leitfähigkeit konstruieren, so würde dieselbe dargestellt durch einen Würfel von 1 cm Kantenlänge, gefüllt mit einer Flüssigkeit, deren Widerstand unter diesen Umständen 1 Ohm beträgt; denn alsdann ist

$$\frac{1}{w} = \kappa = 1.$$

Eine fünffach-normale Schwefelsäure hat ungefähr die Leitfähigkeit 1 bei 40° (vgl. S. 28).

Die Leitfähigkeit der meisten Elektrolyte nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu; bei metallischen Leitern nimmt die Leitfähigkeit mit der Temperatur ab. Was die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Dimensionen des flüssigen Leiters betrifft, so gelten ebenso wie für die metallischen Leiter die Beziehungen, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Dicke der Flüssigkeitsschicht (Länge bei metallischen Leitern) ab- und mit zunehmendem Querschnitt zunimmt. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte hängt aber auch von ihrer Konzentration ab. Da man nun, wie S. 17 schon erwähnt, beim Arbeiten mit Flüssig-

<sup>1)</sup> Andere Bezeichnungen dafür sind spezifisches Leitvermögen oder spezifisches Leitungsvermögen.

keit meist an die Dimensionen der Apparate gebunden ist und die Konzentration des Elektrolyten sehr verschieden sein kann, so ist für vergleichbare Messungen ein anderer Begriff von größerer Wichtigkeit; dies ist die äquivalente Leitfähigkeit.

Denken wir uns ein rechtwinkliges Gefäß (Fig. 5) derart, daß zwei Gegenflächen  $ABCD$  und  $A'B'C'D'$  einen Abstand von 1 cm haben, und diese zwei Seitenflächen als Elektroden ausgebildet, z. B. aus Platinblech. Das Gefäß enthalte  $\varphi$  ccm einer Lösung, in welcher 1 g-Äqu. eines Stoffes gelöst ist. Der Widerstand  $w$  von 1 ccm dieser Lösung ist ihr spezifischer Widerstand, und die spezifische Leitfähigkeit ist  $\kappa = \frac{1}{w}$  (nach S. 20). Denken wir uns nun den Strom

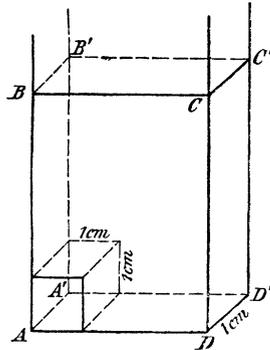


Fig. 5.

durch die ganze Flüssigkeit hindurchgehend derart, daß er durch die Fläche  $ABCD$  eintritt und durch  $A'B'C'D'$  austritt, so ist der Widerstand, den die gesamte Lösung bietet,  $\varphi$  mal kleiner, weil der Querschnitt  $ABCD = \varphi$  qcm ist; demnach ist die Leitfähigkeit  $\varphi$  mal größer als diejenige des einen Kubikzentimeters. Diese Leitfähigkeit wird als äquivalente Leitfähigkeit  $A$  bezeichnet, d. h. als die Leitfähigkeit, die 1 g-Äqu. des Salzes in der Verdünnung  $\varphi$  aufweist, und es ist also

$$A = \kappa \varphi.$$

Durch den Versuch bestimmt wird die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  (als reziproker Wert des spezifischen Widerstandes  $w$ ). Aus derselben berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit durch Multiplikation mit der Anzahl Kubikzentimeter, in welchen 1 g-Äqu. der betreffenden Lösung enthalten sein würde, oder, was dasselbe sagt, man dividiert  $\kappa$  durch die Konzentration des Elektrolyten (ein Mol pro Liter), um  $A$  zu erhalten. Eine Lösung z. B., welche in 2 Liter 100 g HCl enthält, würde 1 g-Äqu. oder 36,456 g HCl in 729,12 ccm enthalten, denn:

$$\begin{array}{l} \text{g HCl} \quad \text{ccm} \\ 100 : 2000 = 36,456 : x, \text{ woraus } x = 729,12 \text{ ccm,} \end{array}$$

und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung wäre demnach  $A = 729,12 \kappa$ .

## Elektromotorische Kraft oder Spannung.

Die Elektroanalyse hatte schon sehr schöne Erfolge zu verzeichnen, ehe man die Bedeutung der Spannung erkannt hatte. Nachdem die anfänglich rein empirische Arbeitsweise mit Elementen ohne Meßinstrumente verlassen worden war, hatte man sein Hauptaugenmerk auf die Stromstärke gerichtet, und zwar auf die Stromdichte an der Kathode, d. h. Stromstärke pro 100 qcm Kathodenoberfläche. Die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung eines Metalls wurden ausprobiert und die Vorschrift zur Ausführung der Analyse unter Angabe der Stromdichte als der wichtigsten der zu beobachtenden Bedingungen aufgestellt. Allerdings wurde dabei meist auch die Badspannung angegeben. Die Angaben bezogen sich auf ganz bestimmte Apparate (Schale, Konus u. a) und auf eine bestimmte Zusammensetzung des Elektrolyten. Die Vorrichtung zum Regulieren der Stromstärke bestand in einem regulierbaren Widerstande, welcher zwischen der Stromquelle und dem elektrolytischen Bade eingeschaltet war. Überläßt man unter diesen Bedingungen eine Elektrolyse, die mit einer bestimmten Stromstärke angesetzt war, sich selbst, so beobachtet man in den meisten Fällen, daß die Stromstärke in dem Maße, wie die Metallabscheidung fortschreitet, immer mehr abnimmt<sup>1)</sup>. Will man nun den Strom behufs Beschleunigung der Abscheidung gegen Ende der Operation verstärken, so ist dies mit Hilfe der gedachten Vorrichtung nur dadurch möglich, daß man auch die Spannung vermehrt; denn Stromstärke und Spannung hängen voneinander ab. Wenn unter diesen Umständen in vielen Fällen gute Resultate erzielt wurden, so liegt dies daran, daß die betreffende Metallabscheidung den beiden elektrischen Größen einen gewissen Spielraum gestattet, und dies trifft auch bei einigen Trennungen zu. Man konnte daher, um die Abscheidung der letzten Spuren des Metalls zu beschleunigen, die Stromstärke in solchen Fällen vermehren unbeschadet der Güte oder der Reinheit des Metallniederschlags. In anderen Fällen traten

---

<sup>1)</sup> Es kommt darauf an, welcher Elektrolyt vorliegt. Werden beide Ionen abgeschieden, so trifft obiges zu; bei  $\text{CuSO}_4$  beispielsweise nicht. Denn in diesem Falle entsteht pro Mol abgeschiedenes Cu je ein Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und da diese besser leitet, als  $\text{CuSO}_4$ , so nimmt der Widerstand im Verlauf der Elektrolyse ab und die Stromstärke steigt. Die Abnahme der Stromstärke zum Schluß rührt daher, daß dann nicht mehr Cu, sondern  $\text{H}_2$  abgeschieden wird, die Polarisation also zunimmt.

jedoch Störungen in dieser Hinsicht auf; entweder wurde der Metallniederschlag, bei einfachen Bestimmungen, schwammig, oder er war, im Falle einer Trennung, mit dem Metall verunreinigt, von welchem er getrennt werden sollte. Im Grunde genommen besteht jede Metallabscheidung, auch wenn nur ein einziges Metall sich in Lösung befindet, in einer Trennung; denn unter gewissen Strombedingungen scheidet sich mit dem Metall auch Wasserstoff an der Kathode aus. Und diese Mitabscheidung von Wasserstoff bildet die Ursache für die schlechte Abscheidung des Metalls, indem das Gas sich zunächst mit dem Metall zu Hydrid verbindet, später aber wieder entweicht und hierdurch die Metalloberfläche auflockert, was sich in der sogenannten Schwammbildung zu erkennen gibt. Bei einzelnen Metallen ist diese Mitabscheidung von Wasserstoff, wie angedeutet, ohne Nachteil. Die Ursache für die Mitabscheidung von Wasserstoff ist nun dieselbe wie für die Mitabscheidung eines zweiten Metalls, nämlich in beiden Fällen eine zu hohe Spannung.

Der erste, welcher auf die Bedeutung der Spannung für die Elektroanalyse aufmerksam gemacht hat, war Kiliari (1883).

Zum besseren Verständnis des Wesens und der Bedeutung der Spannung muß etwas weiter ausgeholt und erörtert werden, auf welche Weise nach der heute geltenden Theorie eine elektromotorische Kraft zustande kommt; denn wie sich weiterhin ergeben wird, spielt bei einer Elektroanalyse nicht allein die elektromotorische Kraft oder Spannung, welche angewandt wird, eine große Rolle, sondern es entsteht auch eine elektromotorische Kraft, welche der angewandten entgegenwirkt, die Polarisation (s. S. 29), mit welcher zu rechnen ist.

Befindet sich auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Gefäßes eine in Wasser lösliche Substanz, z. B. Zucker in festem Zustande, so zeigen die in der festen Substanz enge zusammengelagerten Moleküle ein Bestreben, sich in die Flüssigkeit hinein zu zerstreuen, mit anderen Worten, sich zu lösen. Diese Tendenz der festen Moleküle, in die Flüssigkeit überzutreten, kann man als eine Art von Druck auffassen, man kann sagen, die festen Körper besitzen einen Lösungsdruck. Wenn genügend feste Substanz vorhanden ist, so wird infolge der Diffusion nach einer gewissen Zeit ein Zustand in der Flüssigkeit eintreten, den wir als Sättigungszustand der Lösung bezeichnen; die Flüssigkeit enthält in allen Teilen gleich viel Zucker gelöst, und bei einer bestimmten Temperatur tritt keine weitere Aufnahme von Zucker mehr ein. Es muß also auch eine Ursache vorhanden sein, welche verhindert, daß eine gesättigte

Lösung weiter Moleküle der festen Substanz aufnimmt; diese Ursache ist der osmotische Druck, den die gelösten Zuckermoleküle in der Lösung ausüben. Die gelösten Moleküle üben, analog den Gasmolekülen über einer verdunstenden Flüssigkeit, einen Druck aus, welcher mit ihrer Anzahl wächst, und wenn infolge der vermehrten Anzahl von Molekülen dieser osmotische Druck gleich dem Lösungsdruck geworden ist, so tritt keine weitere Vermehrung der Konzentration mehr ein, und die Lösung ist gesättigt. Es besteht alsdann ein Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsdruck und osmotischem Druck derart, daß beständig ebenso viele gelöste Moleküle infolge des osmotischen Drucks sich in festem Zustande ausscheiden, als infolge des Lösungsdrucks feste Moleküle in die Lösung übertreten. In der gesättigten Lösung, d. h. in der mit dem festen Stoff im Gleichgewicht befindlichen Lösung, ist also der Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck, den die Lösung ausübt. Bei diesem Lösungsprozeß treten, selbst wenn die sich lösende Substanz ein Elektrolyt ist, keine elektrischen Erscheinungen auf, weil immer ebensoviel Anionen wie Kationen in der Flüssigkeit vorhanden sind.

In ähnlicher Weise wie die leichtlöslichen Substanzen, nur in weit schwächerem Maße, besitzen die Metalle ein Bestreben, ihre Atome in Form von Ionen in Lösung zu senden, wenn sie mit einer Flüssigkeit in Berührung kommen, in welcher ihre Ionen bestehen können. Diese Tendenz nennt man den elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle. Andererseits haben aber auch die Ionen des Metalls ein Bestreben, in den atomistischen Zustand überzugehen, und die Ursache für dieses Bestreben ist wieder der osmotische Druck. Elektrolytischer Lösungsdruck und osmotischer Druck der Ionen wirken also gegeneinander wie Lösungsdruck und osmotischer Druck.

Das Übergehen von Metallatomen in den Ionenzustand, und umgekehrt, das Übergehen der Ionen in den atomistischen Zustand hängt nun mit den elektrischen Erscheinungen, die zwischen Metall und Lösung auftreten, aufs engste zusammen. Die Theorie der Lösungen lehrt, daß z. B. in einer verdünnten Zinksulfatlösung positiv geladene Zinkionen,  $Zn^{++}$ , und negativ geladene Sulfationen,  $SO_4^{--}$ , in gleicher Anzahl vorhanden sind, die Lösung ist tatsächlich unelektrisch. Taucht man in diese Lösung einen Zinkstab, so sendet das Metall infolge des elektrolytischen Lösungsdrucks positiv geladene Zinkionen,  $Zn^{++}$ , in die Lösung, welche rings um das Metall herum eine positiv geladene Flüssigkeitsschicht bilden.

Der elektrolytische Lösungsdruck hat für jedes Metall eine bestimmte Größe, der osmotische Druck, der ihm entgegenwirkt, hängt von der jeweiligen Konzentration der Metallionen ab. Stellen in der Fig. 6 die Pfeile  $e. L.$  die Größe und Richtung des elektrolytischen Lösungsdrucks im Metall dar, und die kleinen Pfeile  $o. D.$  die Größe und Richtung des osmotischen Druckes der Ionen in der Lösung, so werden, wenn der Lösungsdruck, wie in der Figur, größer ist als der osmotische Druck, Ionen in die Lösung übergehen, und die Lösung nimmt eine positive Ladung an, während die gleichzeitig entstehende gleiche negative Ladung auf dem Metall zurückbleibt. Es wirkt alsdann auf die in der Nähe des Metalls befindlichen Ionen eine elektrostatische Kraft, welche sie auf das Metall zurückzutreiben bestrebt ist. Zu dem auf die Ionen wirkenden osmotischen Druck  $o. D.$  addiert sich also eine elektrische Kraft, dargestellt durch die punktierten Pfeile  $e. K.$ , welche mit der Zunahme der Anzahl der in Lösung gehenden Ionen sehr schnell wächst (denn 1 g-Äqu. trägt 96 540 Coulomb), und wenn die Summe von osmotischem Druck plus elektrischer Kraft gleich dem elektrolytischen Lösungsdruck  $e. L.$  geworden ist, so tritt Gleichgewicht ein.

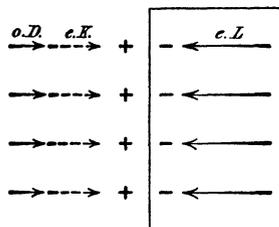


Fig. 6.

Der in der Figur veranschaulichte Fall bezieht sich auf ein elektropositives Metall, z. B. Zink.

Bei den elektronegativen Metallen, z. B. Kupfer, liegt das Verhältnis umgekehrt. Bei diesen ist der osmotische Druck größer als der elektrolytische Lösungsdruck, abgesehen von ganz verdünnten Lösungen; es werden sich daher positiv geladene Metallionen auf das Metall niederschlagen und diesem eine positive Ladung erteilen, während die Lösung negativ geladen wird. Ebenso wie es im vorhergehenden Falle der Bildung nur sehr weniger Metallionen bedarf, um Gleichgewicht herzustellen, wird im letzteren Falle Gleichgewicht eintreten, sobald nur sehr wenige Metallionen entladen sind.

Will man sich nun ein Bild von dem elektrischen Zustande machen, welcher an der Berührungsstelle zwischen Zink und Flüssigkeit herrscht, so kann man sich das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht vorstellen, bestehend beispielsweise beim Zink aus einer negativ geladenen Schicht auf dem

Zink und einer positiv geladenen Flüssigkeitsschicht in unmittelbarer Nähe des Zinks. Diese Doppelschicht ist die Ursache einer Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, und man sagt, das Zink hat ein bestimmtes Potential der Lösung gegenüber. Dieser Spannungs- oder Potentialunterschied, oder kurz, dieses Potential des Metalls wird positiv genannt, wenn die Ladung der Lösung positiv ist, und dies ist der Fall bei den unedlen, also den leicht oxydierbaren Metallen, wie Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb.

Die edlen, schwer oxydierbaren Metalle, zu welchen in dieser Hinsicht auch Kupfer gehört, also Hg, Ag, Pd, Pt, Au verhalten sich anders. Kupfer z. B. ladet sich in der Lösung, welche Kupferionen enthält, positiv, während die Lösung die negative Ladung aufnimmt.

Durch die Berührung von einem einzigen Metall mit einer Lösung ist, wie gezeigt wurde, wohl eine Potentialdifferenz zu erhalten, aber keine andauernde Quelle von Elektrizität, weil der obenerwähnte Gleichgewichtszustand schnell erreicht ist. Sorgt man aber dafür, daß, wie im Daniellschen Element, zwei Metalle von verschiedenem Potential sich in ihren betreffenden Lösungen befinden, so stehen sich elektrische Ladungen von verschiedenem Potential gegenüber, und es fließt, wenn wir die Metalle außerhalb der Flüssigkeit durch einen Draht verbinden, die Ladung von höherem Potential nach der Seite der Ladung von niederem Potential ab, und da die ursprünglichen Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen zwischen den Metallen und ihren Lösungen beständig wieder hergestellt werden, so kommt ein dauernder Strom zustande. Festzuhalten ist aber, daß die Einzelpotentiale voneinander unabhängig sind, dagegen von der Natur der betreffenden Metalle sowie der Lösungen, d. h. von dem Verhältnis des Lösungsdrucks des Metalls zu dem osmotischen Druck der betreffenden Lösung abhängen.

Nernst, von welchem vorstehende, auf Grund von osmotischen Verhältnissen gegebene Erklärung der Entstehung einer elektromotorischen Kraft herrührt, hat zur Berechnung der Potentialdifferenz, welche sich an der Berührungsstelle zwischen einem Metall und seiner Lösung ausbildet, die Formel:

$$E = \frac{0,0001983 T}{n_e} \log \frac{P}{P}$$

aufgestellt.

Diese Formel zeigt, in welcher Weise die Potentialdifferenz E abhängig ist von dem elektrolytischen Lösungsdruck P, den

ein Metall hat, welches in die Lösung eines seiner Salze taucht, wenn die Metallionen dieser Lösung den osmotischen Druck  $p$  besitzen,  $n_e$  bedeutet die Wertigkeit des Metalls, also z. B. 2 für Zink;  $T$  ist die absolute Temperatur der Lösung. Nimmt man für gewöhnliche Fälle die Zimmertemperatur zu  $18^\circ$  an, so wird  $T = 291$ , und die Formel wird:

$$E_{18^\circ} = \frac{0,05771}{n_e} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Die gesamte elektromotorische Kraft eines Elementes ist gleich der Differenz der Einzelpotentiale und läßt sich durch ein zwischen die Polklemmen des Elementes geschaltetes Voltmeter von hohem Widerstande messen.

Wenn es sich bei der Elektroanalyse nun auch weniger um Stromerzeugung, als um Stromverbrauch handelt, so sind die vorstehenden Erörterungen doch geeignet, die Vorgänge, welche sich bei der Abscheidung der Elemente abspielen, verständlich zu machen; denn wenn durch den Vorgang der Auflösung eines Metalls eine Potentialdifferenz hervorgerufen wird, was ja einer Arbeitsleistung entspricht, so muß beim umgekehrten Vorgange der Abscheidung eines Metalls eine Arbeit verbraucht, eine Potentialdifferenz überwunden werden. Es wurde aber S. 23 schon angedeutet, daß im elektrolytischen Bade sich auch Potentialdifferenzen ausbilden, welche den angewandten entgegenwirken, wie sich im weiteren Verlaufe der Erörterung ergeben wird.

Taucht man zwei Platinelektroden in eine Metallsalzlösung und verbindet sie miteinander unter Anschaltung eines Voltmeters, so zeigt das Instrument keinen Strom an. Es fehlt aus zwei Gründen an einer elektromotorischen Kraft, erstens weil sich an den unangreifbaren Elektroden kein chemischer Vorgang abspielt, und zweitens, wenn die Elektroden angreifbar wären, die Vorgänge an beiden doch die gleichen wären. Verbinden wir aber die Elektroden mit den Polen einer Elektrizitätsquelle, so wird die eine positiv geladen, wird also zur Anode, die andere erhält negative Ladung und wird Kathode. Es tritt alsdann Austausch zwischen den Ladungen der Elektroden und denen der Ionen ein; die positive Ladung der Anode neutralisiert die negative Ladung der Anionen, welche dadurch in den Atomzustand übergehen. Auf der anderen Seite neutralisiert die negative Ladung der Kathode die positive Ladung der Kationen, welche ebenfalls in den Atomzustand übergehen und (in den meisten Fällen) sich als Metall auf der

**Kathode niederschlagen** Dieses ist die qualitative Seite des Vorganges der Elektrolyse. Man kann nun fragen, wie stellen sich die quantitativen Verhältnisse? Wird eine an den Elektroden erzeugte bestimmte elektromotorische Kraft eine Stromstärke im Elektrolyten erzeugen, welche dem Widerstand des Elektrolyten entspricht, mit anderen Worten, verläuft der Vorgang dem Ohmschen Gesetze gemäß ähnlich wie in einem metallischen Leiter? Aus dem nachstehend beschriebenen Versuche könnte man auf den ersten Blick folgern, daß dies nicht der Fall ist; die sich daran schließende Erörterung wird aber ergeben, daß das Ohmsche Gesetz in allen Fällen gültig ist. Denken wir uns zwei Platinelektroden, jede von 1 qcm, welche in einem Abstände von 1 cm in verdünnte Schwefelsäure tauchen, so daß also das Volumen des dazwischen liegenden Elektrolyten genau 1 ccm ausmacht. Bei fünfprozentiger Schwefelsäure würde dieser Würfel annähernd 5 Ohm Widerstand besitzen (vgl. S. 20). Senden wir durch diesen Widerstand einen Strom, dessen Potentialdifferenz an den beiden Elektroden 0,5 Volt beträgt, so müßte nach dem Ohmschen Gesetze die Stromstärke  $\frac{0,5}{5} = 0,1$  Am-

pere sein, wenn dieselben Verhältnisse herrschten wie bei metallischen Leitern. Verstärken wir die elektromotorische Kraft bis auf 1 Volt, so müßte auch die Stromstärke verdoppelt werden auf 0,2 Ampere. Tragen wir diese Zahlen in ein Dia-

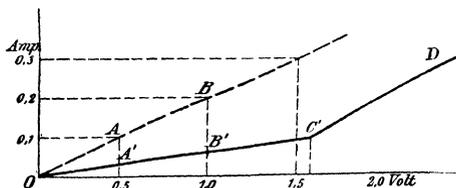


Fig. 7.

gramm (Fig. 7) ein, in welchem die Abszissen die Volt, die Ordinaten die Ampere bedeuten, so würde die Kurve, welche das Verhältnis der Volt zu den Ampere darstellt, als gerade Linie *OAB* verlaufen. Zeichnen wir jedoch die Kurve, wie sie nach den Versuchsergebnissen wirklich verläuft, indem wir die Spannung, von Null anfangend, allmählich verstärken und die Stromstärke bei 0,5 Volt, 1 Volt usw. messen, so erhalten wir die Punkte *A'*, *B'*, *C'*, und die dieselben verbindende Kurve zeigt, daß die Stromstärke viel langsamer wächst, als wir nach dem Ohmschen Gesetze erwarten konnten. Bei einem bei 1,67 Volt liegenden Punkte *C'* bildet die Kurve dann plötzlich einen Knick, und von da ab wächst die Stromstärke schneller, wie die Linie *C'D* zeigt.

Der Grund für die Verminderung der Stromstärke, also für dieses von der Ohmschen Formel  $J = \frac{E}{W}$  abweichende Verhalten könnte nun entweder in einem vergrößerten Widerstande  $W$ , oder aber in einer verminderten elektromotorischen Kraft  $E$  zu suchen sein. Ersteres trifft nicht zu: der Widerstand bleibt annähernd derselbe. Dagegen läßt sich leicht zeigen, daß eine elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden auftritt, welche derjenigen des angewandten Stromes entgegenwirkt. Unterbricht man nämlich nach kurzem Durchgange des Stromes die Verbindung mit der Stromquelle, so zeigt ein zwischen die Elektroden geschaltetes Galvanometer oder Voltmeter einen Strom an, welcher von der Kathode zur Anode durch die Säure fließt, während der angewandte Strom die entgegengesetzte Richtung hatte. Der Strom dauert nur ganz kurze Zeit, wonach der Zeiger des Voltmeters schnell wieder auf Null fällt.

Man nennt diesen Strom den Polarisationsstrom, und die Ursache für sein Entstehen hängt mit der Natur der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe zusammen. Im vorliegenden Falle hat sich infolge der Wirkung des angewandten Stromes an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff abgeschieden, also zwei Gase. Hätten wir ein Metallsalz, z. B. Kupferchlorid, elektrolysiert, so würde sich an der Kathode Kupfer und an der Anode Chlor abgeschieden haben, also ein Metall und ein Gas. Letzteres, Abscheidung von Metall und Gas, ist der in der Elektroanalyse am häufigsten vorkommende Fall. In allen Fällen aber sind die ursprünglich unangreifbaren Platinelektroden durch die Einwirkung des primären Stromes mit fremden Stoffen überzogen worden, so daß die Elektroden sich jetzt verhalten wie zwei verschiedene Metalle, welche sich in einer Lösung befinden und nun wieder Ionen in die Lösung zu senden suchen (vgl. S. 24), aus der Zelle  $\text{Pt} | \text{CuCl}_2 | \text{Pt}$  ist eine neue Kombination  $\text{Cu} | \text{CuCl}_2 | \text{Cl}_2$  entstanden, die ein elektromotorisch wirksames Element darstellt. Wir haben also hier die in einem elektrolytischen Bade auftretende elektromotorische Gegenkraft, von welcher S. 27 die Rede war.

Die Spannung des Polarisationsstromes oder die elektromotorische Kraft der Polarisation läßt sich nach verschiedenen Methoden messen (siehe weiter unten). Bezeichnen wir die Polarisationsspannung mit  $E_2$ , die Spannung des primären Stromes mit  $E_1$  und den gesamten Widerstand des Stromkreises

mit  $W$ , so ist die Formel des Ohmschen Gesetzes für einen Elektrolyten

$$J = \frac{E_1 - E_2}{W} \text{ oder } E_1 = JW + E_2.$$

Läßt man  $E_1$  vom Werte Null ab langsam wachsen, so zeigen Messungen von  $E_2$ , daß anfangs  $E_2$  fast gleich  $E_1$  ist. Bei wachsendem  $E_1$  steigt  $E_2$  langsamer, ohne jedoch ein Maximum zu erreichen.

Der S. 28 beschriebene Versuch mit der Schwefelsäure sowie das Diagramm zeigen schon, daß die Elektrolyse dieser Säure mit einer Stromspannung von weniger als 1,67 Volt nicht durchführbar wäre; die Stromstärke ist so gering, daß man vom praktischen Gesichtspunkte aus sagen kann, es geht unterhalb 1,67 Volt kein Strom durch die Lösung; es findet also auch keine nennenswerte Zersetzung statt. Ähnlich wie die Schwefelsäure verhalten sich auch die anderen Säuren, ebenso die Basen und Salze und vor allem die Salze der Schwermetalle, um deren Zersetzung es sich in der Elektroanalyse meist handelt. Es gibt für alle Elektrolyte einen gewissen Wert, welchen man der Spannung des Stromes erteilen muß, um eine dauernde Zersetzung des Elektrolyten zu bewirken. Diese Werte werden von Le Blanc Zersetzungswerte genannt und wurden von ihm für eine große Anzahl von Elektrolyten bestimmt. Nachstehende Tabelle zeigt die Zersetzungswerte einiger Metallsalze für  $\frac{1}{1}$  n-Lösungen:

ZnSO <sub>4</sub>	= 2,35 Volt		
ZnBr	= 1,80 „	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= 1,98 Volt
NiSO <sub>4</sub>	= 2,09 „	CdSO <sub>4</sub>	= 2,03 „
NiCl <sub>2</sub>	= 1,85 „	CdCl <sub>2</sub>	= 1,88 „
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= 1,52 „	CoSO <sub>4</sub>	= 1,92 „
AgNO <sub>3</sub>	= 0,70 „	CoCl <sub>2</sub>	= 1,78 „

Die Zersetzungswerte, welche man nach dem oben Ausgeführten als den konstanten Mindestbetrag der Polarisationsspannung einer Lösung bezeichnen kann, sind, wie aus der Tabelle hervorgeht, verschieden für die verschiedenen Metalle; für Sulfate und Nitrate desselben Metalles sind sie nahezu gleich, vgl. die Werte für die entsprechenden Cadmiumsalze.

Die Zersetzungsspannung  $e_z$  setzt sich nun zusammen aus dem an der Kathode zur Metallabscheidung erforderlichen Potential  $e_k$  und aus dem Potential an der Anode  $e_a$ , welches

erforderlich ist, um den dort auftretenden Bestandteil, z. B. Sauerstoff, abzuscheiden, es ist also:

$$e_z = e_k + e_a.$$

Da aber die Zersetzungsspannung die Minimalspannung bedeutet, welche erforderlich ist, um in einem gegebenen Elektrolyten eben einen Stromdurchgang zu bewirken, da sie mit anderen Worten die elektromotorische Kraft ist, welche dem Hauptstrom, mit welchem die Elektrolyse ausgeführt werden soll, entgegengeschaltet ist, so muß dem Hauptstrom eine höhere Spannung erteilt werden, um einen dauernden Stromdurchgang hervorzurufen, um also eine passende Stromstärke zu erzielen.

Dieser Mehraufwand an Spannung  $e_o$  hängt nun von dem Ohmschen Widerstand  $w$  des Elektrolyten und der gewollten Stromstärke ab nach der Ohmschen Formel:

$$i = \frac{e_o}{w} \text{ oder } e_o = i w.$$

Die Gesamtspannung  $E$ , welche das Voltmeter bei der Ausführung einer Elektroanalyse zwischen den Badklemmen anzeigt, setzt sich daher zusammen aus:

$$E = e_z + e_o = e_k + e_a + i w,$$

woraus sich die Stromstärke  $i$  ergibt:

$$i = \frac{E - (e_k + e_a)}{w}.$$

Diese Formel ist also der Ausdruck für das Ohmsche Gesetz, angewandt auf einen Elektrolyten (vgl. S. 28).

Dieselbe Formel kann auch zur Bestimmung des Zersetzungswertes  $e_z$  eines Elektrolyten in praktischen Fällen dienen. Aus  $i = \frac{E - (e_k + e_a)}{w}$  oder  $i = \frac{E - e_z}{w}$  (I) folgt:

$$e_z = E - i w.$$

Hierin ist  $E$  die am Voltmeter abgelesene Badspannung,  $i$  die vom Amperemeter angezeigte Stromstärke und  $w$  der Widerstand des Elektrolyten, der nach S. 17 bestimmt werden kann.

Den Widerstandswert  $w$  kann man indessen auch auf Grund von zwei, bei abgeänderter Stromstärke angestellten Beobachtungen aus der Rechnung eliminieren; denn wenn man bei einer

zweiten Beobachtung findet  $i_1 = \frac{E_1 - e_z}{w}$  (II), so ergibt sich aus den Gleichungen (I) und (II);

$$e_z = \frac{i_1 E - i E_1}{i_1 - i}.$$

Kennt man auf diese Weise den Wert für  $e_z$ , so ergibt sich auch der Wert für  $w$  aus einer der Gleichungen (I) oder (II).

Man kann die Zersetzungsspannung irgend einer Lösung auch in der Weise messen, daß man zwei Platindrähte als Elektroden in die Lösung taucht und die Stromspannung, die an einem angeschalteten Voltmeter beobachtet wird, ganz allmählich steigert, so lange, bis ein in den Stromkreis eingeschaltetes empfindliches Galvanometer einen dauernden Ausschlag gibt.

In zweierlei Richtung sind diese Zersetzungswerte von Bedeutung; erstens geben sie die zur Ausfällung eines Metalls nötige Minimalspannung an, dann aber, worauf hier schon hingewiesen sein mag, ermöglicht ihre Kenntnis auch die quantitative Trennung einzelner Metalle mittels Variation der Spannung. Enthält eine Lösung z. B. Silbernitrat und Zinksulfat, so wird sich, wie die Tabelle zeigt, bei 0,7 Volt Spannung nur das Silber ausscheiden, da Zn erst bei 2,35 Volt ausfällt. Man kann also mit einer zwischen 0,7 und 2,35 Volt liegenden Spannung zuerst das Silber quantitativ ausfällen und danach die Spannung über 2,35 Volt erhöhen, um das Zink zu fällen.

Auf die Bedeutung der Spannung für die elektrolytischen Trennungen hatte, wie schon erwähnt, zuerst Kiliauaufmerksam gemacht. Unter Benutzung der Studien Le Blancs hat später Freudenberg in Ostwalds Laboratorium die einschlägigen Verhältnisse genau untersucht. Die Anwendungen werden später bei den einzelnen Metallbestimmungen und Trennungen angegeben werden. Daß dieses Prinzip jedoch nicht allgemein zu Trennungen benutzt werden kann, wird sich weiter unten ergeben.

Gewöhnlich wird die Badspannung gemessen mittels eines Voltmeters, welches den Spannungsabfall, der zwischen den beiden Elektroden im Elektrolyten stattfindet, direkt in Volt und dessen Unterabteilungen anzeigt. Es ist dieses ein Ampere-meter mit sehr großem innerem Widerstande, während das zur Messung der Stromintensität dienende eigentliche Amperemeter, weil es in den Stromkreis selbst eingeschaltet wird und die Stromstärke nicht erheblich vermindern soll, einen möglichst kleinen Widerstand besitzen muß. Die Zuleitungsdrähte des Voltmeters werden jeder an einen der Elektrodenträger des

Elektrolysenstativs angeschlossen; das Instrument befindet sich also in einem Nebenschluß, parallel zum Elektrolyten geschaltet. Der Widerstand des Voltmeters ist so groß, daß der Strom mit nahezu unveränderter Spannung und zum allergrößten Teil durch die Zelle, und nur zu einem verschwindend kleinen Teile durch das Instrument geht. Wäre der Widerstand des Voltmeters nicht genügend groß, so würde ein größerer Teil des Stromes durch das Instrument gehen, und die Folge davon wäre eine Spannungserniedrigung an der zu messenden Zelle, wie sich leicht zeigen läßt.

Es sei (Fig. 8) eine elektrolytische Zelle  $Z$  zwischen den Punkten  $A$  und  $B$  eines Stromkreises eingeschaltet, und es soll die Spannung  $E$  zwischen  $A$  und  $B$  mittels des Voltmeters  $V$  gemessen werden. Die Stromstärke  $I$ , welche in der Leitung  $AZB$  vor Einschaltung des Voltmeters herrschte, setzt sich nach Einschaltung von  $V$  zusammen aus den beiden Stromstärken  $i$  in  $AZB$  und  $i'$  in  $AVB$ , so daß  $I = i + i'$ .<sup>1)</sup> Sind nun  $w$  und  $w'$  die Widerstände in den beiden Zweigströmen, so ist

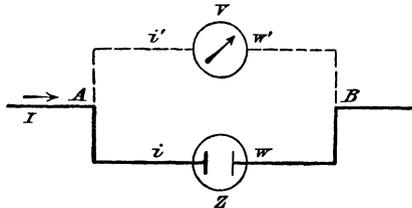


Fig. 8.

$$i = \frac{E}{w} \quad \text{und} \quad i' = \frac{E}{w'},$$

dennach

$$i + i' = E \left( \frac{1}{w} + \frac{1}{w'} \right) = \frac{E}{\frac{w + w'}{ww'}}$$

Da nun  $\frac{ww'}{w + w'}$  kleiner ist als  $w$ , so wird die Spannung  $E$  auf alle Fälle kleiner; sie behält aber ihren ursprünglichen Wert annähernd bei, wenn  $w'$  sehr groß ist. Alsdann ist auch  $i'$  sehr klein und  $i$  behält annähernd den ursprünglichen Wert  $I$ .

Das Voltmeter dient, wie erwähnt, dazu, den Potentialunterschied zwischen zwei Punkten des Stromkreises, also ge-

<sup>1)</sup> Streng genommen wird die Stromstärke  $I$  durch Anschaltung des Voltmeters, d. h. durch Herstellung eines weiteren Stromweges, etwas verstärkt, weil der Widerstand des ganzen Systems dadurch vermindert wird; für die obige Auseinandersetzung kommt dies nicht in Betracht.

wöhnlich die Badspannung zu messen. Bei elektroanalytischen Arbeiten ist es aber häufig erforderlich, ein Einzelpotential zu bestimmen, und wie hierzu verfahren wird, ergibt sich aus dem folgenden.

Wie S. 26 erwähnt wurde, entstehen an den Berührungstellen zwischen Metall und Flüssigkeit in einem Element verschiedene, voneinander unabhängige Potentialdifferenzen, deren Differenz die elektromotorische Kraft des Elementes ausmacht.

Man nennt diese Einzelpotentiale auch Potentialsprünge, indem man von folgender Vorstellung ausgeht. Sowohl in dem Teile des Stromkreises, welcher zwischen den Elektroden außerhalb eines Elementes, als in dem, welcher innerhalb des Elementes liegt, fällt die Spannung, gemessen zwischen irgend einem Punkte und dem Punkte des niedrigsten Potentials stetig ab. An den Berührungspunkten von Metall und Flüssigkeit dagegen ist die Änderung der Spannung eine plötzliche, sie erfolgt gleichsam sprungweise.

Solche Potentialsprünge bilden sich nun auch an den Platinelektroden in einem Elektrolyten, wenn die Spannung des primären Stromes den Zersetzungswert erreicht hat, und man kann die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes ebenso wie diejenige eines gewöhnlichen galvanischen Elementes als die Differenz von zwei voneinander unabhängigen Potentialsprüngen, einem kathodischen und einem anodischen betrachten (S. 26). Da oberhalb der Zersetzungsspannung das Metall des Elektrolyten auf der Kathode erscheint, so muß der Potentialsprung der Kathode beim Zersetzungspunkt der Lösung gleich der Potentialdifferenz sein, die das an der Kathode ausgeschiedene Metall freiwillig gegenüber der Lösung zeigt (Le Blanc).

Die Kenntnis der Einzelpotentiale ist in neuerer Zeit von großer Bedeutung für die Elektroanalyse geworden. Früher begnügte man sich damit, bei der elektrolytischen Abscheidung eines Metalls aus seiner Lösung die Gesamtspannung zu berücksichtigen; man gab dem Bade eine etwas höhere Spannung als dem Zersetzungswerte (S. 30) entspricht. Trennungen zweier Metalle glaubte man durchführen zu können, wenn man, wie in dem Beispiel S. 32 angedeutet, die Spannung zuerst zwischen den Zersetzungswerten der beiden Metalle hielt und sie dann nach Ausfällung des einen Metalls über den Zersetzungswert des zweiten Metalls erhöhte. Aus den Untersuchungen Le Blancs ergibt sich jedoch eine viel genauere Richtschnur, welche zu befolgen ist; von Wichtigkeit ist nämlich, daß die Kathode, an welcher das Metall abgeschieden werden soll,

durch den Strom mindestens auf das Potential gebracht werden muß, welches das Metall von selbst gegen die Lösung annimmt. Auf die Nichtbeobachtung dieser Regel sind manche Mißerfolge bei einzelnen früheren Arbeitsmethoden zurückzuführen. Daß es nicht immer genügt, die Gesamtspannung zu messen und zu regulieren, um die Abscheidung eines Metalls oder die Trennung zweier Metalle quantitativ durchzuführen, leuchtet ein, wenn man erwägt, daß die Gesamtspannung, wie sie das Voltmeter anzeigt, sich zusammensetzt aus dem Potentialsprung an der Kathode und dem an der Anode. Da diese beiden Potentiale voneinander unabhängig sind und sich im Verlauf der Analyse infolge der abnehmenden Konzentration der Metalllösung verändern, und zwar ebenfalls unabhängig voneinander, so kann es geschehen, daß bei einer einfachen Metallfällung das zur guten Abscheidung des Metalls erforderliche Kathodenpotential sich in einer für die Abscheidung ungünstigen Weise ändert, daß aber infolge der gleichzeitigen, unabhängigen Änderung des Anodenpotentials die Gesamtspannung eine erhebliche Änderung nicht erleidet. Bei der Einzelfällung kann dann der Punkt eintreten, wo die für die Metallfällung so ungünstige Wasserstoffabscheidung einsetzt. Bei einer Trennung kann das Kathodenpotential den Wert erreichen, bei welchem schon das zweite Metall sich abscheidet, so daß eine quantitative Trennung unmöglich wird.<sup>1)</sup>

Es ist daher hier am Platze, einiges über die Methoden zur Messung der Einzelpotentiale anzugeben. Da aber die Messung von Einzelpotentialen praktisch immer auf die Messung einer Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Einzelpotentialen, von denen das eine bekannt ist, hinausläuft, so muß zunächst beschrieben werden, wie man eine Potentialdifferenz bestimmt. Das gewöhnlich angewandte Verfahren ist die Kompensationsmethode nach Poggendorff.

Ähnlich wie die Messung von Widerständen auf dem Vergleich des zu messenden Widerstandes mit einem bekannten Widerstande in der Wheatstoneschen Brücke beruht (s. S. 18), so bedient man sich zur Messung von Potentialunterschieden oder elektromotorischen Kräften einer Stromquelle, welche eine bekannte und unveränderliche elektromotorische Kraft besitzt.

---

<sup>1)</sup> Analoge Verhältnisse bestehen bei den gewöhnlichen analytischen Methoden. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Chlornatrium, welche Kaliumchromat enthält, eine Lösung von Silbernitrat allmählich hinzu, so fällt zuerst nur Chlorsilber aus, und erst wenn alles Chlornatrium zersetzt ist, wirkt überschüssiges Silbersalz auf das Chromat ein unter Fällung von Silberchromat.

Eine solche Stromquelle bilden die sogenannten Normalelemente, z. B. das Westonelement. Der eine Pol dieses Elements besteht aus Quecksilber, in Berührung mit Mercur-sulfat, der andere aus Cadmium in Berührung mit Cadmium-sulfat. Die Metallsalze sind jedoch nicht, wie in gewöhnlichen Elementen, in Lösung beliebiger Konzentration, sondern in Form einer Mischung von festem Salz mit gesättigter Lösung vorhanden, wodurch die Wirkung des Elements konstanter wird.<sup>1)</sup> Die stromerzeugende Reaktion besteht darin, daß am Cadmiumpole metallisches Cadmium in Lösung geht und am Quecksilberpol sich aus dem Mercur-sulfat metallisches Quecksilber ausscheidet, ähnlich wie im Daniellelement Zink gelöst und Kupfer abgeschieden wird. Der Strom fließt im Normalelement innen vom Cadmium zum Quecksilber und außen vom Quecksilber zum Cadmium. Die elektromotorische Kraft des Westonelementes ist  $1,0186 - 0,00038(t - 20)$  Volt;  $t$  ist die Temperatur des Elementes beim Gebrauche, also gewöhnlich die Zimmertemperatur, und das Korrektionsglied der Formel zeigt, daß die Kraft des Elementes von der Temperatur äußerst wenig beeinflußt wird.

Die Messung einer elektromotorischen Kraft gestaltet sich nun in folgender Weise. Man stellt einen Stromkreis her aus einem Akkumulator  $A$  (Fig. 9) und einem Draht  $BC$  von gleichförmigem Querschnitte und hohem Widerstande; dann herrscht in dem Drahte zwischen seinem Endpunkte  $B$  und irgendeinem anderen Punkte  $D, D'$  oder  $C$  ein gewisser Spannungsabfall, den man mit Hilfe des Normalelementes in folgender Weise messen kann. Zweigt man von  $B$  einen Nebenstromkreis  $BGED$  ab, in welchem das Normalelement  $E$  und ein empfindliches Galvanometer  $G$  (s. S. 42) eingeschaltet sind, und zwar das Normalelement so, daß seine Stromrichtung  $e$  derjenigen des

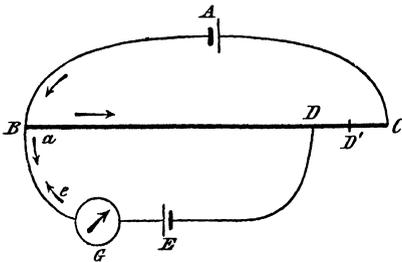


Fig. 9.

<sup>1)</sup> Die Lösung bleibt also mit beiden Salzen stets gesättigt; hierdurch wird eine konstante Konzentration der Salze, von welcher ja die elektromotorische Kraft des Elementes gemäß der Nernstschen Formel abhängt, erreicht. Andernfalls würde bei der Stromentnahme die Konzentration des Cadmiumsulfats zunehmen, die des Mercur-sulfats abnehmen, und das Element würde unkonstant werden.

Nebenstromes  $a$  entgegengesetzt ist, so kann man durch Verschieben des Gleitkontaktes  $D$  auf dem Gefällsdrahte einen Punkt erreichen, für welchen das Galvanometer  $G$  keinen Strom mehr anzeigt. Alsdann ist der Spannungsabfall im Drahte zwischen  $B$  und  $D$  gleich der elektromotorischen Kraft des Normalelementes  $E$ , also etwa gleich 1,0186 Volt.

Schaltet man jetzt an Stelle des Normalelementes  $E$  eine unbekanntelektromotorische Kraft  $E_x$  ein und verschiebt den Schleifkontakt wieder bis zu einem Punkte  $D'$ , für welchen das Galvanometer auf Null zeigt, so verhält sich die zu messende elektromotorische Kraft  $E_x$  zu der des Normalelementes, 1,0186, wie die Drahtlänge  $BD'$  zu  $BD$ . Die Drahtlängen sind aber in Millimeter bekannt, so daß  $E_x = 1,0186 \frac{BD'}{BD}$  die gesuchte elektromotorische Kraft ist.

Es bietet also keine Schwierigkeit, eine Potentialdifferenz zu bestimmen, d. h. an einem beliebigen Elemente, dessen Kathodenpotential  $E_K$  und dessen Anodenpotential  $E_A$  ist, den Wert  $E_K - E_A$  in Volt zu messen. Hiermit wissen wir aber noch nichts über die Werte  $E_K$  und  $E_A$  der beiden Einzelpotentiale. Sind wir jedoch imstande, ein Element herzustellen, bei welchem eines der beiden Einzelpotentiale den Wert Null hat, so gibt uns offenbar die Bestimmung der elektromotorischen Kraft dieses Elementes direkt den Wert des anderen Einzelpotentials.

Ein solches Element erhält man, wenn man in einem Glasgefäße metallisches Quecksilber mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet und von oben her ein Capillarrohr in die Säure eintauchen läßt, aus welchem Quecksilber in feinen Tropfen ausfließt. Verbindet man das am Boden des Gefäßes ruhende Quecksilber mit dem Quecksilber in dem Rohre, aus welchem das Metall herabtropft, so läßt sich in dem Schließungsdraht ein Strom nachweisen, welcher von dem unteren Quecksilberpol zu dem Quecksilber im Tropfrohr fließt. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes läßt sich messen; und da, wie Helmholtz aus theoretischen Erwägungen<sup>1)</sup> geschlossen hat, die obere Quecksilberelektrode (Tropfelektrode) das Potential Null besitzt, so stellt die elektromotorische Kraft dieses Elementes das Potential des ruhenden Quecksilberpols dar.

Auf die Theorie des Elementes einzugehen, ist hier nicht der Ort; es soll nur erwähnt werden, daß wir es hier mit

<sup>1)</sup> Die Richtigkeit dieser Erwägungen wird aber von anderer Seite (Nernst) bezweifelt.

einer sogenannten Konzentrationskette zu tun haben. Wir haben S. 26 gesehen, daß verschiedene Metalle, wenn sie als Elektroden in einem Elektrolyten einander gegenüber gestellt werden, verschiedene Potentiale annehmen, daß sich also ein Strom zwischen den Elektroden bildet, wenn sie außen mit einander leitend verbunden werden. Wir haben ferner gesehen (S. 27), daß zwei Bleche von demselben Metalle in einem und demselben Elektrolyten keine Spannungsdifferenz zeigen. Befinden sich aber zwei Elektroden von demselben Metall einander gegenüber in einem Elektrolyten, dessen Konzentration an dem einen Pole höher ist als an dem anderen, so entsteht eine Potentialdifferenz; das Metall, welches in Berührung mit der verdünnten Lösung ist, wird hier ionisiert, also aufgelöst, und an der gegenüber liegenden Elektrode entladen, also abgeschieden, so daß nach dem Schließen eines solchen Elementes ein Strom im Inneren von der Seite niedrigerer Konzentration nach der Seite höherer Konzentration fließt. Eine solche Zusammenstellung nennt Nernst eine Konzentrationskette.

Kommt Quecksilber in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, so kann man annehmen, daß sich minimale Mengen von Mercurioionen in der Lösung befinden; dieselben rühren her entweder von minimalen Spuren von Quecksilberoxyd, die dem Metall anhafteten und sich in der Säure lösten, oder sie werden durch Einwirkung des in der Säure gelösten Sauerstoffs auf das Quecksilber gebildet. Das Potential des ruhenden Quecksilbers in dem Element mit der Tropfelektrode verdankt also in jedem Falle seine Entstehung der Berührung von metallischem Quecksilber mit der Lösung seiner Ionen; und zwar ist das Potential negativ, weil, wie S. 25 angeführt, bei den edlen Metallen der elektrolytische Lösungsdruck sehr gering und kleiner ist als der osmotische Druck ihrer Ionen.

Das nach dem oben Ausgeführten bekannte Einzelpotential des Quecksilbers gegen die Lösung von Mercurioionen bleibt nun dasselbe, wenn wir, wie auf S. 37 angedeutet, ein Element herstellen, in welchem die eine Elektrode aus Quecksilber in Berührung mit Mercurioionen besteht, während die andere Elektrode ein beliebiges Metall in einem anderen Elektrolyten ist. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette können wir nach der Kompensationsmethode messen (s. S. 35) und haben dann von den gefundenen Volt nur das bekannte Potential der Quecksilberelektrode abzuziehen, um das Potential der anderen Elektrode zu erhalten.

Dieses sind in großen Umrissen die Prinzipien, auf welchen

die Messung der Einzelpotentiale beruht, und es bleibt nur noch zu zeigen übrig, wie die Messung sich in der Praxis gestaltet. Es wurde vorhin gesagt, daß wir aus der Elektrode, deren Potential bestimmt werden soll, und der Quecksilber- elektrode eine Kette herzustellen haben. Dies muß natürlich möglich sein, ohne daß die Elektroanalyse, welche eine solche Untersuchung erfordert, gestört wird, und man erreicht den Zweck dadurch, daß man eine sogenannte Hilfselektrode (Bezugselektrode, Normalelektrode) herstellt und dieselbe in der weiter unten beschriebenen Weise mit der zu untersuchenden Elektrode zu einer Kette vereinigt.

Das in Fig. 10 in halbnatürlicher Größe abgebildete Glasgefäß enthält auf dem Boden eine Schicht Quecksilber, welche durch einen in den Boden eingeschmolzenen Platin-draht mit der Klemmschraube in Verbindung steht. Das Quecksilber wird mit einer Lage Mercurosulfat *M* überschichtet und das Gefäß mit 2n-Schwefelsäure, die mit Mercurosulfat gesättigt ist, fast ganz gefüllt. Das seitlich angeschmolzene Glasrohr trägt in der Mitte des horizontalen Teiles einen Hahn *H* mit angeschmolzenem Trichter; in der Figur ist der Hahn im Querschnitt

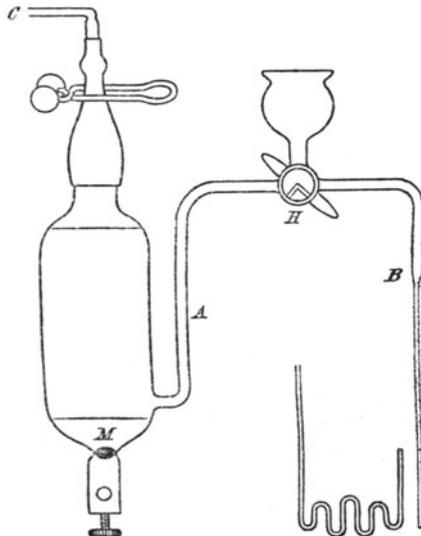


Fig. 10.

gezeichnet, um die im rechten Winkel verlaufende Durchbohrung erkennen zu lassen, welche gestattet, den Trichter entweder mit der Hälfte *A* oder mit der Hälfte *B* des Glasrohres in Verbindung zu setzen oder aber durch die in der Figur angedeutete Stellung alle Verbindungen zu unterbrechen. Stellt man die Verbindung des Trichters mit *A* her, so läßt sich, nach Öffnen des Quetschhahnes, durch Einblasen von Luft bei *c* die Schwefelsäure bis an den Hahnschlüssel heben; darauf wird die erwähnte Verbindung unterbrochen, und die Rohrhälfte *A* bleibt ein für allemal mit der Säure gefüllt.

Verbindet man den Trichter mit der Rohrhälfte *B*, so

kann man diese Hälfte vom Trichter aus mit einer beliebigen Lösung füllen. Das Rohr *B* läuft in ein Capillarrohr aus, dessen Ende mehrfach auf- und abgebogen und schließlich nach oben gerichtet ist. Die Form des Capillarrohrs ist in der Figur gesondert gezeichnet; in Wirklichkeit steht die Ebene, in welcher die Biegungen liegen, senkrecht zur Ebene des Papiers. Die beschriebene Form des Rohrendes soll die Vermischung des Elektrolyten mit der Füllung des Rohres *B* möglichst verhüten; die Füllung besteht ohnehin aus einer gegen den Elektrolyten indifferenten Flüssigkeit, gewöhnlich aus einer Lösung von Natriumsulfat.

Diese Vorrichtung stellt also die bei dem Tropfelektroden-elemente beschriebene untere Quecksilberschicht dar, in Berührung mit einer Lösung, welche sehr wenig Mercuroionen enthält, da Mercurosulfat sehr wenig löslich ist. Die Natriumsulfatlösung dient nur als indifferente, leitende Flüssigkeit; taucht nämlich das Ende des Capillarrohrs in einen Elektrolyten, so vermittelt die Natriumsulfatlösung die Leitung zwischen dem Elektrolyten und der Schwefelsäure, indem Sulfatlösung und Schwefelsäure sich in dem capillaren Raum um den nicht gefetteten, nach allen Seiten hin geschlossenen Hahnschlüssel berühren.

Bringt man alsdann die Mündung des Capillarrohrs möglichst nahe an die Elektrode, deren Potential gemessen werden soll, heran, z. B. an die als Kathode dienende Netzelektrode (Fig. 24), auf welcher ein Kupferniederschlag in der Bildung begriffen ist, und verbindet die Netzelektrode durch einen Draht mit der Schraubenklemme der Hilfselektrode, so bildet diese Kombination ein galvanisches Element, dessen Kette sich zusammensetzt aus: Quecksilber-Merkurosulfat, Elektrolyt-Kupfer.

Wir haben also auf diese Weise das gewünschte Element hergestellt, dessen zu messende elektromotorische Kraft sich zusammensetzt aus dem Potentialsprung an der Kathode (in diesem Fall am Kupferüberzug auf der Netzelektrode) und dem ein für allemal bekannten Potentialsprung am Quecksilber in der Hilfselektrode. Wir brauchten daher nur die elektromotorische Kraft dieses Elementes nach der S. 36 angedeuteten Methode zu messen und könnten alsdann das Potential des betreffenden Metalls gegen den Elektrolyten berechnen.

Nun kommt es aber für die Zwecke der Elektroanalyse nicht auf die Bestimmung des Wertes eines solchen Einzelpotentials an; es handelt sich vielmehr um folgendes: Wenn man die Elektrolyse sich selbst überlasse, so würde, wie später ausgeführt wird, das Kathodenpotential im Verlaufe der Opera-

tion steigen, was für die Abscheidung gewisser Metalle von Nachteil wäre. Das Potential muß daher konstant gehalten werden, und da das Potential der Hilfselektrode unveränderlich ist, so kommt es darauf an, die elektromotorische Kraft des oben beschriebenen Hilfselementes konstant zu halten, und zwar auf einem Werte, wie er von den Autoren als der günstigste ermittelt und für die einzelnen Bestimmungen zahlenmäßig angegeben ist.

Hierzu bedient man sich der von H. J. S. Sand<sup>1)</sup> angegebenen Anordnung; von diesem Autor stammt auch die Form der S. 39 abgebildeten Hilfselektrode.

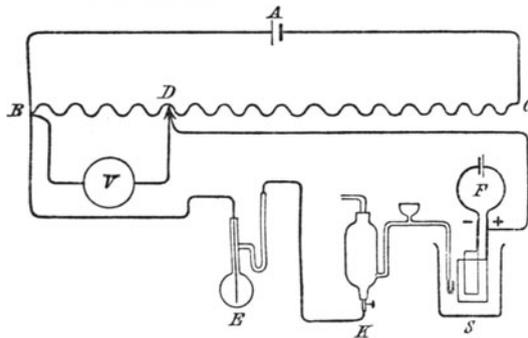


Fig. 11.

Der Akkumulator *A* liefert den Stromkreis *ABDC* (s. Fig. 11), dessen wichtigsten Teil der Gefällsdraht *BC* bildet. Von letzterem zweigt der Stromkreis *BEKSD* ab, durch welchen ein Teil des Akkumulatorstromes von *B* aus fließt, während der Gegenstrom von der elektromotorischen Kraft des Hilfselementes *KS* geliefert wird. Durch Verschieben des Gleitkontaktes *D* wird die Potentialdifferenz *BD* im Gefällsdraht so lange verändert, bis sie der gegengeschalteten elektromotorischen Kraft von *KS* die Wage hält, was an der Nullstellung des weiter unten beschriebenen Capillarelektrometers *E* erkannt wird. Die alsdann zwischen *B* und *D* herrschende Potentialdifferenz wird direkt abgelesen auf einem in den Punkten *B* und *D* angelegten empfindlichen Voltmeter *V*. Der so erhaltene Wert in Volt gibt also die Potentialdifferenz in der Kette *KS* an; dieser Wert soll, wie oben dargelegt, konstant gehalten werden, was durch

<sup>1)</sup> The rapid electrolytical deposition and separation of metals. Transactions of the Chemical Society **91**, 380 (1907), London.

Regulierung des Analysenstromes in der weiter unten S. 137 beschriebenen Weise bewirkt wird.

Das bei diesen Potentialmessungen als sogenanntes Nullinstrument benutzte Capillarelektrometer von Lippmann<sup>1)</sup> besteht in seiner gebräuchlichsten Form aus einem Glaskölbchen (in Fig. 12 in natürlicher Größe abgebildet), an welches ein seitlich absteigendes Capillarrohr *A* angeschmolzen ist; letzteres erweitert sich unten zu einem 6 mm weiten aufsteigenden Schenkelrohr *B*. Das Kölbchen ist etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt; darüber steht mit Mercurosulfat gesättigte Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  und 6 Vol.  $H_2O$ ).

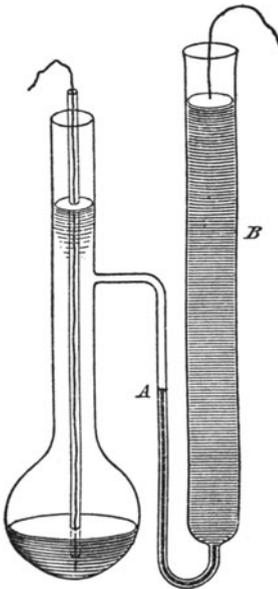


Fig. 12.

Die Säure steht ungefähr in der Mitte des Capillarrohres in Berührung mit Quecksilber, welches den aufrechten Schenkel *B* bis zu der in der Figur angedeuteten Höhe anfüllt. Ein Platindraht taucht in das Quecksilber des Schenkelrohres *B* und ein zweiter in den Boden eines Glasröhrchens eingeschmolzener taucht mit dem aus dem Boden hervortretenden Ende in das im Kölbchen befindliche Quecksilber. Die Wirkung des Instrumentes als Elektrometer beruht auf folgendem. Nach den Capillaritätsgesetzen stellt sich die Oberfläche von Quecksilber, als einer die Glaswandung nicht benetzenden Flüssigkeit, in der kommunizierenden Röhre, welche aus dem Capillarrohre und dem weiteren Schenkel besteht, im Capillarrohre tiefer als die Oberfläche in dem weiteren Schenkel.

Diese Erscheinung hat ihre Ursache in der Oberflächenspannung des Quecksilbers, die man sich wie die Wirkung einer die ganze Quecksilbermasse umspannenden Kautschukmembran vorstellen kann. Die Oberflächenspannung ist bestrebt, das Quecksilbervolumen auf ein Minimum zu reduzieren, was sich an der Wölbung der Oberfläche zu erkennen gibt.

<sup>1)</sup> Ein Nullinstrument dient nicht zum Messen eines Stromes, sondern zum Nachweis der Abwesenheit von Potentialunterschieden, z. B. wenn zwei gegeneinander gerichtete Ströme sich gegenseitig aufheben.

Wirken aber Kräfte auf der Quecksilberoberfläche dieser Spannung entgegen, so steigt das Niveau im Capillarrohre; dabei flacht die Wölbung sich ab.

Ohne auf die Theorie des Instrumentes näher einzugehen, sei nur bemerkt, daß Potentialdifferenzen, welche der Quecksilberoberfläche erteilt werden, die Oberflächenspannung verändern, so daß z. B., wenn ein schwacher Strom durch das Quecksilber im Kölbchen und die Schwefelsäure nach dem Quecksilber in *A* geleitet wird, das Niveau in *A* sinkt. Soll nun nach dem Schema Fig. 11, S. 41 die Potentialdifferenz, welche der Akkumulatorenstrom zwischen *B* und *D* erzeugt, gleich derjenigen gemacht werden, welche durch das Element *KS* erzeugt wird, so braucht man nur den Gleitkontakt *D* so lange hin und her zu schieben, bis das Capillarelektrometer auf Null einsteht. Zur genauen Beobachtung des Standes der Quecksilberkuppe in *A* (Fig. 12) ist am Stativ des Elektrometers ein kurzes Mikroskop angebracht.

Eine Anwendung der beschriebenen Vorrichtung nebst Abbildung ist weiter unten bei der Bestimmung des Wismuts gegeben.

### Ausführung der Elektroanalyse.<sup>1)</sup>

#### Einwirkung des Stromes auf die Elektrolyte.

Wenn es sich nun darum handelt, eine elektrolytische Metallfällung auszuführen, so ist die erste Frage: welches ist die passendste Zusammensetzung der zu analysierenden Lösung? Ist es doch schon in der gewöhnlichen Gewichtsanalyse nicht gleichgültig, in welcher Lösung man die Fällung bewirken will. Hierüber lassen sich indes keine allgemein gültigen Regeln feststellen; die Praxis hat die meisten der gebräuchlichen Elektrolyte ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung nach aufgestellt, und man darf sich bei der Ausführung einer Fällung nicht weit von den gegebenen Vorschriften entfernen. Die Theorie hat allerdings in mancher Hinsicht aufklärend ge-

---

<sup>1)</sup> Die in früheren Auflagen beschriebenen und abgebildeten vollständigen Einrichtungen für elektroanalytische Arbeiten sind in die vorliegende Auflage nicht aufgenommen worden, weil dieselben mit der fortschreitenden Technik sich häufig ändern und, dem speziellen Bedürfnis angepaßt, leicht durch elektrotechnische Geschäfte bezogen werden können. Der Mechaniker des hiesigen Laboratoriums, Herr Gottfried Meyer, ist jederzeit imstande, die gewünschten Apparate und Einrichtungen zu liefern.

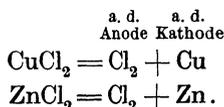
wirkt, ist aber noch nicht bis zu der Ausbildung gekommen, daß sie die Führerschaft allein übernehmen könnte.

Die Bereitung der Elektrolytflüssigkeit ist daher in jedem einzelnen Falle angegeben, und es seien nur folgende allgemeine Gesichtspunkte erwähnt. Es liegt am nächsten, wo nur immer möglich, die gewöhnlichen Salze der Metalle anzuwenden, so wie man sie bei den vorbereitenden Arbeiten in Lösung erhält. Die Anwendbarkeit solcher Lösungen, wie von Sulfaten und Chloriden, bildet jedoch die Ausnahme, wie aus den Beschreibungen der Methoden hervorgehen wird; Nitrate sind in den meisten Fällen ganz ungeeignet. Über die komplexen Salze siehe weiter unten.

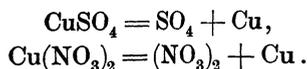
Sehen wir an der Hand einiger Beispiele zu, wie die Reaktionen in den vom Strom durchflossenen Elektrolyten verlaufen, wobei, wenn im Sinne der älteren Anschauungsweise gesagt wird, „der Strom zersetzt die Lösungen“, dies des einfacheren Ausdrucks halber gestattet sei (vgl. S. 3).

#### Einfache Elektrolyte.

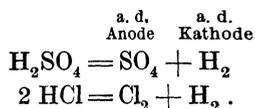
Leitet man z. B. durch die Lösung eines Haloidsalzes einen galvanischen Strom, so scheidet sich das Halogen an der Anode (am positiven Pol), das Metall an der Kathode (am negativen Pol) aus:



Die Sauerstoffsalze verhalten sich ähnlich:



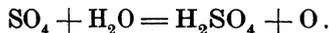
Ebenso werden auch mehrere Säuren zerlegt:



Welche große Bedeutung die Entwicklung von Wasserstoff hat, wird weiter unten erörtert.

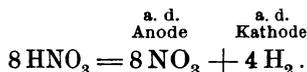
Die Produkte der Zerlegung bei der Elektrolyse erleiden indes in den meisten Fällen chemische Einwirkungen oder Einwirkungen der Elektroden; es vollziehen sich in der Zelle verschiedene sekundäre Reaktionen (S. 3).

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat zwischen Platinelektroden besteht der sekundäre Prozeß darin, daß die Säuregruppe  $\text{SO}_4$ , welche an der Anode durch Entladung des Sulfations  $\text{SO}_4''$ , entstanden ist und für sich nicht existieren kann, sich mit Wasser umsetzt:



Man beobachtet daher am positiven Pol das Auftreten von Sauerstoffgas, welches zum Teil erst durch diese sekundäre Reaktion gebildet wird. Aber auch primär spaltet das Wasser bei der Elektrolyse wässriger Lösungen Sauerstoff ab. Bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure setzt sich das an der Anode freiwerdende Chlor zum Teil mit Wasser um unter Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure, Unterchlorsäure usw. Ähnliche sekundäre Erscheinungen beobachtet man auch bei der Elektrolyse von Chloriden. Unterwirft man z. B. eine Lösung von Chlorammonium der Elektrolyse, so wirkt u. a. das freiwerdende Chlor auf noch unzersetztes Salz, unter Bildung von Stickstoff bzw. Chlorstickstoff ein. Haloidsalze der alkalischen Erden verhalten sich ähnlich.

Salpetersäure liefert bei der Elektrolyse in erster Linie:

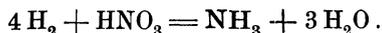


Die Nitratgruppe zerfällt dann weiter:



der Sauerstoff entweicht, während das Anhydrid mit Wasser die Salpetersäure zurückbildet.

Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht hingegen nicht, sondern wirkt reduzierend auf die noch unzersetzte Salpetersäure:

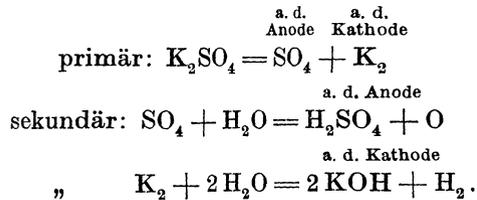


Es bildet sich zunächst Ammoniumnitrat, aber bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Kupfersalzes und freier Schwefelsäure oder eines Sulfates (s. Bestimmung der Salpetersäure) ist diese Umsetzung eine vollständige, es bildet sich als Endprodukt Ammoniumsulfat.

Die Zersetzung der Salpetersäure hat für die Elektroanalyse praktische Bedeutung. Es wird nämlich aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung, welche Kupfer und Zink enthält, nur das Kupfer reduziert, so daß dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle benutzt werden kann. Läßt man aber

den Strom nach der Reduktion des Kupfers noch längere Zeit einwirken, so wird nach und nach alle Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und dementsprechend auch Zink aus der Lösung ausgeschieden.

Elektrolysiert man Salze von Metallen, welche Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, wie die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, so treten auch an der negativen Elektrode (Kathode) sekundäre Reaktionen auf<sup>1)</sup>:



Die Zersetzungsprodukte sind demnach Schwefelsäure und Sauerstoff an der Anode, Kaliumhydroxyd und Wasserstoff an der Kathode. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des gebildeten Wasserstoffs und Sauerstoffs seine Entstehung der primären Elektrolyse des Wassers selbst verdankt (siehe oben). Besteht die Kathode jedoch aus Quecksilber, so vereinigt sich das Kalium mit dem Quecksilber zu Kaliumamalgam. Von dieser Eigenschaft des Kaliums, sowie auch anderer Metalle, Amalgame zu bilden, wird in der Elektroanalyse Gebrauch gemacht, wie sich bei der Beschreibung der Methoden ergeben wird.

Die an der negativen Elektrode (Kathode) ausgeschiedenen Schwermetalle können ebenfalls durch Einwirkung auf die Lösung sekundäre Produkte erzeugen. So setzt sich z. B. bei der Elektrolyse von Cuprichlorid das ausgeschiedene Kupfer mit dem gelösten Salze zu Cuprochlorid um; Kupferacetat liefert an der Kathode ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd (oder Oxydul).

Die bei der Elektrolyse organischer Verbindungen an einer Elektrode freiwerdenden Gruppen können ähnlich wie die anorganischen Gruppen zersetzt werden und verschiedene Produkte liefern.

Die Elektrolyse von Kaliumacetat z. B. müßte als Endprodukte Kalium (Kaliumhydroxyd) und Essigsäure liefern.

<sup>1)</sup> Daß die H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Entwicklung hier eine sekundäre Reaktion ist, wird von verschiedenen Autoren bestritten; vgl. Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie, 4. Aufl., S. 287; Danneel, Elektrochemie I, S. 183 (Sammlung Göschen).

Statt dessen spaltet sich die Essigsäure entweder in Kohlendioxyd und Äthan  $C_2H_6$ , oder es wird noch durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Äthan Äthylen  $C_2H_4$  gebildet<sup>1)</sup>.

Baldriansaures Kalium liefert neben Baldriansäure, Kohlendioxyd und Dibutyl; letzteres wird durch fortgesetzte Elektrolyse zu Isobutylen und Wasser oxydiert.

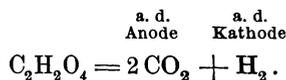
Bernsteinsaures Natrium liefert u. a. Äthylen und Kohlendioxyd; milchsaures Kalium zerfällt in Kohlendioxyd und Acetaldehyd.

Für die Zwecke der quantitativen Elektroanalyse eignen sich, wie aus vorstehendem hervorgeht, vorzugsweise solche Lösungen, welche möglichst glatt, ohne Bildung störender Zwischenprodukte durch den Strom zersetzt werden. Der Natur der Sache nach sind Lösungen, welche eine freie Mineralsäure enthalten, des großen Leitvermögens (S. 16) wegen zur Elektrolyse sehr geeignet.

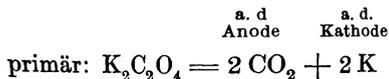
### Komplexe Elektrolyte.

Von den komplexen Salzen sind die Oxalate zur Bestimmung und zur Trennung von Metallen vielfacher Anwendung fähig<sup>2)</sup>.

Die Oxalsäure zerfällt in der Hauptsache durch den Strom nach folgender Gleichung:



Unterwirft man Kaliumoxalat der Elektrolyse, so sind die hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte:<sup>3)</sup>



<sup>1)</sup> Die Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats ist durch Untersuchungen von F. Foerster und A. Piguet erweitert worden. Diese Untersuchungen hatten hauptsächlich den Zweck, festzustellen, wie die Elektrolyse verläuft, wenn Elektroden von glattem Platin, von platinier-tem Platin, von Eisen, Palladium oder Iridium angewandt werden [Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 729 (1904)].

<sup>2)</sup> Siehe Classen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, 1662, 2771 (1881), 17, 2467 (1884), 18, 1104, 1687 (1885), 19, 323 (1886), 20, 504 (1887), 21, 2900 (1888).

<sup>3)</sup> Ausführliche Untersuchungen über die Elektrolyse der Oxalsäure unter Anwendung von glatten und platinieren Platinelektroden hat F. Salzer veröffentlicht [Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 897 (1902)].

a. d. Kathode



a. d. Kathode



Bei Anwendung von Ammoniumoxalat enthält die zersetzte Lösung Ammoniumhydrocarbonat; dieses zerfällt zum Teil wiederum in Ammoniak und Kohlendioxyd.

Bei der Elektrolyse von komplexen Oxalaten, so beispielsweise von Ammoniumzinkoxalat, tritt Zersetzung in der Art ein, daß das Zinkoxalat in Zink und Kohlendioxyd, das Ammoniumoxalat in Ammonium und Kohlendioxyd zerfällt. Das am positiven Pol auftretende Kohlendioxyd vereinigt sich mit dem Ammonium zu Hydrocarbonat.

Bei der Zersetzung von Oxalaten treten keine Produkte auf, welche die reduzierten Metalle angreifen; eine Einwirkung auf den Niederschlag ist selbst dann nicht zu befürchten, wenn der Strom während der Zersetzung schwächer wird. Nach beendeter Reduktion kann man ohne weiteres die zersetzte Flüssigkeit abgießen und das Gewicht des ausgeschiedenen Metalls bestimmen (siehe weiter unten).

Viele Jahre hindurch haben die von mir in Vorschlag gebrachten komplexen Oxalate die besten Resultate ergeben. Neuere im Jahre 1901 im hiesigen Institut ausgeführte Untersuchungen haben indes ergeben, daß auch bei Anwendung von Oxalaten Kohlenstoff als solcher oder in Form von Kohlenstoffverbindungen abgeschieden werden kann. Diese Kohlenstoffabscheidung läßt sich zwar in den allermeisten Fällen umgehen. Eine Ausnahme aber bilden Nickel und Kobalt, welche unter allen Umständen kohlenstoffhaltig ausfallen. Nichtsdestoweniger ist die Abscheidung von Nickel aus dem komplexen Oxalat von praktischer Bedeutung bei der Trennung des Metalls von Chrom oder Aluminium, z. B. bei der Analyse von Qualitätsstählen. Diese enthalten neben Nickel, Chrom und Aluminium noch andere Metalle, wie z. B. Kupfer, welches bei der Trennung gleichzeitig mit dem Nickel ausgeschieden wird, so daß dann sowieso eine weitere Behandlung des kupferhaltigen Nickels erforderlich ist.

Die Anwendung von Citraten, Tartraten oder Phosphaten ist wenig empfehlenswert, weil in solchen Lösungen unter allen Umständen stark kohlenstoffhaltige, bzw. phosphorhaltige Metalle ausgeschieden werden und die Resultate daher zu hoch ausfallen.

<sup>1)</sup> s. Fußnote S. 46.

Ob die klaren Lösungen, welche man erhält, wenn man ein Metallsalz, z. B. Zinksulfat mit Kaliumoxalat fällt und den Niederschlag durch einen Überschuß von Kaliumoxalat zum Verschwinden bringt, Doppelsalze oder komplexe Salze enthalten, mag hier unentschieden bleiben. Besteht der chemische Unterschied zwischen Doppelsalzen und komplexen Salzen darin, daß die Lösungen der Doppelsalze alle Reaktionen der einzelnen Salze zeigen, während in den Lösungen der komplexen Salze das im komplexen Ion vorhandene Metall nur einige oder gar keine seiner Reaktionen zeigt (anomale Reaktionen), so müssen die betreffenden Oxalatlösungen als schwach komplex angesehen werden; denn sie geben nur einige der gewöhnlichen Metallreaktionen. Der Umstand ferner, daß diese Oxalate durch den Strom so glatt zersetzt werden, spricht ebenfalls mehr für ihre Zugehörigkeit zu den Doppelsalzen als zu den komplexen Salzen.

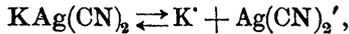
Nun spielen aber einige Metallverbindungen, welche man zu den entschieden komplexen rechnen muß, eine wichtige Rolle in der Elektroanalyse. Hierzu gehören ammoniakalische Salzlösungen, z. B. von Nickel und Kupfer; ferner komplexe Cyanide von Silber und von Kupfer, sowie Sulfosalze von Zinn und von Antimon. Die bei der Elektroanalyse solcher Verbindungen eintretenden Reaktionen sind viel komplizierter als bei den einfachen Salzen. Von den einfachen Salzen nehmen wir nach der Ionentheorie an, daß sie in der Lösung zum Teil in Kation und Anion gespalten sind und daß das Metallion (Kation) sich nach der Kathode hin bewegt, wo es seine positive Ladung an die Kathode abgibt und sich als Metall abscheidet (vgl. S. 5). Bei komplexen Verbindungen dagegen bewirkt die elektrolytische Dissoziation eine Spaltung in der Art, daß das Metall, um dessen Abscheidung es sich handelt, meist in einem elektronegativen Komplex enthalten ist. So enthält z. B. eine Lösung von Kaliumferrocyanid äußerst wenig Eisen in Form von Kationen, sondern das Metall bildet den Bestandteil eines Anions:



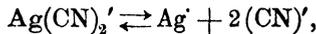
Es wird daher unter der Einwirkung des Stromes auch kein Eisen an der Kathode abgeschieden, sondern es treten andere verwickelte Prozesse auf.

Zwischen diesen stark komplexen Salzen und den schwach komplexen, z. B. Oxalaten, stehen eine Anzahl mittel stark komplexe Verbindungen, welche das Metall außer in dem Anion auch noch in sehr geringer Konzentration als einfaches

Ion enthalten. Das komplexe Kaliumsilbercyanid z. B. ist der Hauptsache nach dissoziiert nach dem Schema:



und das Silber wandert daher zum größten Teil im Anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  zur Anode. Dieses Anion jedoch besitzt die Eigenschaft, sich zum Teil in Einzelionen zu spalten:

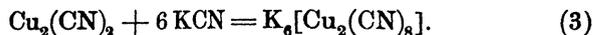
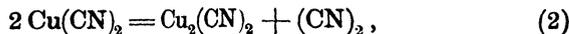
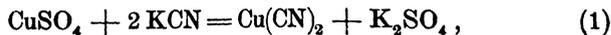


so daß also Silber in der Form von Kation, allerdings in sehr geringer Konzentration, in der Lösung vorkommt<sup>1)</sup>. In dem Maße, wie Silberionen an der Kathode entladen werden, schreitet der Zerfall des Anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  weiter fort.

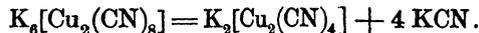
Aus diesen Darlegungen ergibt sich schon, daß die Elektrolyse solcher komplexen Verbindungen nicht so glatt verlaufen kann, wie die der einfachen Salze. Dennoch bieten gewisse komplexe Salze Vorteile, welche sie für die Elektroanalyse, namentlich für Trennungen, unentbehrlich machen. Die von Bestimmungen und Trennungen handelnden Teile dieses Buches enthalten zahlreiche Anwendungen solcher Elektrolyte.

Die Elektrolyse komplexer Verbindungen wird häufig auch unterstützt durch sekundäre Reaktionen (vgl. S. 3), indem z. B. das Alkalkation nach seiner Entladung sich an der Zersetzung der Komplexe beteiligt, wie folgendes Beispiel erläutert.

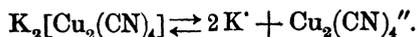
Beim Fällen von Cuprisalz mit Cyankalium entsteht ein gelber Niederschlag von Cupriccyanid  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ , welcher sehr unbeständig ist und unter Entwicklung von Cyangas in weißes Cuprocyanid  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  übergeht. Letzteres löst sich in überschüssigem Cyankalium unter Bildung von komplexem Kaliumcuprocyanid  $\text{K}_6[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]$  auf:



Beim Verdünnen der Lösung zersetzt sich letztere Verbindung nach der Gleichung:



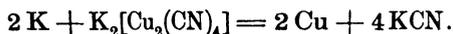
Wir können daher in der Lösung die komplexe Verbindung  $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  annehmen, welche dissoziiert nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Siehe mein Handbuch der qualitativen Analyse, 7. Aufl. 1919, S. 10.

Das K wandert zur Kathode und wird dort entladen, während das Kupfer in dem Komplex  $\text{Cu}_2(\text{CN})_4$  zur Anode wandert. Diese Verbindung kann aber im entladenen Zustande nicht existieren, sondern zerfällt unter Bildung von Cuprocyanid  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  und Entwicklung von Cyangas  $(\text{CN})_2$ , und das Cuprocyanid würde ausfallen, wenn nicht durch folgenden Prozeß für die Bildung von Cyankalium, in welchem es gelöst bleibt, gesorgt wäre.

An der Kathode wirkt nämlich das freigewordene Kalium auf undissoziiertes komplexes Salz ein unter Abscheidung von Kupfer, welches sich auf der Kathode niederschlägt, und Bildung von Cyankalium:



Dieses regenerierte Salz hält dann das Cuprocyanid in Lösung nach der Gleichung:



Die Endprodukte der Elektrolyse sind demnach Kupfer an der Kathode und die entsprechende Menge von Cyan, welche an der Anode frei wird.

Daß bei der Elektrolyse von komplexen Elektrolyten gewöhnlich höhere Spannungen und Stromstärken erforderlich sind, hängt mit den erwähnten Verhältnissen zusammen (s. weiter unten). Außer dem Cyankalium und den Oxalaten der Alkalien und des Ammoniums sind noch die Alkalisulfide, ferner die Hydroxyde der Alkalien und Ammoniak zur Bildung von komplexen Verbindungen gebräuchlich.

### Form des Metallniederschlags und Dauer der Fällung.

Zwei Punkte, die in der Elektroanalyse eine große Bedeutung haben, sind die Form des Metallniederschlags und die Dauer der Fällung; beide stehen in nahem Zusammenhange.

Was die Form des Niederschlags, d. h. seine äußere physikalische Beschaffenheit betrifft, so ist eine unerläßliche Bedingung die, daß er an der Kathode fest haftet, damit er die Entfernung der anhaftenden Lösung durch Abspülen und Abgießen ohne Verlust ertragen kann. Die wünschenswerteste Form eines Niederschlags ist in dieser Hinsicht die fein kristallinische, wenn möglich metallisch glänzende. Matte Niederschläge sind weniger dicht und neigen infolge ihrer pulverförmigen Beschaffenheit zur sog. Schwammbildung. Ist letztere deutlich vorhanden, so haftet der Niederschlag nur lose an der Kathode, ein Grund

dafür, daß schwammige Niederschläge unter allen Umständen zu verwerfen sind. Die nächste Ursache für eine Schwamm-bildung besteht nun in zu schneller Abscheidung des Metalls. Es ist begreiflich, daß unter diesen Umständen der Niederschlag nicht die Zeit hat, fein kristallinische Form anzunehmen. Man hat deshalb in früherer Zeit sein Hauptaugenmerk auf die Stromdichte gerichtet, d. h. auf die Anzahl Ampere, welche auf 1 qdcm Kathodenoberfläche kommen. Die Angabe der Stromdichte war und ist auch heute noch ein wichtiger Faktor bei den Vorschriften für die einzelnen Fällungen. Die Menge des abgeschiedenen Metalls ist nach dem Faradayschen Gesetze (S. 9) der Stromintensität direkt proportional; ein Strom von 2 Ampere wird daher in der Zeiteinheit eine Menge Metall abscheiden, welche sich zu der von 1 Ampere abgeschiedenen wie 2:1 verhält. Zu starke Stromdichte kann aus diesem Grunde die Schwamm-bildung begünstigen. Ströme von hoher Intensität haben ferner den Nachteil, daß sie Anlaß zur Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode geben, ein Umstand, welcher ebenfalls das glatte Absetzen des Metalls beeinträchtigt (vgl. S. 23). Es kommt aber noch hinzu, daß unter diesen Umständen sich Metallhydride an der Kathode bilden können, die nachher unter Wasserstoffentwicklung zersetzt werden, wobei das Metall in undichter Form zurückbleibt. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß die Abscheidung des Metalls nur in den ersten Augenblicken der Analyse nach dem Gesetze von Faraday vor sich gehen kann; denn sobald eine gewisse Menge von Metall ausgeschieden ist, hat die Lösung eine veränderte Zusammensetzung. Auf diese Lösung wirkt der Strom alsdann in anderer Weise ein als auf die Lösung in der ursprünglichen Zusammensetzung; dies gibt sich besonders in der stärkeren Entwicklung von Wasserstoff kund, welche in dem Maße zunimmt, wie die Lösung an Metall verarmt; die letzten Mengen des Metalls bedürfen einer verhältnismäßig viel längeren Zeit zur Ausscheidung als die ersten. Eine Analysendauer von 2, 4 und 6 Stunden, je nach dem Metall und der abzuschheidenden Menge, ist daher keine Seltenheit.

Nun ist aber die Abkürzung der zur quantitativen Abscheidung eines Metalls erforderlichen Zeit ein Faktor von so großer Wichtigkeit, daß sich die Bemühungen der Forscher schon seit langer Zeit nach dieser Seite der Aufgabe gewandt haben. Das Resultat der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete, über welche geschichtliche Angaben weiter unten zu finden sind, ist, daß wir heute imstande sind, Elektroanalysen

in fast ebenso vielen Minuten auszuführen, als früher Viertelstunden erforderlich waren. Diese Erfolge wurden erzielt durch Anwendung schnell rotierender Elektroden, oder, was dasselbe ist, heftig bewegter Elektrolyte; auf die Bewegung des Elektrolyten kommt es im Grunde genommen an.

### Elektrodenformen.

Es sind, um zunächst von den gewöhnlichen Elektroden zu sprechen, im Laufe der Zeit eine große Anzahl Elektroden vorgeschlagen und benutzt worden; allein nur wenige Formen haben sich in der Praxis wirklich eingebürgert. Ich will hier zunächst diejenigen beschreiben, welche bei den gewöhnlichen elektroanalytischen Methoden, d. h. beim Arbeiten mit ruhendem Elektrolyten, am meisten gebraucht werden.



Fig. 13.

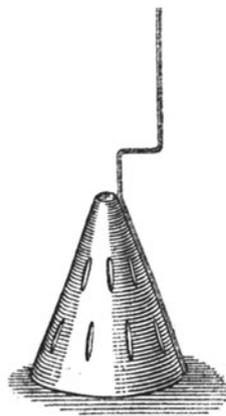


Fig. 14.

Zu den ältesten Modellen gehören die von der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttdirektion in Vorschlag gebrachten Elektroden, welche in Mansfeld fast ausschließlich zu Kupferbestimmungen benutzt werden. Die Kathoden bestehen aus zylindrisch oder konisch gebogenem Platinblech, in welchem einige Schlitzte angebracht sind, um die Zirkulation der Flüssigkeit zu erleichtern. An die Bleche sind behufs Zuleitung des Stromes starke Platindrähte genietet oder angelötet, natürlich Platin auf Platin ohne Anwendung eines fremden Lotes. (Fig. 13 und 14). Die zugehörigen, aus starkem Platindraht angefertigten

Anoden sind in den Figuren 15 und 16 abgebildet. Die Figuren 17 und 18 zeigen, wie diese Elektrodenpaare, von Stativen getragen, in dem in einem Becherglase befindlichen Elektrolyten aufgestellt werden. Man kann dieselben auch, wie in Fig. 19 dargestellt, an einem einzigen Gestell befestigen. Diese Anordnung ist zweckmäßig, wenn es sich darum handelt, aus schwach sauren Lösungen Metalle auszuscheiden; man

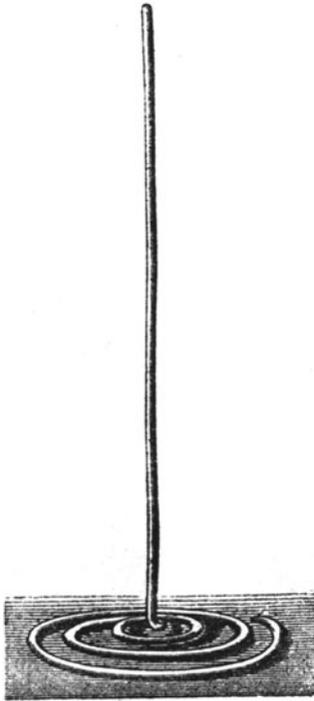


Fig. 15.



Fig. 16.

hebt nach beendeter Operation das Gestell mit den Elektroden rasch aus der Flüssigkeit heraus, senkt die Elektroden ohne Verzug, und ohne die Stromverbindung zu lösen, in ein bereitstehendes, mit Wasser gefülltes und darauf in ein mit Alkohol gefülltes Glas; kurzes Einstellen der Kathode in ein Luftbad genügt alsdann, um sie vollständig zu trocknen. Beim Benutzen eines einzigen Stativs muß dessen Stange *g* aus Glas bestehen.

Neben diesen Mantelkathoden hat die meiste Anwendung

wohl die von mir eingeführte Platinschale gefunden. Die in Fig. 20 in halbnatürlicher Größe abgebildete Schale wiegt 35 bis 40 g, hat 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe in der Mitte und faßt etwa 250 ccm. Die benetzte innere Fläche beträgt bei

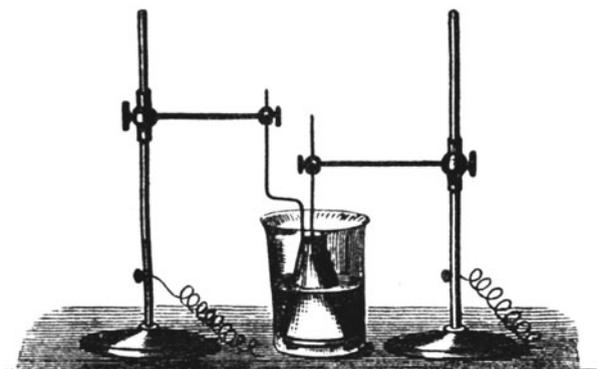


Fig. 17.

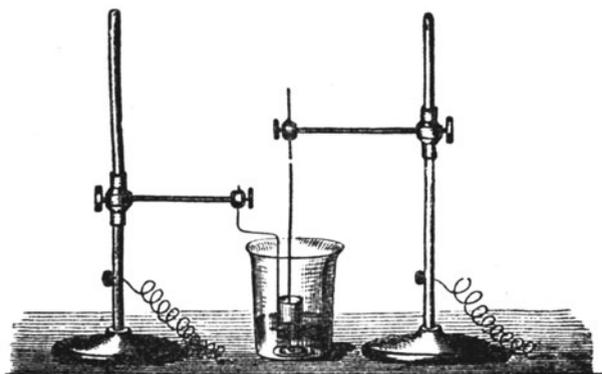


Fig. 18.

150 ccm Füllung etwa 100 qcm, bei 180 ccm Füllung etwa 150 qcm. Weil sich gezeigt hat, daß die meisten Metalle besser an einer etwas rauhen Oberfläche als an einer polierten haften, wird die innere Oberfläche mit dem Sandstrahlgebläse mattiert<sup>1)</sup> Bei manchen Bestimmungen, wie z. B. bei der Fällung des

<sup>1)</sup> Classen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 163 (1894).

Bleies in Form von Superoxyd, ist ein festes Haften nur in mattierten Schalen zu erzielen.

Es ist unter allen Umständen zu empfehlen, die zur Elektroanalyse dienenden Schalen ausschließlich zu dem gedachten Zwecke zu verwenden und dieselben vor Verbeulungen und Verbiegungen, hervorgerufen durch scharfes Anfassen mit der Zange, zu bewahren. Die große Empfindlichkeit der weichen Platinschalen besitzen die aus einer Legierung von Platin mit 10% Iridium hergestellten nicht.

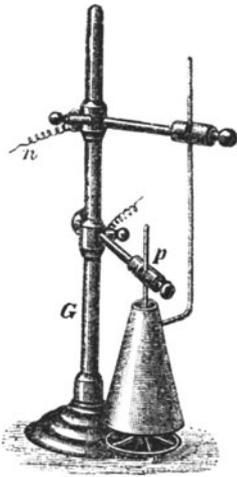


Fig. 19.

Als Anode (positive Elektrode) benutze ich eine Scheibe von 4,5 cm Durchmesser aus mäßig dickem Platinblech, welche an einem ziemlich starken Platindraht durch Vernieten oder autogene Verlötung befestigt ist (Fig. 21). Aus den schon bei Beschreibung der konischen und zylindrischen Kathoden erwähnten Gründen ist es auch hier zweckmäßig, die Scheibe mit einer Anzahl von

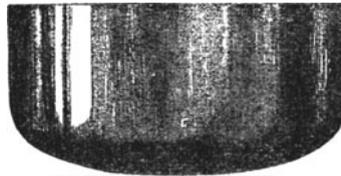


Fig. 20.

Löchern zu versehen. In Anbetracht der horizontalen Stellung der Scheibenanode ist dies um so mehr geboten, als sonst die unterhalb der Scheibe sich ansammelnden Gasbläschen die Kontaktfläche zwischen Lösung und Elektrode verkleinern und dadurch den Widerstand der Zelle vergrößern. Haben sich die kleinen Gasblasen schließlich zu einer großen vereinigt, so entweicht dieselbe unter Platzen, wodurch eine Menge Lösung verspritzt werden kann.

Neben der in Fig. 21 dargestellten scheibenförmigen Anode benutze ich auch eine Anode von der Form der in Fig. 20 abgebildeten Platinschale von 50 mm Durchmesser und 20 mm Tiefe, welche aus dem mehrfach erwähnten Grunde an vielen Stellen siebartig durchlöchert ist (Fig. 22). Diese Anode ist von Julia Langness mit Vorteil als rotierende Anode

benutzt worden. Die Anwendung der Platinschale als Kathode hat überhaupt den Vorzug, daß beim Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten Anoden von der verschiedensten Form, je nach der beabsichtigten Wirkung, als Rühranoden benutzt werden können, wie dies weiter unten ausgeführt wird.

Zur Aufnahme von Anode und Kathode dienten ursprünglich, nach einem Vorschlage von anderer Seite, zwei besondere Gestelle (vgl. Fig. 17 u. 18). Diese habe ich zu einem einzigen Stativ vereinigt, welches sich gut bewährt hat. Der die Schale tragende Ring (Fig. 23), welcher zum Aufsetzen der Schale mit



Fig. 21.



Fig. 22.

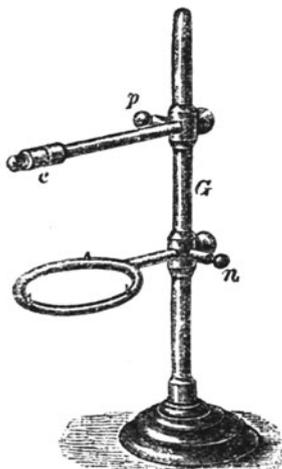


Fig. 23.

drei kurzen Kontaktstiften aus Platin versehen ist, sowie der die Anode tragende Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt; *n* wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden.

Daß die Schalenform der Kathode einige Nachteile besitzt, kann nicht geleugnet werden. Hierzu gehört vor allen Dingen die mangelhafte Durchmischung der Flüssigkeit. Es ist an verschiedenen Stellen in diesem Buche darauf hingewiesen, daß eine möglichst schnelle Heranführung der Metallionen an die Kathode nicht allein für die Abkürzung der Dauer, sondern auch für die gute Form des Metallniederschlages von Wichtigkeit ist. Wenn die Nachlieferung von Metallionen nur durch Ausgleichung der verschiedenen Dichten, welche die Flüssigkeits-

schichten im Verlauf der Analyse annehmen, besorgt würde, so hätte die Schalenkathode den Vorteil, daß die oberen, noch metallreichen und daher spezifisch schweren Schichten nach der Kathode zu, wo die Verarmung stattfindet, herabsinken. Eine viel energischere Durchmischung der Lösung bewirken jedoch die während der Elektrolyse auftretenden Gasbläschen; wenn wir nun annehmen, daß bei einer gut geleiteten Elektrolyse keine Wasserstoffentwicklung an der Kathode eintritt, so sind es nur die an der Anode sich entwickelnden Sauerstoffbläschen, welche die Durchmischung bewirken. Und hierin beruht der angedeutete Übelstand des Systems, indem diese Durchmischung nur in den oberen Schichten des Elektrolyten stattfindet. Eine Abhilfe erfolgt in vielen Fällen dadurch, daß man die Flüssigkeit von außen her erwärmt. Kommt die weiter unten zu besprechende künstliche Durchrührung des Elektrolyten hinzu, so verschwindet der gedachte Übelstand gänzlich.

Im Laufe der Zeit hat man gefunden, daß gewisse Niederschläge, die sich bei der Herstellung des Elektrolyten bilden, unbeschadet der Güte des abzuschheidenden Metallniederschlags in der Flüssigkeit verbleiben können, wodurch also zeitraubende Filtrationen, Waschungen und Verdampfungen umgangen werden. In solchen Fällen würde die Anwendung der Schale den Nachteil haben, daß der Niederschlag sich auf dem Metallniederschlag ablagert, was Anlaß zur Verunreinigung des Metallüberzuges geben kann. Energische künstliche Durchrührung hilft auch in diesem Falle über die Schwierigkeit hinweg<sup>1)</sup>.

Ein bei den heutigen hohen Platinpreisen ins Gewicht fallender Einwand gegen die Anwendung der Schale ist endlich der, daß nur etwa ein Drittel der Gesamtoberfläche der Schale bei der Elektroanalyse ausgenutzt wird. Für die Wägung bedeutet dies ferner einen unnötigen Ballast.

Trotz der aufgezählten Mängel haben jedoch eine große Anzahl Autoritäten in der Elektroanalyse, wie Hollard und Bertiaux, Riban, Exner, E. F. Smith, R. O. Smith, Langness, Ingham u. a., hervorgehoben, daß sie mit der Schale, unter Anwendung verschiedener Anodenformen, ausgezeichnete Resultate erhalten haben.

Bezüglich der Beschaffenheit der Oberfläche der Schale ist zu bemerken, daß ich ursprünglich hochpolierte Schalen in An-

---

<sup>1)</sup> Die neueren Erfahrungen bezüglich Bestimmung der Metalle in Gegenwart von Suspensionen stehen mit den älteren vielfach in Widerspruch, wie sich bei der Beschreibung gewisser Metalltrennungen weiter unten ergibt.

wendung gebracht habe. Erst nachdem es sich gezeigt hatte, daß diese hochpolierten Flächen nicht geeignet sind zur Aufnahme größerer Mengen gewisser Metalle (Antimon u. a.) und noch weniger zur Aufnahme von Superoxyden (Mangan-, Bleisuperoxyd), bin ich dazu übergegangen, mittels des Sandstrahlgebläses mattierte Schalen herstellen zu lassen. Nun ergab sich aber in allerletzter Zeit durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten sorgfältigen Untersuchungen, speziell der Antimonbestimmungen, daß je nach der Korngröße der Mattierung Einschlüsse von Salzen des Elektrolyten in dem ausgeschiedenen Metall vorkommen können. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, nur ganz schwach mattierte Schalen anzuwenden<sup>1)</sup>. Das Nähere s. beim Artikel „Antimon“.

Der beregte Übelstand zeigt sich aber noch weit mehr bei den in nachstehendem zu besprechenden Netzelektroden, welche je nach ihrer Beschaffenheit das Resultat der Analyse infolge von Einschlüssen stark beeinflussen können.

Seit 1898 sind Elektroden, und speziell Kathoden, aus Drahtnetz in Gebrauch.

Cl. Winkler<sup>2)</sup> benutzte Platindrahtnetz und gab der Netzkathode die zylindrische Form (Fig. 24); als Anode dient ein schraubenförmig gewundener Platindraht (Fig. 25). Die obenerwähnten, durch Einschlüsse verursachten Ungenauigkeiten bei den Bestimmungen werden zwar verringert, aber nicht aufgehoben, wenn das Drahtnetz nicht gar zu feinschmig ist, und wenn die Ränder des Zylinders, anstatt, wie früher gebräuchlich, umgefälzt zu sein, an einen runden Platindraht angelötet werden.

Der Vorzug, welchen die Drahtnetzelektroden gegenüber den Blechelektroden, namentlich den zylindrischen und konischen gegenüber, haben, besteht in einer gleichförmigeren Verteilung des Stromes auf der inneren und äußeren Seite. Um die Gleichförmigkeit der Stromdichte noch zu erhöhen, gibt Holland der Anode die in Fig. 26 dargestellte Form, wonach

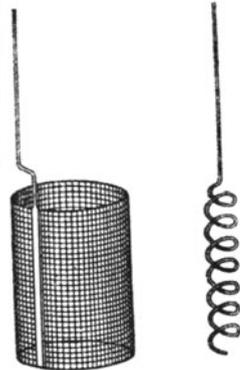


Fig. 24 und 25.

<sup>1)</sup> Man erzielt eine geeignete Mattierung durch Erwärmen mit verdünntem Königswasser.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 2192 (1899).

also ein Teil der Anode sich innerhalb, der andere außerhalb der Kathode befindet.

Zu demselben Zweck, die Kathode möglichst von der Anode zu umgeben, benutzt F. M. Perkin eine Kathode in Form einer Fahne, während er einen als Anode dienenden gabelförmigen Platindraht in der aus der Fig. 27 ersichtlichen

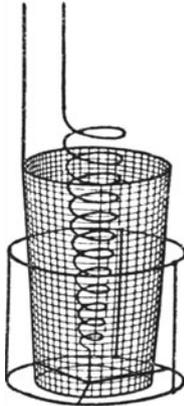


Fig. 26.

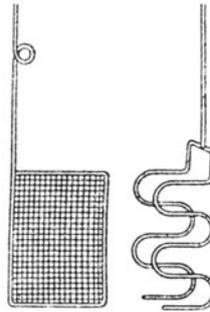


Fig. 27 und 27a.

Form biegt, so daß die Kathode zwischen die Windungen des Drahtes zu hängen kommt. (Eine gabelförmige Anode hatte früher schon Oettel empfohlen.) Das ebene Drahtnetz aus Platindraht ist in einen Rahmen aus Platindraht gelötet. Der die Fahne tragende Draht ist oben zur Schlinge gebogen, um die Kathode an die Wage hängen zu können.

### Ersatz von Platinelektroden durch andere Metalle<sup>1)</sup>.

Der Preis des Platins ist seit Beginn dieses Jahrhunderts dauernd gestiegen und hat jetzt eine unerschwingliche Höhe erreicht. Da ein Sinken des Preises in den nächsten Jahren nicht zu erwarten ist, muß der Elektroanalytiker seine Zuflucht zu Ersatzmetallen nehmen, wo alte Bestände an Platinelektroden nicht mehr vorhanden sind.

Ein für alle Fälle der Elektroanalyse anwendbares Ersatzmetall ist bisher nicht ermittelt und wird wohl schwer zu finden sein.

<sup>1)</sup> Zusammengestellt von Herrn A. Fischer.

Die Versuche, das Platin der Kathoden durch andere Metalle zu ersetzen, sind so alt wie die elektroanalytische Wissenschaft selbst. Sie erstrecken sich namentlich auf Fälle, wo man das Platin mit einem Schutzüberzuge versehen muß, um die Bildung von Legierungen mit dem niederzuschlagenden Metall zu verhindern, z. B. bei Zink. Hierfür wurden im hiesigen Laboratorium schon vor mehr als 30 Jahren Silberschalen mit Erfolg benutzt und später durch Nickelschalen ersetzt. Auch für die in die Elektroanalyse später eingeführten Netzkathoden gelangte Silber und Nickel als Ersatzmetall zur Anwendung u. a. von H. J. S. Sand und William M. Smalley<sup>1)</sup>. Kupfer wurde zum gleichen Zwecke von E. A. Lewis<sup>2)</sup> vorgeschlagen. Mit Kupfer plattierte Aluminiumschalen empfehlen J. Formanek und F. Pec<sup>3)</sup> für die Bestimmung von Kupfer, Kadmium, Silber, Zinn, Zink, Eisen und Nickel.

Eine größere Bedeutung besitzt das Tantal als Ersatz für Platin wie Brunck<sup>4)</sup> in neuerer Zeit gezeigt hat. Auf ein zylindrisch gebogenes Tantalblech, ähnlich der von Cl. Winkler angegebenen Elektrode, das zur besseren Zirkulation der Flüssigkeit mit Ausbohrungen versehen ist, lassen sich mit Erfolg Silber, Kupfer, Platin und Kadmium aus schwefelsaurer Lösung, Zink aus Alkalizinkatlösung, Nickel und Kobalt aus ammoniakalischen Elektrolyten, sowie Antimon und Zinn aus der Sulfosalzlösung abscheiden. Als Anode diente eine axial angebrachte Platinspirale. Die für Platinnetz geltenden Bedingungen lassen sich, wie Brunck<sup>5)</sup> ausdrücklich betont, nicht ohne weiteres auf das Tantalblech übertragen, vielmehr muß man die Stromstärke und Temperatur wegen der geringen Flüssigkeitsströmung herabsetzen.

Die von G. Wegelin<sup>6)</sup> mit der Tantal Kathode gemachten schlechten Erfahrungen sind auf die Nichtbeachtung dieser Verhältnisse zurückzuführen. Daß die massive Tantal Kathode mit Vorteil durch ein Drahtnetz aus Tantal ersetzt werden kann, zeigte Brunck (l. c.) für die Bestimmung des Kadmiams und Zinks. Der Preis des Tantals einschließlich Formkosten betrug nach Brunck im Jahre 1912 M. 2,50 pro g. Beim Umtausch gebrauchter Tantalelektroden gegen neue vergütete

<sup>1)</sup> Trans. Farad. Soc. 6 (1910) und Chem. News 103 (1911) 14—16.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 33 (1914) 445.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 33 (1909) 1282.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 36 (1912) 1233.

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 38 (1914) 565.

<sup>6)</sup> Chem. Ztg. 37 (1913) 989.

die Firma Siemens und Halske, welche diese Elektroden herstellt, im Jahre 1914 M. 1,50 für 1 g Alttantal unter der Bedingung, daß es nicht zu sehr durch Erhitzen gelitten hat.

Wie im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche zeigten, muß das Tantaldrahtnetz wegen der Sprödigkeit des Drahtes sehr vorsichtig behandelt werden. Ein Ausglühen ist selbstverständlich unstatthaft. Die Tantalkathode hat gegenüber dem Platin den Vorteil, daß man darauf Metalle wie Zink und Zinn ohne Unterlage niederschlagen und abgeschiedenes Platin ohne Schaden des Metalles mit Königswasser ablösen kann. Letzteres hat Brunck allerdings bisher nur für massive Tantalelektroden festgestellt.

Die fortschreitende Technik in der Verarbeitung reinen Wolframs zu Draht<sup>1)</sup> bietet die Aussicht, dieses Metall in absehbarer Zeit als Material für Netzkathoden zu erhalten. Nach kürzlich angestellten Versuchen von A. Fischer und Elisabeth Drouven, im hiesigen Laboratorium, eignet sich das gesinterte und ausgehämmerte Wolfram recht gut als Kathode zur Abscheidung von Kupfer und Zink, jedoch nicht für Quecksilber<sup>2)</sup>.

Eine mindestens ebensogroße Bedeutung wie die besprochenen reinen Metalle dürften gewisse Legierungen als Platinersatz gewinnen. Die wohl als erste in der Elektroanalyse angewandte Legierung ist das Messing, aus welchem Paweck<sup>3)</sup> die erste in der Elektroanalyse gebrauchte Netzkathode hergestellt hat. Er wendet dieselbe nach schwacher Amalgamierung zur Abscheidung des Zinks an. H. Nissenson<sup>4)</sup> benutzt diese Kathode in Form einer leicht amalgamierten, schwach gewölbten Netzscheibe von etwa 7 cm Durchmesser mit ca. 400 Maschen pro qcm, an die ein 1,5 mm starker Zuleitungsdraht aus Messing angelötet ist, zwecks Bestimmung des Zinks in Zinkerzen aus weinsaurer Lösung. Als Anode benutzt er eine Platinschale.

Von A. Fischer und H. Hoelzer im hiesigen Laboratorium neuerdings angestellte Versuche zeigten die Brauchbarkeit der beschriebenen amalgamierten Messingkathode für die Zinkbestimmung in essigsaurer Lösung bei schwacher Flüssigkeitsbewegung. Man kann das Zink etwa 4—5 Mal aufeinander niederschlagen, ohne eine Verschlechterung des Metalles festzustellen. Alsdann löst man dasselbe mit schwacher Salz-

<sup>1)</sup> Elektrochem. Ztschr. 25 (1919) 141.

<sup>2)</sup> Die Versuche werden zur Zeit auf andere Metalle ausgedehnt.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 5 (1892) 221.

<sup>4)</sup> Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907, S. 68.

säure ab und amalgamiert nach Seite 129 von neuem. Das Netz ist nach 15 Versuchen gänzlich unbrauchbar. Die Herstellung eines neuen Messingnetzes ist sehr einfach durchzuführen und erfordert außer einem Amboß nur wenig Werkzeuge, wie sie in jedem Laboratorium vorhanden sind. Die angegebene Messingscheibe wird eine größere Bedeutung dann erst erlangen, wenn die Schalenanode aus Platin durch eine Anodenform von kleinerem Platingewicht ersetzt werden kann.

Als Kathodenmaterial werden in neuerer Zeit u. a. folgende Legierungen vorgeschlagen: Rhotanium<sup>1)</sup>, bestehend aus Palladium und Gold mit 60—90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von letzterem, Stelilit<sup>2)</sup> mit 10—15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Chrom auf 90—85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Kobalt, ferner eine Legierung von Tantal mit Nickel<sup>3)</sup> und schließlich das von Borchers aufgefundene Ersatzmetall, eine Legierung von 65 bis 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ni, 30—35<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Cr, 2—5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mo, 0,2—0,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag. In dieser Legierung kann Nickel ganz oder teilweise durch Kobalt, Molybdän durch Wolfram in äquivalenten Mengen und Silber durch Kupfer ersetzt werden. Mit Borchers Metall hat Diplomingenieur Maria Bleesen im hiesigen Laboratorium eingehende Versuche angestellt<sup>4)</sup>, welche ergeben haben, daß Borchers' Metall, besonders vorher mattiert sich zur Bestimmung und Trennung einer Anzahl von Metallen sehr gut eignet.

Weniger aussichtsreich ist nach im hiesigen Laboratorium von der Genannten angestellten Versuchen der von J. Geewecke<sup>5)</sup> beschrittene Weg, nämlich auf chemischem Wege versilberte Glasschalen als Kathoden zu benutzen, da dieselben zu zerbrechlich und nur in beschränktem Maße anwendbar sind.

Eine Sonderstellung nimmt das Quecksilber als Ersatzmetall für Kathoden ein, da es eine besondere Apparatur und Arbeitstechnik, infolge seines Aggregatzustandes verlangt und andererseits Metallabscheidungen zuläßt, die eben nur an der Quecksilberkathode möglich sind, nämlich die von Chrom, Eisen, Nickel und Zink in mineralsaurer Lösung, sowie die der Alkalien und alkalischen Erden nach J. H. Hildebrandt<sup>6)</sup>. Um

<sup>1)</sup> F. A. Fahrenwald: Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 590 97, Chem. Zentralbl. 1918, I, 817.

<sup>2)</sup> Elwood Haynes: Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 974—975, Chem. Zentralbl. 1918, I, 1000.

<sup>3)</sup> Julius Grünwald: Österr. Chem. Ztg. [2] 20, 128—129; Chem. Zentralbl. 1917, II, 334.

<sup>4)</sup> Die Arbeit bildet den Gegenstand einer demnächst erscheinenden Dissertation.

<sup>5)</sup> Chem. Zt. 41 (1917) 297—298, Chem. Zentralbl. 1917 I. 1139.

<sup>6)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 29 (1907) 447, Chem. Zentralbl. 1907, 2, 2075.

die Methodik und Apparatur bei der Quecksilberkathode haben sich in neuerer Zeit besonders W. Böttger<sup>1)</sup> und P. Baumann<sup>2)</sup> verdient gemacht. An eine allgemeinere Anwendung der Quecksilberkathode ist wegen der subtilen Bedingungen und eng begrenzten Volumverhältnisse vorläufig nicht zu denken<sup>3)</sup>.

Die beschriebenen Bemühungen betreffen nur die Kathode. Ein weitergehender Ersatz der Platinanode durch ein anderes Metall oder eine Legierung kommt bislang nicht in Frage, da die verschiedenen Metalle und Legierungen sich entweder anodisch lösen oder sich mit einem nicht leitenden Oxyde überziehen können.

Eine gewisse Aussicht auf Erfolg haben Anoden aus graphitischer Kohle, doch verliefen damit angestellte Versuche von J. Gewecke<sup>4)</sup> ungünstig. Ein gleiches negatives Ergebnis hatten bisher im hiesigen Laboratorium von A. Fischer und Elisabeth Drouven angestellte Untersuchungen.

Einen geeigneten Ersatz für die Platinanode werden möglicherweise die in der elektrochemischen Technik mit Erfolg benutzten Anoden aus geschmolzenem Eisenoxyd<sup>5)</sup> abgeben und sind dahinzielende Versuche im hiesigen Laboratorium im Gange<sup>6)</sup>.

### Elektroanalyse mit bewegtem Elektrolyten (Schnellelektroanalyse).

Bei den mit den beschriebenen Elektroden bislang ausgeführten Analysen wurde in der Weise verfahren, daß man den Elektrolyten bis zur beendeten Fällung in Ruhe sich selbst überließ. Die Bewegung, welche in der Lösung freiwillig eintritt, rührt von den aufsteigenden Gasbläschen

<sup>1)</sup> Ber. 42 (1909) 1824, Verh. d. Naturf. u. Ärzte, Königsberg 1911.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 74 (1912) S. 315, Chem. Ztg. 34 (1911) S. 854.

<sup>3)</sup> Vgl. A. Fischer und O. Scheen: Chem. Ztg. 34 (1910) S. 477 und A. Fischer: Fortschr. Chem. Phys. u. phys. Chemie VII (1913) S. 301.

<sup>4)</sup> (l. c.).

<sup>5)</sup> J. Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Halle 1911, S. 138.

<sup>6)</sup> Auch passiviertes Eisen, das A. Thiel schon früher bei der Nickelabscheidung (vgl. S. 181) als Anode benutzt hat, dürfte sich für weitere Fälle als Anode eignen, wie derzeitige von A. Fischer und G. Darius im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche über die Kupfer- und Zinkabscheidung beweisen. Weitere diesbezügliche Versuche sind im Gange.

her, sowie auch von der Diffusion, welche dadurch zustande kommt, daß die Lösung in der Nähe der Kathode metallärmer, also spezifisch leichter wird, während weiter ab noch höhere Konzentration herrscht. Zwar habe ich schon vor Jahren auf den Effekt einer Erwärmung des Elektrolyten hingewiesen. Die hierdurch erzielte Abkürzung der Fällungsdauer ist jedoch auf die durch Erwärmen der Lösung erhöhte Leitfähigkeit bzw. auf die Verminderung des Widerstandes und auf beschleunigte Diffusion der Hauptsache nach zurückzuführen. Dann aber wurden die Versuche mit schnell bewegtem Elektrolyten ausgeführt (vgl. Geschichtliches), welche zu den oben angedeuteten, in bezug auf Zeitersparnis ganz überraschenden Resultaten führten. Nachdem durch die im hiesigen Laboratorium sowie in anderen Instituten ausgeführten Arbeiten alle Zweifel über den Wert der neuen Arbeitsmethode beseitigt worden waren, hat die Unterrichtsverwaltung die erforderlichen Mittel bewilligt, um das hiesige Institut mit der ersten größeren Anlage für die Ausführung von Schnellelektroanalysen auszustatten (s. S. 75).

Wenn auch in der Theorie der Schnellelektroanalyse noch vieles aufzuklären ist, so verdienen doch die Versuche, welche bisher gemacht worden sind, eine Erklärung auf Grund bekannter Tatsachen zu geben, alle Beachtung. Ausführlich hierauf einzugehen, ist hier nicht der Ort; ich will vielmehr nur die Hauptergebnisse der in dieser Richtung gemachten Forschungen anführen und verweise im übrigen auf die Originalabhandlungen, welche in den der Beschreibung der einzelnen Methoden beigegebenen Fußnoten bezeichnet sind. R. Amberg, welcher im hiesigen Laboratorium im Jahre 1903 methodisch durchgeführte Bestimmungen des Palladiums mittels Schnellelektroanalyse gemacht hat, gibt in seiner Arbeit<sup>1)</sup> die nachstehende Tabelle an, in welcher die zweite Kolonne die in Gramm ausgedrückten Gewichtsmengen des abgeschiedenen Palladiums enthält; Kolonne  $Z_w$  enthält die Zeit in Stunden, welche zu jeder Abscheidung gebraucht wurde, und die letzte Kolonne die Tourenzahl des Rührers pro Minute. Es sind dieses also die experimentellen Daten.

In Kolonne  $Z_t$  sind die Zeiten ausgerechnet, welche die Fällung der angegebenen Metallmengen in Anspruch nehmen würde, wenn die Ausfällung nach dem Faradayschen Gesetz erfolgte (vgl. S. 9). Die Kolonne  $Z_w - Z_t$  enthält die Differenzen zwischen den Zahlen der Kolonne  $Z_w$  und denen der Kolonne  $Z_t$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 385 u. 853 (1904).

Nr.	Gefälltes Palladium in Gramm	$Z_w$	$Z_f$	$Z_w - Z_f$	Touren pro Minute
1	0,77	5,50	1,55	3,95	500
2	0,6	4,45	1,20	3,25	620
3	0,95	4,5	1,91	2,49	800
4	2,3	6,0	4,62	1,38	1000

Rechnet man die Zahlen der dritten, vierten und fünften Kolonne auf 1 g gefälltes Metall um, so wird die Tabelle übersichtlicher und lautet:

Nr.	Gefälltes Palladium in Gramm	$Z_w$	$Z_f$	$Z_w - Z_f$	Touren pro Minute
1	1	7,14	2,01	5,13	500
2	1	7,42	2,01	5,41	620
3	1	4,07	2,01	2,06	800
4	1	2,6	2,01	0,59	1000

Aus der dritten Kolonne ergibt sich die Abnahme der Fällungsdauer mit der Zunahme der Tourenzahl (letzte Kolonne).<sup>1)</sup> Wenn die Abscheidung des Metalls vom ersten Augenblick ab bis zur Ausfällung der letzten Menge mit gleichförmiger Geschwindigkeit erfolgte, so würde dieselbe 2,01 Stunden dauern<sup>2)</sup>. Man kann annehmen, daß während der ersten Zeit des Versuches die Abscheidung nach dem Faradayschen Gesetz erfolgt, so lange nämlich, als die Lösung noch annähernd ihre ursprüngliche Konzentration besitzt. Allmählich aber wird sie ärmer an Metall, und die längere Dauer ist dann damit begründet, daß der Strom nicht von Anfang bis zu Ende der Versuche ausschließlich zur Abscheidung des Metalls diente. Zieht man die theoretische Dauer ( $Z_f$ ) von der wirklichen Dauer ( $Z_w$ ) ab, so ergeben sich die Zahlen der vorletzten Kolonne, welche zeigen, daß der Unterschied zwischen der wirk-

<sup>1)</sup> Man kann den Versuch Nr. 1, welcher, wie aus dieser Tabelle hervorgeht, eine irrtümliche Angabe enthalten muß, außer acht lassen. Der Grund für die Abweichung kann aber auch darin liegen, daß der Strom, dessen Maximalstärke auf 0,25 Amp. angegeben ist, während der langen Dauer der Versuche nicht ganz gleichförmig war.

<sup>2)</sup> Diese Dauer ergibt sich, wenn man in die Rechnung S. 12 als Atomgewicht des Pd 106,5, als Wertigkeit 2, und als Stromstärke 0,25 Amp. einsetzt.

lichen und der theoretischen Fällungsdauer um so kleiner wird, je größer die Rührgeschwindigkeit ist. Die Ursache für diese schnellere Abscheidung des Metalls ist also, von aller Theorie abgesehen, darin zu erblicken, daß bei dem intensiven Rühren der Strom in weit größerer Menge zur Abscheidung des Metalls (und nicht zu anderer Arbeit, wie Wasserstoffabscheidung) verbraucht wird, als dies im ruhenden oder schwach bewegten Elektrolyten der Fall ist. Bei 1000 Touren ist (im 4. Versuch S. 66) die Metallabscheidung sehr nahe der theoretischen, da sich die wirkliche Dauer der Fällung (2,06 Stunden) der theoretischen (2,01) sehr nähert. Hiermit ist das erreicht, was in vorhergehenden Abschnitten als eine für die Abscheidung des Metalls in kompakter Form wünschenswerte Arbeitsbedingung aufgestellt wurde, nämlich die Zurückdrängung der Wasserstoffentwicklung. Wird aber in dem intensiv bewegten Elektrolyten die Gasentwicklung tatsächlich zurückgehalten, mit anderen Worten, wird der Zeitpunkt, wo dieselbe eintritt, möglichst weit hinausgeschoben, so kann die Ursache für dieses Verhalten nur die sein, daß der Kathode eine genügende Menge Metallionen zugeführt wird, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, daß das Ganze oder wenigstens der größte Teil der Kathodenladung durch Metallionen neutralisiert wird, daß die Kathode also, wenn man so sagen darf, kein Bedürfnis nach anderen Kationen hat, bis das Metall abgeschieden ist. Will man sich die Vorgänge, welche während der Elektrolyse an der Kathode stattfinden, zur Anschauung bringen, so dürfte folgende Darstellung der Wahrheit nahe kommen. Zu Beginn der Elektrolyse, d. h. in dem Zeitpunkte, wo das zur Abscheidung des Metalls erforderliche Kathodenpotential erreicht ist (wenn wir annehmen, daß wir die Spannung von Null ab wachsen lassen), ist die Konzentration der Metallionen an der Kathode so groß, daß die Abscheidung des Metalls dem Faradayschen Gesetz gemäß verläuft. Die Abscheidung des Metalls oder die Entladung der Metallionen erfolgt jedoch in vielen Fällen mit größerer Geschwindigkeit als die Zuwanderung der Ionen. Die wünschenswerteste Bedingung für die Elektroanalyse wäre aber die, daß die Abscheidung beständig nach dem Faradayschen Gesetze verläuft. Zu diesem Zwecke muß beständig ein Überschuß von Ionen an der Kathode zur Verfügung sein, und um dieses zu erreichen, sind zwei Mittel denkbar. Das eine bestände darin, den Strom fortwährend so zu verringern, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen entladen werden, beständig kleiner bleibt als die Zu-

wanderungsgeschwindigkeit. Diese Arbeitsweise ist aber nicht praktisch, sondern vor allem zeitraubend.

Das andere Mittel besteht in einer künstlichen Herbeischaffung von Ionen an die Kathode in dem Maße, daß die Geschwindigkeit der Zufuhr größer ist, als die der Entladung. Dieses erreicht man durch intensive Bewegung des Elektrolyten.

Die Zufuhr der Ionen wird von Natur aus schon durch die in der Flüssigkeit stattfindende Diffusion unterstützt; denn in dem Maße, wie die Lösung in der Nähe der Kathode an Ionen verarmt, strebt die Diffusion dahin, die Konzentration wieder homogen zu machen. In gewissen Fällen genügt diese natürliche Diffusion, um den Bedarf an Ionen an der Kathode zu decken; dies ist der Fall bei stark komplexen Elektrolyten. Bei diesen verläuft die Entladung langsamer als bei einfachen Elektrolyten, so daß beständig ein Überschuß von Ionen zur Entladung vorhanden ist. In solchen Fällen bietet also auch die Bewegung des Elektrolyten kein Mittel, um die Dauer der Analyse erheblich abzukürzen.

Tritt dagegen der andere Fall ein, daß nämlich die Entladung der Metallionen mit sehr großer, oder praktisch unendlicher Geschwindigkeit vor sich geht, so wird die Analyse um so schneller verlaufen, je mehr wir die Tourenzahl des Rührers oder der rotierenden Elektrode erhöhen.

Unter denselben Gesichtspunkt läßt sich auch die Erklärung für die Wirkung bringen, welche ein Erwärmen des Elektrolyten auf den Verlauf der Analyse hat. Es wurde schon S. 20 erwähnt, daß hierdurch die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht wird. Es wird aber auch die Diffusion in der Lösung beschleunigt und dadurch, wenn auch in geringerem Grade, die Wirkung erzielt, welche man durch Rühren bezweckt. Gewöhnlich werden beide Mittel, Erwärmen und Rühren, angewandt. Vgl. über die Wirkung der höheren Temperatur auch S. 98.

Was nun aber die Anwendung bewegter Elektrolyte besonders wertvoll macht, ist der Umstand, daß man in den stark bewegten Elektrolyten mit viel höheren Stromstärken arbeiten kann, als in den ruhenden. Die neue Methode gestattet in der Tat die Anwendung von Stromdichten, an welche man früher nicht denken konnte, wenn man schwammfreie Niederschläge erzeugen wollte.

Von welcher Wichtigkeit die Beobachtung des Kathodenpotentials bei gewissen Bestimmungen und Trennungen ist, wurde S. 34 angedeutet. Wenn eine derartige Komplikation der Analyse unumgänglich notwendig ist, so leuchtet der Vor-

teil eines Arbeitsverfahrens, das unter Anwendung von rotierenden Elektroden in einzelnen Fällen nur 10 bis 15 Minuten dauert, ohne weiteres ein (s. den Artikel Wismut).

Ich gebe nun in nachstehendem eine kurze Beschreibung der Aachener Anlage; Ausführliches habe ich in der Zeitschrift für Elektrochemie 14, S. 181 (1907), und 15, S. 601 (1909) veröffentlicht. Es sei zunächst bemerkt, daß im hiesigen Laboratorium durchgeführte einschlägige Untersuchungen ergeben haben, daß es für den gedachten Zweck ganz gleichgültig ist, ob die Kathode, die Anode oder beide zugleich, oder aber ob die Lösung mittels eines Rührers allein bewegt wird.

Demgemäß lassen sich drei Gruppen von Elektrodenpaaren unterscheiden: 1. Kathode fest, Anode bewegt, 2. Anode fest, Kathode bewegt, 3. beide Elektroden fest, Rührer bewegt.

Zu der ersten Gruppe gehört die Platinschale nebst den verschieden geformten Anoden: a) durchlochte glatte Scheibe (Fig. 21), b) durchlochte Wellblechscheibe (Fig. 28), c) Spirale (Fig. 15), d) durchbrochene Schalenanode, auch Siebanode genannt (Fig. 22). Von den Netzelektroden gehören hierher die von Sand in seiner S. 41 erwähnten Veröffentlichung beschriebenen Elektroden. Endlich können auch noch die von Kollock und Smith, und die von Hildebrand benutzten Quecksilberkathoden (s. das Register) zu dieser Gruppe gerechnet werden.

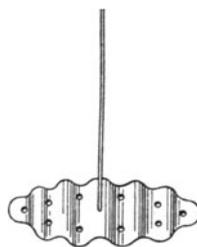


Fig. 28.

Als Vertreter der zweiten Gruppe seien angeführt: a) der rotierende Platintiegel als Kathode, von F. A. Gooch und H. E. Medway<sup>1)</sup>, b) die im hiesigen Laboratorium von A. Fischer benutzte rotierende Drahtnetzkatode, welche zur Verstärkung über einen zylindrischen Hohlkörper von Porzellan gezogen ist (Fig. 29). Der Stiel des Porzellankörpers besitzt eine Längsrinne, in welche ein etwas starker Platindraht lose eingelegt wird. Dieser Draht vermittelt beim Einspannen des Porzellanstiels in das Klemmfutter des Gestells die Zuleitung des Stromes zum Drahtnetz, und zwar durch Vermittelung eines Ringes *a* aus Platinblech, gegen welchen der Platindraht von innen federnd anliegt. Die leitende Verbindung zwischen Ring und Netz erfolgt durch zwei dünne Platindrähte, welche am Netz befestigt und deren freie Enden zwischen Porzellanstiel

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 35, 414 (1903).

und Ring geführt und außen umgebogen sind. Die feststehende Anode bildet ein mit seinen Windungen die Kathode umgebender Platindraht (Fig. 30).

Die dritte Gruppe bilden zwei feststehende Netzelektroden mit Rührer. Dieses System wurde im hiesigen Laboratorium durch A. Fischer als Modifikation der Sandschen Elektroden konstruiert und hat sich gut bewährt. Sands Elektroden bestehen in der Hauptsache aus zwei konaxialen Drahtnetzzyindern, von denen der innere beweglich ist und als Rührer dient. Zur Verstärkung der Rührbewegung ist der innere Zylinder

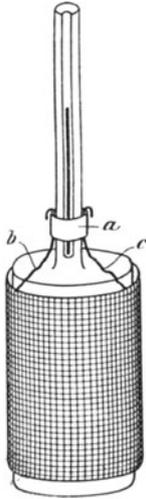


Fig. 29.



Fig. 30.

noch mit einer diametralen Scheidewand versehen. Die ganze Anordnung entspricht vollkommen dem Zweck, den Sand sich gesetzt hatte, nämlich Elektroanalysen unter Beobachtung des Kathodenpotentials, d. h. der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Elektrolyt, auszuführen. Hierzu ist es nötig, daß die Hilfselektrode, wenn man das Ende ihres Capillarrohres (s. Fig. 10, S. 39) in die Nähe der Kathode bringt, genau das Potential der Kathode angibt. Dies ist bei der beschriebenen Anordnung wirklich der Fall; die von der Anode ausgehenden Stromlinien werden von der äußeren Elektrode so vollständig abgefangen, daß man zur Messung des Potentials das Capillarrohrende der Hilfselektrode an eine beliebige Stelle in der Flüssigkeit außer-

halb der Kathode bringen kann, ohne einen erheblichen Unterschied in den gemessenen Potentialwerten zu finden.

Sands Anordnung hat nur den Nachteil, etwas zu kompliziert zu sein in bezug auf die Verbindung der Rühranode mit dem Motor. A. Fischer hat deshalb die Vereinfachung getroffen, den Rührer unabhängig von der Anode zu machen; gleichzeitig wurde aber auch experimentell nachgewiesen, daß bei Anwendung dieser Vorrichtung die Kathodenpotentiale mit derselben Genauigkeit gemessen werden können wie bei Sands Anordnung<sup>1)</sup>.

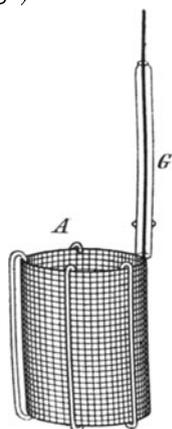


Fig. 31.

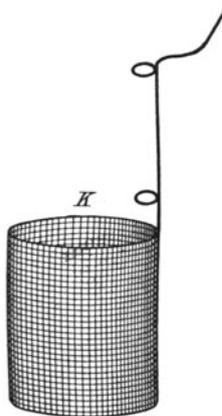


Fig. 32.

Die beiden Elektroden *A* und *K* (Fig. 31 und 32) bestehen aus feinmaschigem Drahtnetz. Damit, wenn *K* über *A* geschoben wird, keine Berührung zwischen den Stielen möglich ist, ist über den Stiel von *A* ein Glasrohr *G* geschoben, über welches die beiden Ringe des Stieles von *K* gleiten. Am unteren Teile des Glasrohres *G* sind zwei Glaspfropfen angeschmolzen, auf welchen der untere Ring von *K* ruht. Zur Verhütung einer Berührung zwischen den beiden Zylindern ist der Zylinder *A* von vier dünnen, oben und unten nach innen umgebogenen Glasstäbchen umgeben, oder auch mit geraden Glasstäben, welche durch Platindrähte befestigt werden, über welche der Zylinder *K* mit geringer Reibung gleitet, so daß alle Teile ziemlich fest miteinander verbunden sind. Der Abstand zwischen den beiden Zylindern beträgt etwa 3 mm.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).

Der Rührer *R* (Fig. 33) besteht aus drei oder vier Glaslamellen, die in einem gegenseitigen Abstände von 3 bis 4 mm parallel zueinander stehen und oben und unten miteinander verschmolzen sind (Gitterrührer).

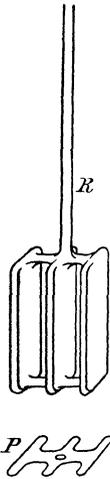


Fig. 33.

Diese Lamellen stehen nicht tangential zu den Kreisen, welche sie bei der Bewegung beschreiben, sondern sie sind etwas schräg verschoben, wie aus dem Grundriß *P* zu erkennen ist. Das Ganze ist an einen Glasstab angeschmolzen, dessen oberes Ende mit einem Stück Gummischlauch überzogen und so in das Klemmfutter des Gestelles (Fig. 35) eingespannt wird. Die große, zum Artikel „Wismut“ gehörende Abbildung (Taf. II) zeigt die Zusammenstellung des Rührers mit den Elektroden Fig. 31 und 32.

Sand hatte gefunden, daß die Form seiner Rühranode nicht geeignet ist, wenn es sich um die Abscheidung von Metallen handelt, welche bei der Elektrolyse leicht ihre Wertigkeit ändern. So konnten z. B. die letzten Spuren von Kupfer aus ammoniakalischer Lösung bei Anwendung seiner Anode nicht gefällt werden. Diese Schwierigkeiten sind von der Natur der bei der Kupferfällung aus saurer Lösung erwähnten (s. S. 112); wie dort die höhere Temperatur den für die Fällung ungünstigen Kreisprozeß

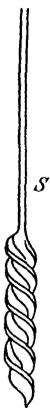
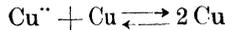


Fig. 34.

begünstigt, so geschieht dies hier durch zu heftiges Rühren, indem die Produkte der Oxydation an der Anode und die der Reduktion an der Kathode in zu häufige Wechselwirkung mit den Elektroden gelangen, wodurch die Analyse verzögert, wenn nicht gar die vollständige Ausfällung unmöglich gemacht wird. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit hatte Sand eine besondere Anode konstruiert, welche sowohl geringere Platinoberfläche als geringere Rührerfläche besitzt. A. Fischer erreicht denselben Zweck durch einen Rührer von geringerer Mischkraft, während die Elektroden dieselben sind. Dieser Rührer besteht aus einem schraubenförmig gewundenen Glasstabe (Fig. 34).

Das von A. Fischer konstruierte Gestell (Fig. 35 und 36) zeichnet sich vor anderen zu gleichem Zwecke dienenden dadurch aus, daß der die

Elektrode oder den Rührer antreibende Elektromotor am oberen Ende der Stativstange befestigt ist und seine Bewegung auf die Elektrode vermittels einer biegsamen Stahlwelle (eines schraubenförmig gewundenen Stahldrahtes) überträgt.

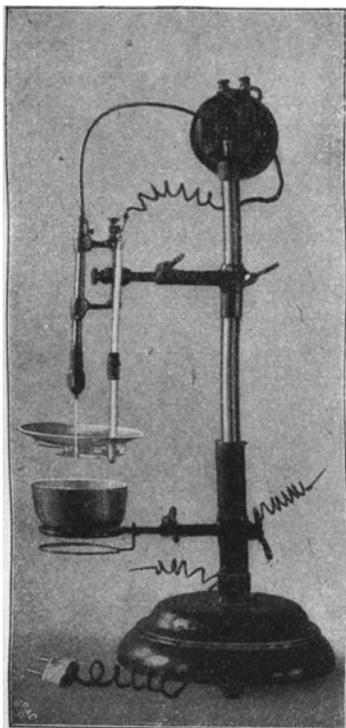


Fig. 35.

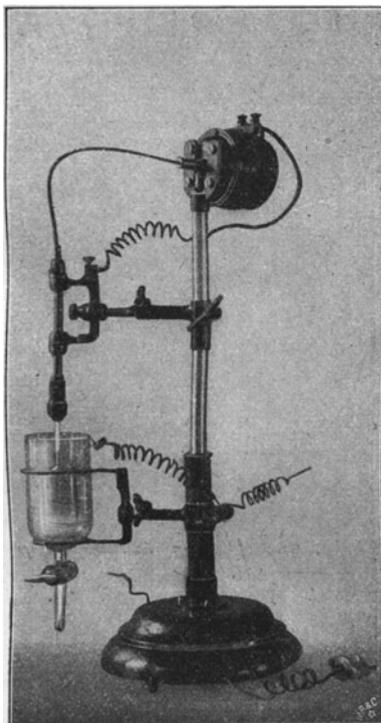


Fig. 36.

Der Motor wird durch den Strom des städtischen Elektrizitätswerkes mit 110 Volt Spannung angetrieben, ist also von dem die Elektrolyse bewirkenden Strome (Akkumulatoren-batterie) unabhängig. Ein Uhrglas, welches zum Hindurchstecken des Anodendrahtes eine kleine Öffnung in der Mitte besitzt, bedeckt die Schale während der Operation und verhindert somit das Verspritzen der Lösung. Wird die Anode hochgehoben, so trägt sie das Uhrglas. Durch eine seitliche Öffnung im

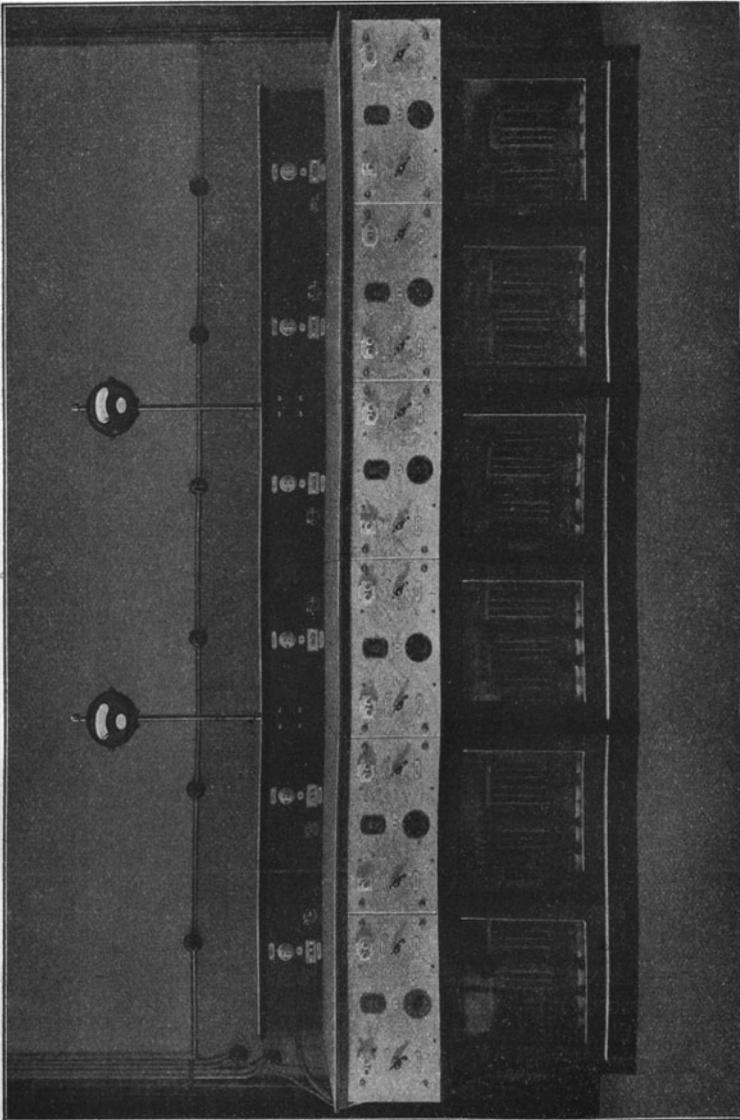


Fig. 37.

Uhrglase kann ein vom Stativ getragenes Thermometer in die Lösung eingeführt werden. Soll der Elektrolyt während der Arbeit erwärmt werden, so legt man auf den in geringer Entfernung unter der Schale angebrachten Drahring ein Stück Asbestpappe und stellt eine kleine Gasflamme unter dieselbe, so daß die Schale nur durch die vom Asbest aufsteigende heiße Luft, also sehr gleichmäßig erwärmt wird.

Fig. 36 stellt den Apparat dar, wie er bei Anwendung der rotierenden Kathode (Fig. 29, S. 70) zusammengesetzt ist. Das Glasgefäß ist behufs leichteren Auswaschens mit einem Glashahn versehen.

Um nun mehrere Analysen gleichzeitig betreiben zu können, ohne daß sie sich gegenseitig stören, ist der Arbeitstisch (Fig. 37) in folgender Weise eingerichtet.

In dem unterhalb der Tischplatte befindlichen Schranke ist eine Akkumulatorenbatterie von 24 Zellen untergebracht, welche auf mit Rollen versehenen Unterlagen stehen und daher leicht bei etwa notwendigen Reparaturen herausgezogen werden können.

Sämtliche Zellen sind beständig hintereinander geschaltet und werden vom städtischen Lichtstrom unter Einschaltung eines Drahtwiderstandes (Fig. 38 und Schema Taf. I *LR*) geladen. Dieser befindet sich seitlich vom Tisch auf einer Marmortafel, welche außerdem den Ein- und Ausschalter *A* trägt (im Schema Taf. I unten links *A*), ferner eine Kurbel *K* zur Regulierung des Ladestromes, sowie ein Amperemeter (Fig. 38: Amp., Taf. I links unten: Amp.).

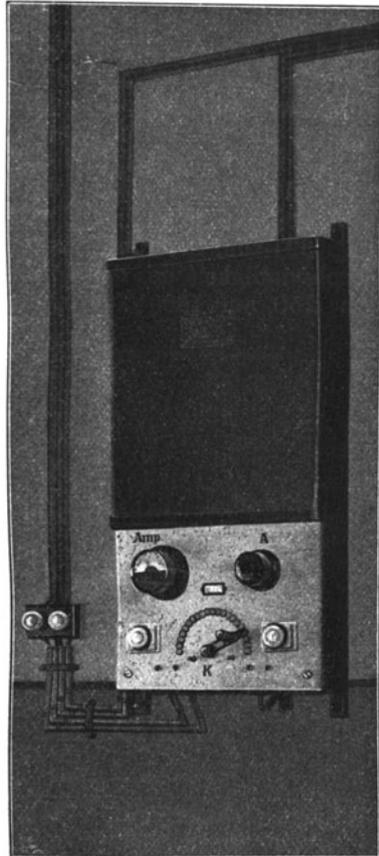


Fig 38.

Der Tisch ist für sechs Arbeitsplätze eingerichtet; jeder Platz verfügt also über vier Akkumulatorenzellen (Taf. I: Gruppe I über 1, 2, 3, 4; Gruppe II über 5, 6, 7, 8 usw.).

Soll eine Analyse in Betrieb gesetzt werden, so sind folgende Manipulationen auszuführen. Auf dem Tisch befindet sich an der Wand ein Aufsatz, auf welchem die Steckkontakte *MA* (Fig. 39) für die Motoranschlüsse, und die Polschrauben *AKI* für die Analysenanschlüsse befestigt sind. In erstere wird das Kontaktstück der Leitschnüre des Motors eingesteckt und an die mit  $+$  und  $-$  bezeichneten Polschrauben werden die Stromleitungsdrähte der Zelle befestigt. Auf der vorderen Seite des Tisches, über den Schranktüren ist eine Marmortafel angebracht, auf deren rechter Seite sich die Handhabe *MR* (Fig. 39) zum Ein- und Ausschalten, sowie zum Regulieren der Geschwindigkeit des Motors befindet; die Geschwindigkeit kann von 250 auf 1600 Touren in der Minute gesteigert werden.

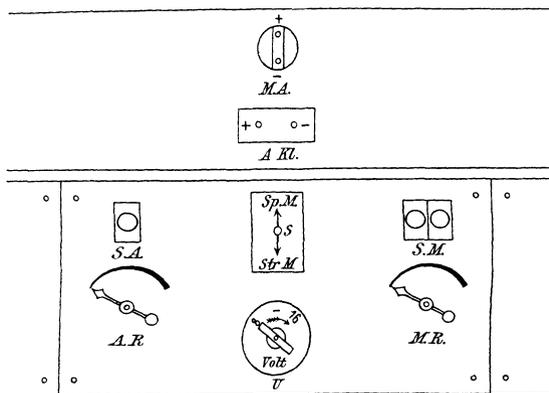


Fig. 39.

Das Schema Taf. I zeigt die Einschaltung der Motoren zwischen den Nulleiter und den positiven Außenleiter des städtischen Dreileitersystems.

Die Handhabe *AR* auf der linken Seite der Marmortafel (Fig. 39 und Schema Taf. I) dient zum Ein- und Ausschalten des von den Akkumulatoren gelieferten Analysenstromes, sowie zu dessen Regulierung mittels eines Widerstandes, der auf dem Schema angedeutet ist.

Zur Messung der Stärke des durch den Elektrolyten gehenden Stromes, sowie der Klemmenspannung am Bade sind

nur ein Amperemeter und ein Voltmeter vorhanden. Diese beiden Instrumente sind, wie Fig. 37 zeigt, in der Nähe der Wand auf Säulen und zwar drehbar befestigt, so daß man ihre Angaben von jedem Platze aus leicht ablesen kann. Auf Fig. 37, und deutlicher auf Fig. 39, ist in der Mitte der Marmortafel oben ein viereckiges Schildchen zu sehen, aus dessen Mitte ein Stift *S* hervorragt. Wird dieser Stift nach unten gedrückt in der Richtung des auf *Str. M.*

(Fig. 39) zeigenden Pfeiles, so ist das Amperemeter an dem betreffenden Platze eingeschaltet. Drückt man den Stift nach oben (Pfeilrichtung *Sp. M* Fig. 39), so können die Volt abgelesen werden. Nach jeder Messung muß der Stift in seine horizontale Stellung zurückgebracht werden, damit die Messung an einem der übrigen Plätze möglich ist.

Die Anlage besitzt die zweckmäßige Einrichtung, daß jeder Platz, außer mit den 8 Volt, welche ihm in seinen vier Akkumulatorenzellen zur Verfügung stehen, auch nach Belieben mit 16 Volt, wenn nötig, arbeiten kann, wozu er die vier Zellen des Nachbarplatzes, an die seinige schaltet. Diese Umschaltung ermöglicht ein in der Mitte der Marmortafel unten angebrachter Schlüssel *U* (Fig. 39 und Taf. I). Zeigt der Schlüssel auf 8, so arbeitet der Platz mit 8 Volt; will man eine Spannung von 16 Volt benutzen, so dreht man den Schlüssel auf 16. Die Einrichtung ist aber so getroffen, daß auch im letzteren Falle der Nachbarplatz in seiner Arbeit nicht gestört wird.

Die schematischen Figuren 40, 41 und 42 zeigen, in welcher Weise der Schlüssel *U* in seinen zwei Stellungen die Verbindung zweier benachbarter elektrolytischer Bäder mit den Batterien vermittelt.

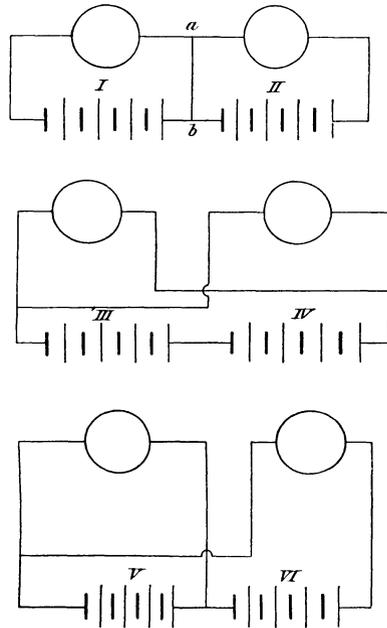


Fig. 40 bis 42.

Fig. 40 stellt die Verbindungen an den Plätzen I und II dar, wenn beide ihre Schlüssel auf 8 Volt eingestellt haben.

Aus dem Schema Fig. 40 ergibt sich, daß die Verbindung *ab* die Rolle des neutralen Leiters in einem Dreileitersystem spielt.

Stellen zwei Plätze, z. B. III und IV, beide ihre Schlüssel auf 16 Volt, so sind die Verbindungen aus Fig. 41 zu erkennen (vgl. auch das Schema Taf. I).

Fig. 42 endlich bezieht sich auf den Fall, wo z. B. Platz V mit 8 und Platz VI mit 16 Volt arbeitet.

Es können somit sechs oder weniger Praktikanten gleichzeitig, ohne sich gegenseitig zu stören, nach Belieben mit 8 oder 16 Volt Badspannung arbeiten.

Aber nicht allein die Klemmspannung, sondern auch die Stromstärke kann in weiten Grenzen variiert werden. Arbeitet z. B. ein Platz mit 10 Ampere Batteriestrom, so kann er mit Hilfe der Kurbel *K* an der Ladevorrichtung Fig. 38 noch weitere 6 Ampere dem städtischen Netz direkt entnehmen, so daß ihm alsdann 16 Ampere zur Verfügung stehen.

Eine billige und praktische Einrichtung zur Ausführung von Schnellelektroanalysen in einem Fabriklaboratorium haben A. M. Fairlie und A. J. Bone in der amerikanischen Zeitschrift „Electrochemical and Metallurgical Industry“<sup>1)</sup> beschrieben. Die Anlage ist den speziellen Bedürfnissen einer Kupferhütte angepaßt, und es können mit Hilfe eines einzigen Motors acht Kupferbestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden.

### Schnellelektrolyse mittels magnetischer Rührung.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erzielte E. A. Ashcroft<sup>2)</sup> eine für den Prozeß günstige Bewegung des Elektrolyten dadurch, daß er die Zersetzungszelle mit einer Drahtspule umgab, durch welche der die Elektrolyse bewirkende Strom fließt.

F. C. Frary<sup>3)</sup> hat dieses Prinzip auf die Elektroanalyse angewandt und folgende zwei Apparate konstruiert.

Der in Fig. 43 dargestellte Apparat besteht aus einer Spule von isoliertem Kupferdraht von 1,5 mm Dicke und einem Gesamtwidestande von ungefähr 1 Ohm. Der Draht ist auf einen Zylinder von Kupferblech gewickelt, welcher zur Auf-

<sup>1)</sup> 6, 19, 58 (1908).

<sup>2)</sup> Ibid. 4, 143 (1906).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 308 (1907); Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1897 (1907).

nahme des als Elektrolysiergefäß benutzten Becherglases (von 150 ccm Inhalt) dient. Die Spule ist von einem Eisenmantel umgeben, ruht auf einer eisernen Unterlage und enthält in ihrem unteren Teil als Kern einen dicken Hohlzylinder aus Eisen, der auch die Unterlage für das Becherglas bildet. Durch diese Anordnung wird das magnetische Feld, in welchem das Becherglas steht, verstärkt und oberhalb des eisernen Hohlzylinders konzentriert. Die Richtung der magnetischen Kraftlinien ist vertikal.

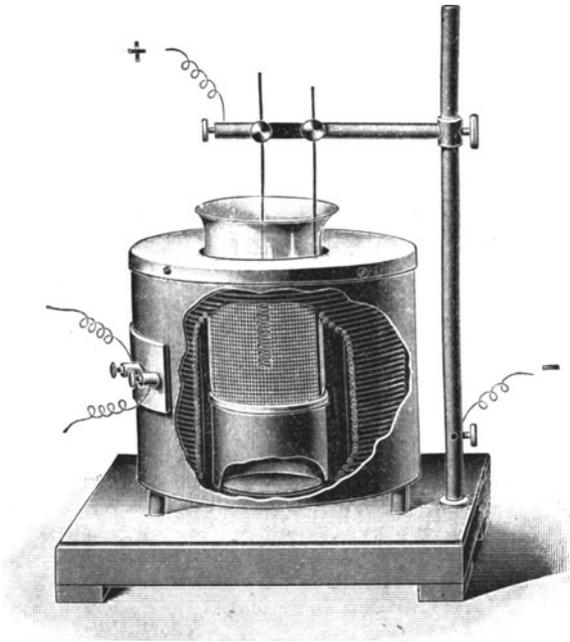


Fig. 43.

Als Elektroden werden die in Fig. 24, 25, S. 59 abgebildeten benutzt, zwischen denen die Stromlinien in horizontaler, radialer Richtung verlaufen. Denkt man sich nun den ganzen Elektrolyten aus einzelnen radialen Fäden bestehend, so bildet jeder Faden einen vom Strom durchflossenen Leiter, welcher senkrecht zu den durch ihn gehenden magnetischen Kraftlinien steht. Es wirkt somit auf den radialen Flüssigkeitsfaden eine

horizontale Kraft senkrecht zu dem Faden, durch welche der Faden um die Achse des Apparates gedreht wird.

Man kann den Elektrolysenstrom gleichzeitig zur Erregung der Spule benutzen, also Elektrolyse und Spule hintereinander schalten, oder je nach Bedürfnis die Spule durch einen besonderen Strom erregen (s. weiter unten).

Frary konnte mit einem Strome, der während der ersten 5 Minuten 6 bis 7 Amp., nachher 4 Amp. betrug, 0,85 g Kupfer in 15 Minuten quantitativ abscheiden. Der Elektrolyt bestand aus einer 100 ccm betragenden Lösung von Kupfersulfat, die mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert war. Die Spannung zwischen den Elektroden war während des letzten Teils der Operation ungefähr 8 Volt.

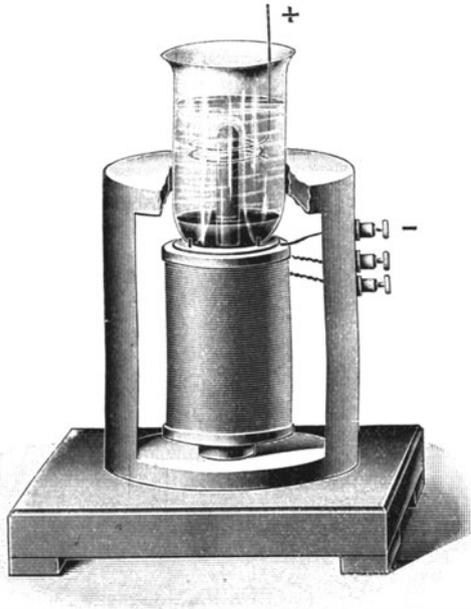


Fig. 44.

Ein zweiter von Frary benutzter Apparat (Fig. 44) beruht auf Anwendung einer Quecksilberkathode. Das magnetische Feld wird hier zwischen den beiden Polen eines senkrecht stehenden Elektromagneten gebildet; der eine Pol besteht in dem oben aus der Spule hervorragenden Eisenkern, während

der untere Pol des Elektromagneten, durch Verbindung des Eisenkerns mit der eisernen Unterlage und den eisernen Wänden des Gestells, in den oberen ringförmigen, den hervorragenden Eisenkern umgebenden Teil des Gestells verlegt ist. Die magnetischen Kraftlinien verlaufen also hier in horizontaler, radialer Richtung zwischen dem Eisenkern und dem ringförmigen Oberteil des Gestells.

Der Boden des Elektrolysiergefäßes erhebt sich im Inneren des Gefäßes in Form einer oben geschlossenen Glasröhre, welche über den Eisenkern paßt, so daß die zu elektrolysierende Lösung einen ringförmigen Raum einnimmt. Das Gefäß ruht mittels drei in den Boden eingeschmolzener kurzer Platinstifte auf einer Kupferscheibe, wodurch das die Kathode bildende Quecksilber mit der Kupferscheibe in leitender Verbindung steht, während die Kupferscheibe durch einen isolierten, durch die Wand des Gestells geführten Draht an die negative Polklemme — angeschlossen ist. Die Anode + besteht aus einem spiralförmig gewundenen Platindrahte. Die Stromlinien verlaufen daher in diesem Falle in vertikaler Richtung, und da, wie oben erwähnt, die magnetischen Kraftlinien radial verlaufen, so sind auch hier die Bedingungen für eine Bewegung des Elektrolyten gegeben. Die Bewegung ist bei dieser Anordnung noch lebhafter als beim ersteren Apparate, weil die magnetischen Kraftlinien durch den Eisenkern mehr konzentriert sind. Die Erregung des Elektromagneten, von welchem die Kupferscheibe durch eine isolierende Scheibe getrennt ist, erfolgt durch einen besonderen Strom, der an die beiden unteren Klemmschrauben angeschlossen wird.

Mit Hilfe dieser Anordnung hat Frary durch einen Strom von 4 Amp. (welcher jedoch bei seinem Apparate durch die Spule des Elektromagneten floß) aus Ferrosulfatlösung 0,1 g Eisen in 10 Minuten abgeschieden.

Wenn diese Apparate, über welche bis heute noch zu wenig Erfahrungen vorliegen, sich bewähren, so haben sie vor den Apparaten mit mechanischer Rührung den Vorteil der Billigkeit voraus; auch bedürfen sie weniger Überwachung. Hierüber wird aber die Praxis zu entscheiden haben.

Im hiesigen Laboratorium ist die Anwendbarkeit des ersten Fraryschen Apparates (Fig. 43) näher geprüft worden.

Wenn man erwägt, daß die Stärke der Durchrührung des Elektrolyten nicht allein von der Stärke des magnetischen Feldes, sondern auch von der Stärke des Elektrolysenstromes abhängt, so war von vornherein zu erwarten, daß die Methode

nur eine begrenzte Anwendbarkeit haben könnte<sup>1)</sup>. Denn in allen Fällen, wo die Bestimmung oder die Trennung eines Metalles bei konstanter Spannung durchgeführt werden muß, sinkt die Stromstärke gegen Ende auf ganz minimale Werte, und die aus dem Analysenstrom herrührende Kraftkomponente wird zu gering, um selbst in einem kräftigen magnetischen Felde die gewünschte Rührbewegung hervorzubringen, und zwar gerade dann, wenn wegen der geringen Metallkonzentration die Bewegung am stärksten sein sollte. Nun könnte man zwar den vom Analysenstrom unabhängigen Induktionsstrom in der Spule verstärken; allein man kommt hierbei bald an eine Grenze, welche durch die Dimensionen der Spule gegeben ist. Frary gibt den Widerstand der Spule zu 1 Ohm und die Belastung zu 5 Amp. an; 6 Amp. dürften daher das zulässige Maximum der Belastung darstellen, weil darüber hinaus die Isolierung des Drahtes zum Schmelzen kommen müßte.

Auf diese hohe Stärke von 6 Amp. mußte z. B. bei einer Trennung des Kupfers vom Zink der Strom in der Spule gebracht werden, weil zur Fällung von zinkfreiem Kupfer der Analysenstrom 3,5 Amp. nicht überschreiten darf. War der Induktionsstrom schwächer, so genügte die erzielte Bewegung nicht, um alles Zink in Lösung zu halten.

Muß die Stärke des Analysenstromes niedrig gehalten werden, so genügt die Bewegung überhaupt häufig nicht, um einen Metallniederschlag in guter, brauchbarer Form zu erhalten.

Während die Joulesche Wärmeentwicklung in der Spule für die meisten Analysen von Vorteil ist, wirkt sie bei manchen Fällungen, z. B. des Zinks aus saurer Lösung, nachteilig. In diesem Falle muß man ein engeres Becherglas wählen und dasselbe mit einer durch Wasser gekühlten Bleirohrschlange umgeben.

Schließlich ist auch der hohe Stromverbrauch in Anschlag zu bringen in den Fällen, wo der Induktionsstrom stärker als der Analysenstrom sein muß.

Bei den Fällungen dagegen, welche mit hoher Stromstärke bewirkt werden können, hat sich der Frarysche Apparat als brauchbar erwiesen. Als Belege mögen die folgenden hier ausgeführten Versuche dienen.

---

<sup>1)</sup> A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 35 (1908).

## 1. Kupfer:

Elektrolyt enthielt: 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2),  
 Stärke des Elektrolysenstromes: 3,8 bis 4 Amp.,  
 Stärke des Induktionsstromes: 4,8 bis 5 Amp.,  
 Temperatur: Siedetemperatur,  
 Dauer: 20 Minuten,  
 Resultat: quantitative Fällung, Niederschlag schön hellrot.

## 2. Eisen:

Elektrolyt enthielt: 5 bis 6 g Ammoniumoxalat auf ca. 0,1 g Eisen,  
 Stärke des Elektrolysenstromes: 4 Amp.,  
 Stärke des Induktionsstromes: 4,8 Amp.,  
 Anfangstemperatur: 50 bis 60°,  
 Endtemperatur: 70 bis 75°,  
 Dauer: 30 Minuten,  
 Resultat: quantitative Fällung, Niederschlag stahlgrau.

## 3. Nickel:

Elektrolyt enthielt: 1,5 g Ammoniumsulfat, 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) auf ca. 0,2 g Nickel,  
 Stärke des Analysenstromes: 5 Amp.,  
 Stärke des Induktionsstromes: 4,8 Amp.,  
 Anfangstemperatur: 70°,  
 Endtemperatur: 80°,  
 Dauer: 20 Minuten,  
 Resultat: quantitative Fällung, Niederschlag hell und dicht.

## 4. Zinn:

Elektrolyt enthielt: 16 g Ammoniumsulfidlösung auf 1 g Zinnammoniumchlorid,  
 Stärke des Analysenstromes: 3 bis 3,5 Amp.,  
 Stärke des Induktionsstromes: 5 Amp.,  
 Anfangstemperatur: 50 bis 60°,  
 Endtemperatur: 70 bis 75°,  
 Dauer: 20 Minuten,  
 Resultat: quantitative Fällung, Niederschlag hellglänzend.

### 5. Trennung des Kupfers von Zink:

Die quantitative Abscheidung des Kupfers gelang mit einem Analysenstrom von 3,5 Amp. und einem Induktionsstrom von 6 Amp. in 20 Minuten unter den übrigen bei 1. angegebenen Versuchsbedingungen.

Was nun die Angaben über Ausführung einer Schnell-elektrolyse anlangt, so ist es nicht möglich, allgemeine Vorschriften hierfür zu geben. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als einige der Versuchsbedingungen, unter denen gute Resultate erzielt wurden, in tabellarischer Übersicht wiederzugeben; es wird leicht sein, hieraus die nötigen Unterlagen für einen gegebenen Fall abzuleiten. Die Tabellen sind in dem Abschnitt, welcher von der Bestimmung der Metalle handelt, jedesmal im Anschluß an die Beschreibung derjenigen gewöhnlichen, langsamen Methode angeführt, welche den Elektrolyten mit der betreffenden Schnellmethode gemeinsam hat. Die Versuchsbedingungen sind entweder im hiesigen Laboratorium aufgefunden oder aber nachgeprüft und die Namen der Autoren beigefügt worden.

Nachdem im vorhergehenden die apparativen Hilfsmittel beschrieben worden sind, müssen dem Teil des Buches, welcher die Ausführung der Elektroanalysen in den einzelnen Fällen beschreibt, noch einige Bemerkungen allgemeiner Natur vorausgeschickt werden. Der Zweck der Elektroanalyse ist nicht allein die Bestimmung einzelner Metalle, sondern auch die Trennung verschiedener Metalle voneinander.

### Elektrolytische Bestimmung eines Metalls und Trennungen.

Die Metalle, welche bisher in metallischem Zustande durch den Strom abgeschieden werden konnten, sind: Zn, Cd, Tl, Sn, Bi, Sb, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au. Thallium kann zwar als Metall abgeschieden, aber wegen seiner Oxydierbarkeit nicht als solches gewogen werden (s. den betreffenden Artikel). Die übrigen der genannten Metalle können als solche zusammen mit der Platinkathode gewogen werden.

Mangan und Blei lassen sich als Superoxyde auf der Anode niederschlagen, Molybdän und Uran als Oxyde an der Kathode.

Eine Anzahl von Metallen lassen sich in Form von Amalgamen

an einer Quecksilberkathode abscheiden, wodurch namentlich die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden in die Reihe der elektrolytisch bestimmbarren Metalle eingetreten sind.

Daß sich für die Herstellung der zur Elektroanalyse geeigneten Lösung eines Metalles keine allgemeinen Vorschriften geben lassen, wurde schon S. 44 bemerkt. Ebensowenig gibt es allgemeine Regeln darüber, wie bei einer Trennung nach Abscheidung des einen Metalls zur Fällung des anderen zu verfahren ist.

Die allgemeine Grundlage, auf welcher Trennungsmethoden beruhen, besteht in der Abscheidung des einen Metalls durch niedrige Spannung und Abscheidung des anderen in der vom ersten Metall befreiten Lösung durch Erhöhung der Spannung. Hierzu eignen sich in einigen Fällen einfache saure Lösungen; in anderen Fällen muß der zur Trennung erforderliche Abstand der Abscheidungspotentiale dadurch hergestellt werden, daß man die Metalle in komplexe Salze überführt, von welchen das zweite Salz stärker komplex, also weniger leicht zersetzbar ist, als das zuerst abzuschheidende. In vielen Fällen aber muß nach Abscheidung des ersten Metalls die saure oder komplexe Lösung in eine andere umgewandelt werden, um die Fällung des zweiten Metalls zu ermöglichen.

Nach dem was S. 30ff. über die Zersetzungsspannung der Metalle gesagt wurde, könnte man annehmen, man brauche nur die Badspannung über diesen Wert zu erhöhen, um die Abscheidung des Metalls zu bewirken. Es kommt aber in der Praxis vor allem auf die Form an, in welcher sich das Metall abscheidet: das Metall muß nicht allein in reinem Zustande abgeschieden werden, sondern muß auch an der Kathode fest haften. Daß hierbei gleichzeitig entwickelter Wasserstoff einen störenden Einfluß ausübt, wurde S. 52 schon angedeutet. Nun enthalten aber alle Elektrolyte Wasserstoffionen, und zwar immer wenigstens diejenige Menge, welche aus dem, allerdings sehr geringen Anteil des dissoziierten Wassers stammt; in vielen Fällen jedoch ist die Konzentration der H-Ionen eine sehr hohe, wenn nämlich der Elektrolyt starke Säuren enthält. Liegt daher der Zersetzungswert eines Metalls sehr nahe bei dem des Wasserstoffs, selbst wenn er niedriger als der letztere ist, so ist die Möglichkeit der Wasserstoffentwicklung gegeben; und zwar um so mehr, je ärmer die Lösung im Laufe der Operation an Metallionen wird. Man beobachtet tatsächlich, daß eine Lösung, in welcher zu Anfang der Elektrolyse keine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet, im spätern Verlauf

der Zersetzung eine solche zeigt, und daß die Gasentwicklung an Stärke zunimmt. Es kommt also, um eine gute Metallabscheidung zu erzielen, darauf an, den Prozeß so zu leiten, daß eine Wasserstoffentwicklung, wenn nicht ganz vermieden, so doch so lange hintangehalten werde, bis die abgeschiedene Metallschicht eine gewisse Stärke erlangt hat; alsdann macht sich der nachteilige Einfluß der Gasentwicklung weniger geltend. Um die Verhältnisse, unter welchen gleichzeitige Abscheidung zweier verschiedener Ionen erfolgt, deutlicher zu übersehen, sehen wir vorläufig von der Gegenwart von Wasserstoffionen ab und betrachten den Fall, wo zwei Metalle sich in Lösung befinden, z. B. Zink und Cadmium, und zwar beide in annähernd gleicher Konzentration. Erhöht man die Klemmspannung ganz allmählich, so wird eine Metallabscheidung beginnen, sobald die Zersetzungsspannung desjenigen Metalls erreicht ist, welches den niedrigeren der beiden Werte hat, oder genauer (da die Zersetzungsspannung als die elektromotorische Gegenkraft [S. 29] sich aus Kathodenpotential und Anodenpotential zusammensetzt), sobald das niedrigere der beiden Kathodenpotentiale erreicht ist. Da Cadmium den niedrigeren Wert besitzt, so wird also zunächst nur Cadmium abgeschieden werden; infolgedessen wird die Lösung an Cadmiumionen ärmer. Nun ist, wie früher ausgeführt, die Stromstärke der Menge Elektrizität proportional, welche an der Elektrode von den Ionen neutralisiert wird, und sie muß daher abnehmen, wenn nicht mehr genügend Cadmiumionen an der Kathode vorhanden sind. Will man die Stromstärke aber unverändert erhalten, so muß man die Spannung erhöhen, und dies hat zur Folge, daß das Kathodenpotential des Zinks erreicht und somit neben dem Cadmium auch Zink abgeschieden wird.

Die vorhergehenden Ausführungen gelten auch, wenn wir überall Wasserstoff anstatt Zink setzen. Die Mitabscheidung des Wasserstoffs als solche kommt aber nicht allein in Betracht bei der Rolle, welche dieses Element in der Elektroanalyse spielt. Wie aus dem über die Zersetzungsspannung (S. 30) Gesagten und aus dem hierauf bezüglichen, vorher erwähnten Beispiele von Cadmium und Zink hervorgeht, sind die Kathodenpotentiale der Metalle verschieden, und es scheidet sich von zwei oder mehreren gleichzeitig vorhandenen Metallen dasjenige zuerst ab, welches das niedrigste Potential besitzt. Der Wasserstoff nimmt in der Spannungsreihe der Metalle eine mittlere Stellung ein, welche in bezug auf die hauptsächlichsten Metalle in folgender Reihe zum Ausdruck kommt: Mg, Al, Mn,

Zn, Cd, Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, H, Bi, As, Sb, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au<sup>1)</sup>. Wenn nun, wie es wirklich der Fall ist, die links vom H stehenden Metalle ein höheres Potential haben als der Wasserstoff und die rechts davon stehenden ein niedrigeres, so würde nach dem Gesagten daraus folgen, daß die rechtsstehenden Metalle leichter abgeschieden werden, als Wasserstoff, was auch zutrifft. Die weitere Folgerung jedoch, daß Zink und Cadmium erst nach dem Wasserstoff, d. h. praktisch gar nicht abgeschieden werden können, trifft nicht zu. Diese Tatsache beruht auf der sogenannten Überspannung<sup>2)</sup> des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen. Während nämlich Wasserstoff bei der elektrolytischen Abscheidung einer gewissen niedrigen Spannung bedarf, um sich an sogenanntem platinieren Platin<sup>3)</sup> abzuscheiden, bedarf es zur Abscheidung an poliertem Platin, sowie an Cadmium, Zink und anderen Metallen einer höheren Spannung, um Gasentwicklung zu erzeugen. Diese Mehrspannung, welche nicht allein bei den einzelnen Metallen verschieden ist, sondern auch Unterschiede zeigt, je nachdem die Oberfläche des Metalls glatt oder rauh ist, die Temperatur und Stromdichte höher oder niedriger sind, wird die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Metall genannt. Es scheidet sich also der Wasserstoff an gewissen Metallen schwieriger ab als an anderen, und diesem Umstande ist es, wie erwähnt, zu verdanken, daß Cadmium und Zink aus schwefelsaurer Lösung durch den Strom überhaupt abgeschieden werden können (vgl. den folgenden Abschnitt).

### Über die Abscheidung der Metalle in einfachen und in komplexen Elektrolyten.

H. Danneel<sup>4)</sup> hat s. Z. die Fragen erörtert: „Was können wir in der Elektrolyse, und was wissen wir in der Elektrolyse?“ Es ist angezeigt, sich diese Fragen nochmals vorzulegen und einen Rückblick auf den Weg zu werfen, den die For-

<sup>1)</sup> Tabelle S. 335 enthält die für die verschiedenen Metalle gemessenen Einzelpotentiale. Über die Stellung von Sn, Bi, As, Sb herrscht wegen der Schwierigkeiten bei den Messungen keine Sicherheit; vgl. B. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 222, 229 (1894).

<sup>2)</sup> Siehe Tabelle S. 336.

<sup>3)</sup> Platiniertes, d. h. mit Platinschwarz überzogenes Platin erhält man, wenn man das Metall als Kathode einige Minuten lang in einer dreiprozentigen Lösung von Platinchlorwasserstoff, welcher  $\frac{1}{40}$  % Bleiacetat zugefügt ist, einem Strome aussetzt, der nur eine schwache Gasentwicklung hervorbringt.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 760 (1903).

scheidung auf dem Gebiete der Elektroanalyse zurückgelegt hat. Es ist noch nicht lange her, daß unser „Wissen“ in der Elektroanalyse lediglich auf die Kenntnis der Methoden beschränkt war, nach denen wir die einzelnen Metalle aus ihren reinen Lösungen quantitativ abscheiden und aus gemischten Lösungen voneinander trennen können. Die günstigsten Versuchsbedingungen waren meist auf empirischem Wege gefunden worden, wie dies am Anfange der Entwicklung eines jeden neuen Zweiges der Wissenschaft der Fall ist. Bemerkenswert ist, daß die Entwicklung der Theorie der Lösungen und der Aufschwung der praktischen Elektroanalyse zeitlich fast zusammenfallen.

Daß nun die Theorie bald befruchtend auf die Elektroanalyse wirken mußte, kann nicht auffallen, wenn man erwägt, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gerade eine ihrer Hauptstützen in den elektrolytischen Vorgängen hat. Der Umschwung, welcher sich in der elektroanalytischen Forschung auf Grund der Annahme der neuen theoretischen Anschauungen vollzog, gibt sich am besten darin zu erkennen, daß, während man früher beim Aufsuchen der günstigsten Bedingungen für die Analyse sein Hauptaugenmerk auf die Bedeutung der Elektrizitätsmengen, also der Stromstärke und Stromdichte gerichtet hatte, allmählich die Bedeutung des anderen Faktors, der elektromotorischen Kraft, des Potentials, in den Vordergrund trat.

So unleugbar große Vorteile nun aber die praktische Elektroanalyse aus der Theorie gezogen hat, so ist doch nicht zu verkennen, daß andererseits die theoretische Forschung mächtig angeregt wurde durch die Erfolge, welche die Analyse zu verzeichnen hatte. Die Eleganz der elektroanalytischen Methoden, die Genauigkeit ihrer Resultate und die Schnelligkeit der Ausführung hatten der Elektroanalyse bald die wissenschaftlichen sowohl wie die industriellen Laboratorien gewonnen, und es lag für die rein theoretische Forschung ein besonderer Ansporn darin, zu wissen, daß ihre Resultate von den Praktikern gebührend gewürdigt würden. Die Formel (S. 27)

$$E_{18^{\circ}} = \frac{0,058}{n_0} \log \frac{P}{p},$$

welche Nernst im Jahre 1889 aufgestellt hat und welche die Potentialdifferenz  $E$  zwischen einem Metalle und einer Lösung, welche seine Ionen enthält, aus dem elektrolytischen Lösungsdruck  $P$  und dem osmotischen Druck  $p$  zu berechnen gestattet, hat eine praktisch größere Bedeutung erlangt für die Probleme

der galvanischen Polarisation, als für die Probleme der galvanischen Stromerzeugung. Letztere spielen in der Tat eine praktisch untergeordnete Rolle, seitdem die Dynamomaschinen in den meisten Fällen die Stromquellen bilden. Dagegen drehen sich die meisten Fragen, betreffend die rationelle Metallabscheidung, um diese Formel, und ihre Bedeutung für die Elektroanalyse ergibt sich aus folgendem:

Handelt es sich um die Abscheidung eines Metalles aus einer Lösung durch den Strom, so ist, wie Danneel richtig bemerkt, die erste Frage: unter welchen Umständen scheidet sich das Metall ab? d. h. welcher Energieaufwand ist erforderlich, um das Metall aus dem Ionenzustande in den atomistischen Zustand überzuführen und auf der Kathode niederzuschlagen? Auf die Menge Elektrizität kommt es dabei vorläufig nicht an. Eine analoge Frage wäre die: welche Temperatur ist erforderlich, um Eiweiß zum Gerinnen zu bringen? Wir wissen, daß hierzu eine Temperatur von wenigstens  $70^{\circ}$  erforderlich ist, und daß noch so große Mengen von Wasser, welche eine Temperatur unter  $70^{\circ}$  haben, das Gerinnen des Eiweißes nicht bewirken. Ähnlich nun wie die in solchem Wasser enthaltene große Wärmemenge die gedachte Wirkung nicht hat, so bewirken auch beliebig große Elektrizitätsmengen die Abscheidung eines Metalles nicht, wenn sie nicht unter einer gewissen Spannung stehen. Über diese Spannung gibt die Nernstsche Formel Aufschluß. Indem die Formel nämlich einerseits besagt: ist der elektromotorische Lösungsdruck gleich  $P$  und der osmotische Druck gleich  $p$ , so nimmt das in die Lösung tauchende Metall das Potential  $E$  an, welches sich somit als die durch die Formel angegebene Funktion von den beiden anderen Größen darstellt, lehrt sie umgekehrt auch: um ein Metall aus einer Lösung, in welcher es den elektrolitischen Lösungsdruck  $P$  und den osmotischen Druck  $p$  hat, abzuscheiden, ist eine Spannung von wenigstens  $E$  Volt erforderlich.

Um  $E$  berechnen zu können, müssen wir also die Größen  $P$  und  $p$  kennen. Zur Bestimmung des osmotischen Druckes  $p$  gibt es bekannte Methoden. Der elektrolitische Lösungsdruck dagegen kann nur auf die Weise ermittelt werden, daß man das Potential  $E$  durch Versuch mißt und aus dieser Größe und aus  $p$  mit Hilfe der Formel die Größe  $P$  berechnet. Denn es darf nicht vergessen werden, daß das, was wir „elektrolitischen Lösungsdruck“ nennen, kein den Sinnen und somit der Messung zugänglicher Druck ist. Dieser Begriff ist nur ein Postulat für die Theorie, wir können nur sagen, die Metalle verhalten sich

gerade so, als ob sie unter einem gewissen Lösungsdruck Ionen aussenden; wir schreiben, mit anderen Worten, den Metallen ein Vermögen zu, unter einem für jedes Metall bei konstanter Temperatur unveränderlichen Drucke Ionen in die Flüssigkeit hineinzutreiben. Man kann die Größe  $P$  also auch als eine von der Natur eines jeden Metalls abhängige Konstante betrachten.

Die Bestrebungen haben daher, wie Danneel bemerkt, darauf auszugehen, die Lösungsdrucke sämtlicher Metalle kennen zu lernen; denn diese Kenntnis setzt uns in den Stand, die verschiedenen Spannungen, welche die Metalle bei bekannten Ionenkonzentrationen zur Abscheidung erfordern, zu berechnen und somit die richtige Unterlage für die Trennung der Metalle voneinander auf wissenschaftlichem Wege zu gewinnen.

Aus dem Gesagten gibt sich die Wichtigkeit der S. 35 ff. beschriebenen Potentialmessungen, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß die neuere Forschung sich dieses Mittels in der ausgiebigsten Weise bedient.

Neben der Frage, unter welchen Umständen scheiden sich die Metalle ab, erörtert Danneel dann die nicht minder wichtige: „In welcher Form scheiden sich die Metalle aus? Welche Eigenschaften besitzen die Niederschläge?“

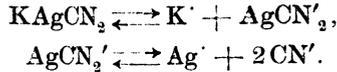
Die Bedeutung dieser Frage ist schon S. 51 hervorgehoben worden. Ganz allgemein muß für analytische Zwecke verlangt werden, daß der Metallüberzug, abgesehen von chemischer Reinheit, dicht ist und eine glatte Oberfläche besitzt, weil er nur unter diesen Umständen ohne Verlust gewaschen und, ohne durch Oxydation Veränderung zu erleiden, gewogen werden kann. Die Umstände, welche eine ungleichmäßige Abscheidung der Metalle zur Folge haben können, untersucht Danneel, indem er als Beispiel die Abscheidung des Silbers aus cyanalischer Lösung, also die Zersetzung des komplexen Salzes  $KAgCN_2$ , nimmt.

Wenn ein Niederschlag sich ungleichförmig abscheidet, so ist die nächste Ursache die, daß in derselben Zeit an einigen Stellen mehr Metall niedergeschlagen wird, als an anderen. Es fragt sich, wie ist dies zu erklären? Will man sich ein Bild von dem Transport der Ionen durch den Elektrolyten bis zu ihrer Entladung an der Kathode machen, so findet man, daß die Stromlinien, d. h. die Wege, auf welchen die Ionen transportiert werden, nicht unter allen Umständen die kürzesten zwischen den Kathoden sind; denn wir sehen z. B. auf einer nicht durchbrochenen konischen Platinkathode (siehe S. 53) sich Kupfer auch auf der äußeren Seite des Mantels niederschlagen.

Dagegen muß man annehmen, daß der Strom stets den Weg aussucht, welcher am bequemsten ist; man beobachtet daher in vielen Fällen eine Streuung der Stromlinien. Nehmen wir nun eine Kathode an, welche erhöhte und vertiefte Stellen aufweist, so ist zu Anfang der Analyse, wo die Ionenkonzentration an der ganzen Kathodenfläche noch gleichförmig und groß ist, der bequemste Weg für den Strom derjenige, welcher zu den erhöhten Stellen führt, und an diesen werden sich daher die Stromlinien zusammendrängen, und es wird sich hier zuerst eine Metallschicht bilden. Dadurch aber tritt an diesen Stellen eine Verarmung an Metallionen ein, welche der Nernstschen Formel gemäß eine Erhöhung der Abscheidungsspannung zur Folge hat; denn eine Verminderung der Ionenkonzentration bedeutet eine Verminderung des osmotischen Druckes  $p$ , und eine Abnahme von  $p$  hat, wie die Formel (S. 88) zeigt, eine Zunahme von  $E$  zur Folge. Ist aber die Abscheidungsspannung gewachsen, so ist der Weg für die Stromlinien an diesen Stellen nicht mehr der bequemste, sie wenden sich jetzt den tieferen Stellen zu, bis auch dort Verarmung an Metallionen eintritt, wonach sie die erhöhten Stellen wieder bevorzugen.

Wollen wir nun den Verlauf der Elektroanalyse weiter verfolgen, so entsteht die Frage: Wie wird der Verarmung an Metallionen entgegengewirkt? Die Nachlieferung von Metallionen wird zunächst durch die unter dem Einfluß des Stromes erfolgende Ionenwanderung besorgt (siehe S. 13), infolge deren die positiv geladenen Metallionen von der Anode abgestoßen und von der Kathode angezogen werden. Hierbei tritt aber ein großer Unterschied zutage, je nachdem der Elektrolyt ein einfaches oder ein komplexes Metallsalz enthält. In der Lösung eines einfachen Metallsalzes, z. B. des Silbernitrats, bewegen sich die Metallionen nur in der einen Richtung, zur Kathode, hin. In der Lösung eines komplexen Salzes dagegen, z. B. des Kaliumsilbercyanids  $KAgCN_2$ , findet elektrolytische Dissoziation in der Weise statt, daß Kaliumionen sich gegen die Kathode, die negativen Silbercyanidionen  $AgCN'$ , aber gegen die Anode hin bewegen. Nun sind letztere, allerdings zu sehr geringem Teil, in Silberionen,  $Ag'$ , und Cyanionen,  $CN'$ , gespalten, so daß ein gewisser Ersatz an Silberionen an der Kathode vorhanden ist. Die Hauptmenge des Silbers wandert jedoch als Bestandteil des Silbercyanidions in entgegengesetzter Richtung, zur Anode hin, und dieser Komplex scheidet erst dann weitere Silberionen durch Dissoziation ab, wenn die Lösung an Silberionen ärmer geworden ist.

Die Dissoziationen werden veranschaulicht durch die Formeln:



Der letztere Vorgang wird aber in seinem Verlauf von links nach rechts noch dadurch beeinträchtigt, daß die Cyanionen sich anhäufen und somit nach dem Massenwirkungsgesetze dem weiteren Zerfall des  $\text{AgCN}'_2$  entgegenwirken.

Die Nachlieferung von Metallionen wird demnach in komplexen Elektrolyten langsamer erfolgen als in Lösungen einfacher Metallsalze.

In bezug auf das Abwandern der Metallionen von der Kathode bilden selbstredend eine Ausnahme diejenigen Komplexsalze, welche das Metall im Kation enthalten, z. B. die ammoniakalische Lösung eines Silbersalzes. In dieser besteht das Silberammoniakkation  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , welches zur Kathode hin wandert.

In Lösungen einfacher sowie komplexer Salze wird die Nachlieferung von Metallionen ferner unterstützt durch die Diffusion, d. h. durch den Ausgleich zwischen den Metallkonzentrationen in den verarmten und den noch reichen Teilen der Lösung. Die Diffusion wird dort am größten sein, wo die Verarmung am größten ist, d. h. in unmittelbarer Nähe der Kathode und namentlich an erhöhten Stellen derselben, sowie an Ecken und Kanten.

Wie diese Diffusion durch heftiges Rühren befördert wird, wurde S. 68 erörtert. Dort wurde ferner darauf aufmerksam gemacht, daß in der Wirkung des Rührens ein Unterschied besteht, je nachdem die Nachlieferung der Metallionen in einem Elektrolyten von Natur aus schon langsam oder schnell erfolgt.

Es leuchtet ein, daß die größere oder geringere Geschwindigkeit, mit welcher die Verarmung eintritt, in hohem Grade von der Stromdichte abhängig ist. Indem Danneel nun die Umstände, welche die Verarmung herbeiführen, und diejenigen, welche ihr entgegenwirken, einander gegenüberstellt und die Wirkung untersucht, welche das Überwiegen des einen oder des anderen dieser Umstände auf die Natur des Niederschlages ausüben muß, kommt er zu folgenden Schlüssen. Ist die Stromdichte so klein, daß die Diffusion Zeit genug hat, Verarmungen an der ganzen Elektrode zu verhindern, so ist der bequemste Weg für die Stromlinien beständig derjenige, welcher zu den

erhöhten Stellen der Elektrode führt, und das Metall wächst zu großen, wohlausgebildeten Krystallen aus, wie man es beim Silbercoulometer bei Anwendung kleiner Stromdichten beobachtet. Bei mittleren Stromdichten dagegen, wo, wie auf S. 90 gezeigt wurde, der Vorgang in der Weise verläuft, daß abwechselnd zunächst an erhöhten Stellen Verarmung eintritt, darauf Abscheidung an vertieften Stellen erfolgt und hierauf wieder die inzwischen mit Metallionen versehenen Stellen an den Erhöhungen vom Strom bevorzugt werden, muß das Metall gleichmäßig ausfallen. Ist die Stromdichte dagegen so groß, daß infolge der schnellen Verarmung die Diffusion nicht genügt, um die nötigen Metallionen nachzuliefern, so tritt das ein, was auf S. 91 erwähnt wurde: das Entladungspotential des Metalls nimmt infolge der Abnahme des osmotischen Druckes einen Wert an, welcher dem Entladungspotential des Wasserstoffs gleichkommt, und das Metall wird, wie S. 52 schon bemerkt, durch den mitabgeschiedenen Wasserstoff gelockert, es findet mit anderen Worten Schwammbildung statt.

Die vorhergehenden Erörterungen stehen auch im Einklang mit der S. 68 erwähnten Tatsache, daß durch energisches Rühren des Elektrolyten der Verarmung genügend entgegen gewirkt werden kann, um die Wasserstoffentwicklung selbst bei hohen Stromdichten zu verhindern. H. J. S. Sand hat dies schon im Jahre 1900 gezeigt<sup>1)</sup>. Diese Erörterungen enthalten ferner die Erklärung für die längst bekannte Tatsache, daß gewisse Metalle sich gleichförmiger aus Lösungen komplexer als aus Lösungen einfacher Salze abscheiden, wenn auch vorläufig noch nicht der Grund einzusehen ist, warum bei dem einen Metall die komplexen Salze geeigneter sind als bei einem anderen. Es wurde oben erwähnt, daß aus einfachen Silbersalzen das Metall sich großkrystallinisch abscheidet; aus dem komplexen Salz  $KAgCN_2$  dagegen scheidet es sich gleichmäßig aus, was wir uns durch die Langsamkeit des Zerfalles des Anions  $AgCN_2'$  erklären können: die wenigen vorhandenen Silberionen werden an den erhöhten Stellen der Kathode schnell entladen, der Strom richtet sich dann nach den tieferen Stellen, wo noch Silberionen vorhanden sind, und während dieser Zeit erfolgt der weitere Zerfall der Anionen  $AgCN_2'$  (siehe S. 92).

Die oben erwähnten Umstände, unter welchen die Metallabscheidung durch Abscheidung von Wasserstoff abgelöst oder begleitet wird, werden durch folgende, an die Nernstsche

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 35, 648 (1900).

Formel sich anlehnende Betrachtungen noch verständlicher. Sie sollen im Anschluß an das, was S. 87 über die Überspannung des Wasserstoffs gesagt wurde, zeigen, 1. warum es möglich ist, ein Metall quantitativ, d. h. bis auf die letzten unwägbarbaren Mengen aus seiner Lösung abzuscheiden, trotzdem durch die zunehmende Gesamtverarmung der Lösung an Metallionen und die hierdurch verursachte Verminderung des osmotischen Drucks  $p$  (siehe S. 88) das Entladungspotential steigt, 2. warum gewisse Metalle, obgleich sie ein höheres Entladungspotential als der Wasserstoff haben, dennoch vor letzterem abgeschieden werden können.

Sehen wir zuerst zu, was die Nernstsche Formel für den in der Elektroanalyse wichtigen und stets vorkommenden Fall lehrt, daß die Konzentration der Lösung abnimmt. Nehmen wir der Einfachheit halber ein zweiwertiges Metall an, so lautet die Formel (S. 88), da  $n = 2$  ist:

$$E = 0,029 \log \frac{P}{p}.$$

Das Potential  $E$  hat also für einen gewissen osmotischen Druck  $p$ , oder was dasselbe ist, für eine gewisse Konzentration der Metallionen, einen bestimmten Wert.

Nimmt die Konzentration im Verlauf der Elektroanalyse ab, fällt

sie z. B. auf  $\frac{P}{10}$ , so lautet die Formel:

$$E_1 = 0,029 \log \frac{P}{p/10} = 0,029 \log 10 \cdot \frac{P}{p} = 0,029 \left( \log 10 + \log \frac{P}{p} \right)$$

oder

$$E_1 = 0,029 + 0,029 \log \frac{P}{p}.$$

Das Potential  $E$  steigt für eine zehnfache Verdünnung der Lösung somit nur um 0,029 Volt.

Für Abnahme der Konzentration um eine weitere Zehnerpotenz, also für  $\frac{P}{100}$ , ergibt sich folgender Wert:

$$E_2 = 0,029 \left( \log 100 + \log \frac{P}{p} \right)$$

oder

$$E_2 = 2 \cdot 0,029 + 0,029 \log \frac{P}{p}.$$

Die Formel zeigt somit, daß für die starke Abnahme der Konzentration um je eine Zehnerpotenz des Potential nur um je 0,029 Volt ansteigt, so daß sein Zuwachs für eine Konzentrationsverminderung bis auf  $\frac{P}{10^6}$  nur  $6 \cdot 0,029 = 0,174$ , also noch nicht 0,2 Volt beträgt.

Eine Konzentrationsverminderung bis auf  $10^{-6}$  bedeutet aber für die meisten Metalle die Grenze der Nachweisbarkeit durch Reagentien, mit anderen Worten die Grenze, über welche hinaus die Abscheidung durch den Strom nicht mehr zu gehen braucht; denn eine mathematisch quantitative Abscheidung ist unmöglich, wird auch nicht erstrebt. Die Bedeutung dieses Potentialzuwachses um etwa 0,2 Volt wird sich sogleich ergeben.

Wenn wir nun die Nernstsche Formel heranziehen wollen, um zu erkennen, unter welchen Umständen ein Metall noch abgeschieden werden kann, so verlangen wir von der Formel, daß sie zeigt, unter welchen Umständen das Potential des Metalls kleiner bleibt als das Potential des Wasserstoffs, d. h. wann ist:

$$0,029 \log \frac{P}{p} < 0,058 \log \frac{P_h}{p_h} ?$$

P und p gelten für das Metall,  $P_h$  und  $p_h$  für Wasserstoff.

Im Verlaufe der Analyse verändert sich diese Ungleichheit (welche zu dem gedachten Zweck bestehen bleiben muß) in der Weise, daß der Wert auf der linken Seite größer wird, weil p kleiner wird; der Wert auf der rechten Seite dagegen wird kleiner, weil  $p_h$ , d. i. die Konzentration der Wasserstoffionen (mit anderen Worten der Säuregehalt), infolge der Abscheidung von Metall zunimmt.

Das Bestreben ist also vorhanden, daß die beiden Werte gleich werden, oder daß im ungünstigsten Falle das Potential des Wasserstoffs sogar größer wird als das des Metalls.

Die nachstehende Tabelle enthält die Abscheidungspotentiale in Volt, wie sie Coffetti und Foerster für einige der wichtigeren Metalle bei mäßigen kathodischen Stromdichten bestimmt haben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die näheren Angaben über die Versuchsbedingungen, auf die es hier nicht ankommt, siehe in den Originalen: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 2934 (1905) und Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1842 (1906). Die Werte sind hier in abgerundeten Zahlen wiedergegeben und für Kadmium zum Teil interpoliert worden.

Strom- dichte in Amp. pro qcm	Zn	Fe	Ni	Co	Cd	Cu
0	+ 0,79	+ 0,66	+ 0,60	+ 0,52	+ 0,44	- 0,31
0,0023	+ 0,84	+ 0,71	+ 0,63	+ 0,56	+ 0,49	- 0,27
0,0046	+ 0,85	+ 0,73	+ 0,65	+ 0,58	+ 0,50	- 0,26
0,0091	+ 0,88	+ 0,75	+ 0,66	+ 0,59	-	- 0,24

Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Wasserstoffelektrode als Bezugs elektrode, d. h. geben an, um wieviel das betreffende Metall sich leichter bzw. schwerer abscheidet als Wasserstoff aus normaler H'-Lösung. Setzen wir einen der Werte für Kupfer, z. B. - 0,24, als den ungünstigsten, in die obige Ungleichheit ein, also

$$- 0,24 < 0,$$

so besteht die Ungleichheit tatsächlich, die Kupferabscheidung ist also möglich. Die Ungleichheit bleibt aber sogar bestehen, wenn wir den oben erörterten Grenzwert der Verdünnung der Kupferlösung annehmen, bei welchem das Potential um höchstens 0,2 Volt zunimmt, denn es ist alsdann immer noch

$$- 0,24 + 0,2 < 0.$$

Dies heißt, das Kupfer kann in seinen einfachen Salzlösungen vollständig, also bis zur Grenze der qualitativ nachweisbaren Metallkonzentration abgeschieden werden.

Wie das Kupfer verhalten sich alle noch edleren Metalle: Quecksilber, Silber usw., weil ihre Stellung in der Tabelle rechts vom Kupfer ist (vgl. S. 87).

Die anderen Metalle dagegen, Kadmium usw., besitzen, wie aus der Tabelle hervorgeht, Eigenpotentiale, welche positiver sind als das des Wasserstoffs, und könnten nach dem oben Gesagten, da die umgekehrte Ungleichheit

$$0,029 \log \frac{P}{p} > 0,058 \log \frac{P_h}{p_h}$$

besteht, nicht vor dem Wasserstoff abgeschieden werden. Tatsache aber ist, daß z. B. Kadmium aus ziemlich saurer Lösung abgeschieden werden kann, und der Grund hierfür liegt in der S. 87 erwähnten Überspannung, welche der Wasserstoff an diesen Metallen zeigt. Die Ungleichheit, welche die Bedingung für die

Möglichkeit der Abscheidung dieser Metalle darstellt, muß demnach folgende Form haben

$$0,029 \log \frac{P}{p} < 0,058 \log \frac{P_h}{p_h} + \eta,$$

worin  $\eta$  den Wert der Überspannung in Volt für das betreffende Metall bedeutet.

Foerster<sup>1)</sup> hat die von J. Tafel<sup>2)</sup> bestimmten Werte  $\eta$  für einige Metalle in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Stromdichte in Amp./qcm	Überspannung des Wasserstoffs in Volt an				
	Hg <sup>3)</sup>	Sn	Cu	Ni	Pt platinert
0,01	1,18	0,98	0,57	0,56	0,05
0,05	1,26	1,11	0,70	0,68	0,06
0,10	1,30	1,16	0,79	0,74	0,08

Kommen diese Werte für  $\eta$  auf der rechten Seite der letztgenannten Ungleichheit hinzu, so ergibt sich die Möglichkeit, diese Metalle vor dem Wasserstoff abzuscheiden<sup>4)</sup>.

Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich auf Lösungen einfacher Metallsalze, speziell auf die Sulfatlösungen.

Es ist früher schon darauf hingewiesen worden, daß aus komplexen S lzen die Abscheidung der Metalle schwieriger erfolgt als aus einfachen Salzen. Diesbezüglich hat Foerster<sup>5)</sup> folgende Zahlen zusammengestellt, welche zeigen, daß die Abscheidungspotentiale von Zink, Kupfer und Kadmium in cyanalischer Lösung viel höher liegen als in den Lösungen der Sulfate. Die in den drei letzten Kolonnen aufgeführten Zahlen gelten für Lösungen, welche im Liter  $\frac{1}{10}$  Mol des betreffenden Metallcyanids, allgemein mit  $MCy_x$  bezeichnet, enthalten, neben  $\frac{2}{10}$ , bzw.  $\frac{4}{10}$  und  $\frac{10}{10}$  Mol Cyankalium. Die erste Kolonne enthält zum Vergleich die Potentiale gegenüber Normal-Sulfatlösungen:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1843 (1906).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 50, 641 (1905).

<sup>3)</sup> Die Werte für Blei, Kadmium und Zink stehen denen für Quecksilber nahe.

<sup>4)</sup> Die auf S 336 enthaltene Tabelle bezieht sich auf die von Caspari [Ztschr. phys. Chem. 30 (1899) 89] für die beginnende  $H_2$  und  $O_2$ -Abscheidung gemessenen Überspannungen.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1846 (1906).

	$\frac{1}{10}$ -n-MSO <sub>4</sub>	$\frac{1}{10}$ Mol MCy <sub>z</sub> + $\frac{3}{10}$ Mol KCy in 1 l	$\frac{1}{10}$ Mol MCy <sub>z</sub> + $\frac{4}{10}$ Mol KCy in 1 l	$\frac{1}{10}$ Mol MCy <sub>z</sub> + $\frac{10}{10}$ Mol KCy in 1 l
Zn	+ 0,79 Volt	+ 1,03 Volt	+ 1,18 Volt	+ 1,23 Volt
Cd	+ 0,44 "	+ 0,71 "	+ 0,87 "	+ 0,90 "
Cu	- 0,31 "	+ 0,61 "	+ 0,96 "	+ 1,17 "

Aus dieser Tabelle ergibt sich: 1. daß die Potentiale in Cyankaliumlösung erheblich höher sind als in Sulfatlösung; 2. daß sie mit steigendem Cyankaliumgehalt zunehmen; 3. daß das Potential des Kupfers unverhältnismäßig stark zunimmt und unter den Versuchsbedingungen der 4. Kolonne sogar größer wird als das Potential des Cadmiums. Demnach muß sich das Cadmium in stark cyankalischer Lösung vor dem Kupfer abscheiden, während in schwefelsaurer Lösung das Umgekehrte stattfindet. Aus der großen Annäherung, welche die Zahlen für Kupfer und Zink gegeneinander in der 4. Kolonne zeigen, ist ferner ersichtlich, warum diese beiden Metalle sich in cyankalischer Lösung gemeinsam in Form von Messing abscheiden lassen, was in schwefelsaurer Lösung infolge der großen Entfernung der Abscheidungspotentiale voneinander unmöglich ist.

Welchen Einfluß die Wärme auf die Abscheidung und Trennung der Metalle in einfachen und in komplexen Elektrolyten hat, ergibt sich aus folgenden, einer Veröffentlichung von F. Foerster<sup>1)</sup> entnommenen Angaben.

### Einfluß der Temperatur auf die Trennung von Metallen in komplexen Elektrolyten.

Mißt man während der Abscheidung eines Metalls, mittels der Hilfselektrode (s. S. 39) das Potential der Kathode, also das Abscheidungspotential, bei verschiedenen Stromdichten, aber bei derselben Temperatur des Elektrolyten, z. B. bei 18°, und trägt die zusammengehörigen Werte für Stromdichte und Potential derart in ein Diagramm ein, daß die Potentiale die Abszissen, die Stromdichten die Ordinaten bilden, so erkennt man an dem steilen Verlauf der so erhaltenen Stromdichtepotentialkurven, daß die Kathodenpotentiale mit zunehmender Stromdichte nur wenig höher werden. (Die Kurven gleichen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 561 (1907).

der Kurve *a* in Fig. 45.) Dies gilt aber im allgemeinen nur für einfache (nicht komplexe) Elektrolyte, z. B. für die Sulfatlösungen von Kupfer, Cadmium, Zink.

Führt man dieselben Messungen für ein bestimmtes Metall in demselben Elektrolyten bei höherer Temperatur, z. B. bei 50° aus, so zeigt die Kurve einen ähnlichen steilen Verlauf wie vorhin, nur mit dem Unterschiede, daß sie im Diagramm etwas mehr nach links verschoben liegt, weil die Abscheidungspotentiale bei höherer Temperatur niedriger sind als bei gewöhnlicher. Diese Verminderung der Potentialwerte hängt zusammen mit der durch die Wärme bewirkten Verminderung des Leitwiderstandes im Elektrolyten. Abgesehen von dieser Verminderung des Widerstandes, welcher naturgemäß eine bessere Stromausbeute entspricht, hat, worauf ich zuerst hingewiesen habe, die Erhöhung der Temperatur auch in vielen Fällen eine Verbesserung der Natur des Metallüberzuges zur Folge; der Niederschlag wird meist dichter und haftet fester an der Kathode.

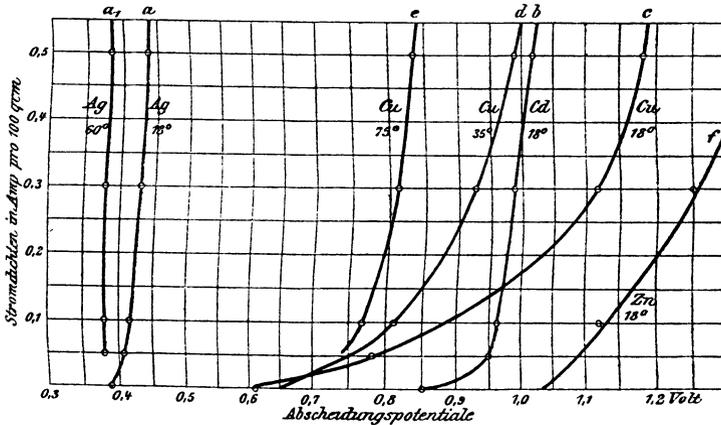


Fig. 45.

Stellt man dieselben Messungen in komplexen Elektrolyten, z. B. in cyanalkalischen Lösungen an und konstruiert die Stromdichtepotentialkurven, so findet man, daß die Metalle sich in bezug auf das Wachsen des Abscheidungspotentials mit steigender Stromdichte verschieden verhalten.

In Fig. 45 stellt *a* die betreffende Kurve für die Abscheidung des Silbers aus cyanalkalischer Lösung bei 18° dar;

sie zeigt, daß, ähnlich wie für die Abscheidung aus einfacher Salzlösung, das Abscheidungspotential nur wenig mit steigender Stromdichte anwächst. Die links von  $a$  liegende, fast eine Gerade bildende Kurve  $a_1$  bezieht sich auf die Abscheidung des Silbers bei  $60^\circ$ . Das Silber verhält sich demnach in cyankalischer Lösung ähnlich wie in einfacher Lösung.

Vom Cadmium, für welches nur die Kurve  $b$  bei  $18^\circ$  gezeichnet ist, gilt dasselbe.

Ganz anders verhält sich das Kupfer in cyankalischer Lösung. Die bei  $18^\circ$  aufgenommene Kurve  $c$  zeigt, daß die Abscheidungspotentiale bei dieser Temperatur mit zunehmender Stromdichte bedeutend wachsen. Die Kurven  $d$ , für  $35^\circ$ , und  $e$ , für  $75^\circ$ , lassen erkennen, daß das Verhalten des Kupfers in cyankalischer Lösung bei höherer Temperatur ähnlich seinem Verhalten in einfacher Lösung wird; denn die Kurve  $e$  läßt an ihrem steilen Verlauf erkennen, daß bei  $75^\circ$  die Abscheidungspotentiale nur wenig mit wachsender Stromdichte zunehmen.

Das Zink, für welches nur die Kurve  $f$ , auf  $18^\circ$  bezogen, gezeichnet ist, verhält sich ähnlich dem Kupfer.

Betrachten wir nun im besonderen die Kurve  $c$ ; der Verlauf dieser Kurve lehrt uns, daß bei der Abscheidung des Kupfers aus cyankalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidungspotentiale für das Kupfer sehr erheblich wachsen, wenn die Stromdichte erhöht wird, oder umgekehrt, um das Kupfer mit höherer Stromdichte, also schneller, abzuschneiden, bedarf es sehr viel höherer Spannung. Ein Vergleich der Kurve  $c$  mit den Kurven  $a$ , für Silber bei  $18^\circ$ , und  $a_1$ , für Silber bei  $60^\circ$ , zeigt, daß bei Silber die Verhältnisse viel günstiger liegen, indem bei der Abscheidung dieses Metalls in cyankalischer Lösung die Potentiale sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei  $60^\circ$  sehr wenig mit wachsender Stromdichte steigen; mit anderen Worten, eine geringe Erhöhung der Spannung hat eine große Vermehrung der Stromdichte und somit eine schnellere Abscheidung zur Folge. Den Grund für das oben gekennzeichnete abweichende Verhalten beim Kupfer (und Zink) erblickt Foerster<sup>1)</sup> im Vorhandensein von Reaktionswiderständen in der cyankalischen Kupferlösung. Diese Widerstände, deren Natur noch unbekannt ist, werden durch Steigerung der Temperatur vermindert, wie die Kurve  $e$ , für Kupfer bei  $75^\circ$ , zeigt. Der Umstand, daß in der cyankalischen Silberlösung, wie aus dem Verlauf der Kurve  $a$  zu schließen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 561 (1907).

ist, solche Reaktionswiderstände nicht vorhanden sind, spricht gegen die Annahme, daß es allgemein die komplexen Elektrolyte sind, in denen solche Widerstände auftreten, und daß die Widerstände sich durch den schwierigeren Zerfall des Komplexes, welcher das Metallion enthält, erklären. Allein hierbei ist doch zu bedenken, daß es graduelle Unterschiede in der Komplexität gibt, und zwar sowohl zwischen denselben Komplexen verschiedener Metalle, z. B. zwischen dem Kupfercyanion und dem Silbercyanion, als auch bei dem Komplex ein und desselben Metalls, je nach der Temperatur und Konzentration der Lösung. Beurteilt man den Grad der Komplexität zweier Metallkomplexe nach den anomalen Reaktionen, welche die Lösungen zeigen, so muß das Silbercyanion  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  weniger komplex genannt werden als das Cuprocyanion  $\text{Cu}_2(\text{CN})_8''''''$ ; denn die cyankalische Silberlösung wird noch durch Schwefelwasserstoff gefällt, während dies bei der Kupferlösung nicht der Fall ist. Ferner ist die cyankalische Kupferlösung um so komplexer, je größer der Cyankaliumgehalt ist; denn F. P. Treadwell und v. Girsewald<sup>1)</sup> haben gefunden, daß vollständige Komplexität, d. h. das Ausbleiben jeglicher Kupferreaktion, insbesondere der Fällung durch Schwefelwasserstoff, erst eintritt, wenn die Lösung mehr Cyankalium enthält als nötig ist, um das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_8$  zu bilden (vgl. S. 50). Hiermit stehen die zwei von A. Brunner<sup>2)</sup> gefundenen Tatsachen im Einklang, daß bei vermehrtem Cyankaliumzusatz die Metallabscheidung überhaupt ausbleibt, sowie daß bei höherer Temperatur die Abscheidung des Kupfers, wie Kurve *e* zeigt, unter normaleren Verhältnissen erfolgt. Für das Kupfer ließen sich demnach die als Reaktionswiderstände bezeichneten Einflüsse, welche die Geschwindigkeit der Metallabscheidung bei hohem Cyankaliumgehalt und niedriger Temperatur vermindern, durch die hoch komplexe Natur der Lösung erklären.

Wie dem aber auch sein mag, so erklären doch die von Foerster und seinen Mitarbeitern aufgefundenen und durch die Kurven veranschaulichten Tatsachen einige bei der Metalltrennung schon bekannte wichtige Punkte. So läßt sich z. B. Cadmium mit 2,6 Volt vor dem Kupfer aus cyankalischer Lösung abscheiden, wenn nur ein genügend großer Überschuß an Cyankalium vorhanden ist. Die Möglichkeit dieser Trennung kann nicht auf den Potentialunterschied der beiden Metalle

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 92 (1904).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 562 (1907).

zurückgeführt werden, denn dieser beträgt bei einem gewissen großen Cyankaliumgehalt nur etwa 0,2 Volt, ist also für eine Trennung aus Komplexsalzlösung zu gering. Die Trennung beruht vielmehr auf der Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher sich die Metalle unter den gedachten Umständen abscheiden.

Nun wird diese Reaktionsgeschwindigkeit aber für Kupfer bei 75° größer, wie an der Kurve  $e$  erläutert wurde, sie nähert sich der Reaktionsgeschwindigkeit des Cadmiums, und weil nun auch bei dieser Temperatur die Potentiale beider Metalle sehr nahe beieinander liegen, so ist eine Trennung des Kupfers vom Cadmium in cyankalischer Lösung bei höherer Temperatur nicht mehr möglich.

Der umgekehrte Fall, wo eine Trennung bei hoher Temperatur durchgeführt werden kann, während sie bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich ist, wird bei der Trennung des Nickels vom Zink besprochen (siehe daselbst).

---

## Geschichtliches.

Wie jeder neue Wissenszweig, so hat auch die Elektroanalyse in ihren Anfängen sich rein empirisch entwickelt. Aus einer großen Zahl mit Fleiß und Ausdauer gesammelter Beobachtungen wurden im Laufe der Zeit die zweckmäßigsten Vorschriften festgestellt, ohne daß es immer gleich gelang, den Verlauf und das Wesen der Reaktionen genau zu erkennen. Erst der sich so rasch entwickelnden Elektrochemie war es vorbehalten, über die maßgebenden Faktoren der quantitativen Elektroanalyse Licht zu verbreiten und die Bedeutung und Verwertung der Stromgrößen und anderer Versuchsbedingungen klarzulegen.

Die ersten Versuche elektrolytischer Metallabscheidung sind rein qualitativer Natur. Kurz nach der Entdeckung der Wasserzersetzung durch den Strom spricht Cruikshank (1801), auf der Beobachtung der Kupferabscheidung fußend, die Vermutung aus, daß der galvanische Strom sich zur qualitativen Metallabscheidung verwenden lasse. Nur geringe Würdigung fand seine Anregung. Fischer (1812) wies durch Elektrolyse Arsen, Cozzi (1840) in tierischen Flüssigkeiten überhaupt einen Metallgehalt nach; ebenso empfahl Gaultier de Claubry (1850) die Anwendung des Stromes zur Auffindung giftiger Metalle in Gemengen, welche organische Substanzen enthalten.

Charles L. Bloxam (1860) trat für die Gaultierschen Arbeiten ein und arbeitete mehrere Methoden aus, die hauptsächlich den Nachweis von Arsen und Antimon bei Gegenwart anderer Metalle zu ermöglichen suchten. Er konnte sich hierbei teilweise auf die von Morton (1851) zur Trennung von Metallen aus Mischungen gegebenen Vorschriften stützen

Von Becquerel (1830) war bereits beobachtet worden, daß Blei und Mangan sich häufig nicht am negativen Pole als Metalle, sondern am positiven Pole als Sauerstoffverbindungen abschieden, eine Tatsache, welche die leichte qualitative Trennung

dieser Metalle von anderen ermöglichte. Eine Reihe von Arbeiten lediglich qualitativer Natur über die Zersetzung anorganischer Metallsalze folgte dann von Despretz (1857), von Nicklès (1862), von Wöhler (1868). Ebenso gab die Zusammenfassung der elektrochemischen Versuche von Becquerel (1862) nur einen Überblick über die elektrolytischen Metallreduktionen in qualitativer Beziehung.

Die Erfahrungen auf diesem Gebiete waren unterdessen so reichhaltig geworden, daß auf ihnen fußend die quantitative Elektroanalyse sich verhältnismäßig schnell entwickeln konnte.

Die Reihe der quantitativen Untersuchungen eröffnete W. Gibbs (1864) durch eine Untersuchung über elektrolytische Kupfer- und Nickelbestimmung, der sich Beschreibungen von Methoden zur Bestimmung von Silber und Wismut in Form der Metalle, sowie von Blei und Mangan in Form ihrer Superoxyde anschlossen. Ebenso veröffentlichte er bereits Studien über Zink-, Nickel- und Kobaltabscheidung. Die Möglichkeit der quantitativen Kupferbestimmung wurde von Luckow (1865) bestätigt, welcher dieselbe schon seit einer ganzen Reihe von Jahren ausgeführt hatte. Luckow bezeichnet die elektrolytische quantitative Metallbestimmung als „Elektro-Metall-Analyse“. Gleichzeitig gab dieser Autor eine große Anzahl von Vorschriften über die Benutzung des Stromes zu analytischen Arbeiten und lieferte durch genaue Angaben die Grundlage zu vielen späteren Untersuchungen.

Zunächst wandte sich die Aufmerksamkeit der Forscher hauptsächlich den chemischen Vorgängen in der Zelle zu, während auf die Wahl der Stromquellen und der physikalischen Bedingungen der Versuche weniger Gewicht gelegt wurde. Die für die Fällung passendsten Metallsalze wurden ausgewählt, geeignete Zusätze zu den Lösungen, zweckentsprechende Lösungsmittel wurden gesucht und gefunden. So lenkte Wrightson (1876) die Aufmerksamkeit auf den Umstand, daß die Gegenwart fremder Metalle die Genauigkeit der Kupferbestimmung beeinflusse, und bestimmte die Grenzen des Antimongehaltes in Kupfer, welche noch zuverlässige Bestimmungen dieses Metalles zuließen. Die mit Cadmium, Zink und anderen Metallen gewonnenen Resultate waren noch nicht zufriedenstellend.

Zur gleichen Zeit, als Lecoq de Boisbaudran (1877) die elektrolytische Galliumbestimmung in alkalischer Lösung bekannt gab, erschienen die ersten Untersuchungen von Parodi und Mascazzini (1877), welche die Fällung des Zinks aus seiner Sulfatlösung unter Zusatz eines Überschusses von Ammo-

niumacetat kennen lehrten. Ebenso gelang es ihnen, Blei aus alkalischer Tartratlösung bei Gegenwart eines Alkaliacetates in metallischem Zustande quantitativ niederzuschlagen.

Die ersten genauen Angaben über Manganbestimmung verdanken wir Riche (1878), welcher nachwies, daß das Metall aus Lösungen seines Nitrates sich am positiven Pole vollständig in Form einer Sauerstoffverbindung abscheiden läßt, wodurch die elektrolytische Trennung von anderen Metallen, wie Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink usw. ermöglicht wurde.

Einige in dieselbe Zeit fallende Arbeiten von Luckow, F. W. Clarke und J. B. Haunay beschäftigten sich mit der elektrolytischen Bestimmung von Quecksilber, das sich aus Lösungen des Mercurichlorids oder des Mercurosulphats leicht metallisch abscheiden läßt.

F. W. Clarke (1878) gelang es, eine Methode zur elektrolytischen Cadmiumbestimmung durch Ausscheidung des Metalles aus Lösungen seines Acetats zu finden, ein Verfahren, welches Yver (1880) zur Trennung des Cadmiums vom Zink benutzte. Cadmium fällt nicht aus in Gegenwart von Salpetersäure, ein Umstand, welcher denselben Verfasser auch zu einer Trennung dieses Metalles vom Kupfer führte<sup>1)</sup>.

Der Zinkbestimmung von Parodi und Mascazzini gesellte sich eine zweite Methode bei von Beilstein und Jawein (1879), welche erfolgreich Lösungen der komplexen Cyanide bei ihren Versuchen verwandten.

Nach H. Fresenius und Bergmann (1880) gelingt die elektrolytische Fällung von Nickel und Kobalt aus Lösungen, welche mit einem Überschuß von freiem Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt sind.

E. F. Smith (1880) begann die Reihe seiner Untersuchungen mit der Elektrolyse des Uranylacetates, bei welcher das Uran in Form von Uranylhydroxyd quantitativ ausfällt, ein Verhalten, welches auch das Molybdän in den Lösungen des Ammoniummolybdats bei Gegenwart von freiem Ammoniak zeigt<sup>2)</sup>. Die weiteren Untersuchungen des genannten Chemikers erstrecken sich auf die Elektrolyse von Salzen des Wolframs, Vanadins und Ceriums, denen sich später eine Anzahl Methoden zur Trennung von Metallen aus Cyankaliumlösungen angeschlossen haben<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Methode ist indes nicht quantitativ.

<sup>2)</sup> Nach den von M. Heidenreich [Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 29, 1587 (1896)] angestellten Versuchen liefern diese Methoden keine guten Resultate.

<sup>3)</sup> Vgl. den von Metalltrennungen handelnden Teil.

Besondere Verdienste erwarb sich Luckow (1880) dadurch, daß er die Resultate der Beobachtungen veröffentlichte, die er beim Studium der die Metallreduktion begleitenden Reaktionen gemacht hatte. Er wies die Reduktion hoher Oxydationsstufen zu niederen für Chromate, für Eisen- und Uransalze nach. Umgekehrt werden Sulfite zu Thiosulfaten und Sulfaten oxydiert. Seine Beobachtungen faßt Luckow in den allgemeinen Satz zusammen, daß der Strom auf saure Lösungen vornehmlich eine reduzierende, auf alkalische Lösungen eine oxydierende Wirkung ausübt.

Im Jahre 1881 begannen die Veröffentlichungen von A. Classen und seiner Schüler über die quantitative Analyse durch Elektrolyse, welche fast alle Metalle in den Kreis der Betrachtung zogen. Classen lehrte zuerst die Bedeutung der Oxalsäure und ihrer komplexen Salze kennen<sup>1)</sup> (1881) und arbeitete eine große Anzahl elektrolytischer Methoden aus. Die Einzelheiten finden sich bei den betreffenden Metallen angegeben.

Fast zu derselben Zeit erfolgte eine Empfehlung der komplexen Oxalate zur elektrolytischen Bestimmung des Zinks durch Reinhardt und Ihle; vgl. auch den Artikel Zink.

Gibbs versuchte (1880) unter Anwendung einer Quecksilberkathode die Metalle in der Form von Amalgamen, also durch die Gewichtszunahme des Quecksilbers, zu bestimmen.

<sup>1)</sup> E. F. Smith erwähnt in seiner „Electro-chemical Analysis“, daß Parodi und Mascazzini (Gazzetta chimica italiana, Vol. 8, 178) schon im Jahre 1879, also 2 Jahre vor meiner ersten Veröffentlichung, berichtet hätten, daß man Eisen vollständig und in dichter Form niederschlagen könne, wenn man das Chlorid in Gegenwart von saurem Ammoniumoxalat elektrolysierte. Die Verfasser sagen: „Questi due metalli si depongono sotto forma elementare compatti e perfettamente aderenti sul polo negativo in platino e cioè: l'antimonio dal cloruro nel tartrato ammonico basico ed anche dalle dissoluzioni dei solfosoli; il ferro dal sesquiossido disciolto nel l'ossalato acido di ammoniaca.“ Daraus erhellt, daß Parodi und Mascazzini saures Ammoniumoxalat anwandten; das saure Ammoniumoxalat ist für die Eisenbestimmung aber überhaupt unbrauchbar, denn erstens gibt dasselbe mit Ferrosalzen kein lösliches komplexes Salz, und zweitens fällt aus dem komplexen Ferrisalz keine Spur von Eisen nieder; letzteres tritt erst ein, wenn das saure Ammoniumoxalat durch den Strom zersetzt ist. Es bleibt daher bestehen, daß die Anwendung des Ammoniumoxalates für die Eisenbestimmung und eine Reihe anderer Bestimmungen, die gleichzeitig veröffentlicht wurden, zuerst von mir vorgeschlagen worden ist. Ungeachtet dieser die Tatsachen richtig stellenden Erklärung, welche ich in der im Jahre 1897 erschienenen 4. Auflage dieses Buches abgegeben habe, hat E. F. Smith seine frühere Angabe in der 4. Auflage seines Buches, vom Jahre 1907 wiederholt, welche Angabe von A. Stähler ohne Richtigstellung in die deutsche Übersetzung derselben (1908) übernommen wurde.

eine Methode, welche Luckow (1886) und später Paweck auch zur Bestimmung des Zinks anwandten.

Die Quecksilberkathode hat auch ausgedehnte Anwendung zur Bestimmung und zu Trennungen gefunden durch Kollock und Smith und durch Hildebrand

Seit dem Jahre 1886 erfolgten jährlich eine große Reihe Vorschriften, deren Aufzählung zu weit führen würde. Erwähnung verdienen noch die Versuche Vortmanns (1894) zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene durch Anwendung von Silberanoden und die von Specketer aus dem Jahre 1899, welche sich auf die Trennung der Halogene unter Anwendung von Silberanoden beziehen.

Mehr Nachdruck auf die physikalischen Verhältnisse legen die Arbeiten, welche anschließend an die Bemerkung Kilianis (1883) über die Bedeutung der Spannung bei elektrolytischen Arbeiten ihr Hauptaugenmerk auf diese richteten. Vor allem hat Le Blanc (1889) die Zersetzungswerte für die verschiedenen Metallösungen bestimmt und durch seine Arbeit die Grundlage geschaffen, auf der fußend Freudenberg (1891) die Trennung einzelner Metalle nur durch Variation der Spannung durchführen konnte.

Mit der Ausarbeitung von Methoden ging Hand in Hand die Vervollkommnung der Apparate. Die Einrichtungen und Instrumente zur Elektroanalyse sind zunächst aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangen. Dies bezieht sich auch auf die Anwendung der Dynamomaschinen und Akkumulatoren als Stromquellen.

Die Anwendung der Elektroanalyse hat in den letzten Jahren eine mächtige Förderung erfahren durch die Einführung der elektroanalytischen Schnellmethoden. Die erste Anregung hierzu rührt offenbar von v. Klobukow her, welcher im Jahre 1886 das Bewegen des Elektrolyten zur Beschleunigung der Abscheidung des Metalls empfohlen hat.

Im Jahre 1897 habe ich in der 4. Auflage dieses Buches empfohlen, die Abscheidung des Kupfers durch Bewegen des Elektrolyten zu beschleunigen. Als es 1903 Dr. Amberg nicht gelang, die Bestimmung des Palladiums behufs Ermittlung des Atomgewichtes dieses Metalls mit ruhendem Elektrolyten durchzuführen, riet ich Versuche mit bewegtem Elektrolyten an, die zum Ziele führten.

Seit dem Jahre 1903 sind von amerikanischen, englischen und deutschen Autoren: Acree, Ashbrook, Cutcheon, Dennis, Exner, A. Fischer, Flanigen, Frary, Gooch

und Medway, Hildebrand, Ingham, Langness, Lukens, Paweck, Perkin, Price und Judge, Sand, Shepherd, E. F. Smith, R. O. Smith u. a., eine Anzahl Arbeiten in dieser Richtung gleichzeitig und unabhängig voneinander veröffentlicht worden, über deren Ergebnisse im vorliegenden Buche an den betreffenden Stellen ausführlich berichtet wird.

Im Jahre 1907 beschrieb ich in der Zeitschrift für Elektrochemie 13, 181 eine Anlage zur Ausführung elektroanalytischer Schnellmethoden, welche die gleichzeitige Durchführung einer Anzahl von Elektroanalysen verschiedener Art gestattet.

# Elektroanalytische Bestimmungen.

## Kupfer.

Als Methoden zur Kupferbestimmung sind vorgeschlagen worden: 1. die Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung, 2. aus salpetersaurer, 3. aus ammoniakalischer, 4. aus cyankalischer Lösung, 5. aus saurer Oxalatlösung, 6. aus Phosphatlösung.

Von diesen Methoden kommen nur die unter 1. bis 3. aufgeführten in Betracht. Die Abscheidung des Metalls aus cyankalischer Lösung ist bei gewissen Trennungen des Kupfers (von Eisen, Molybdän, Platin, Palladium, Selen) von Vorteil. Die Fällung aus der Lösung des komplexen Kupferoxalats hat für die quantitative Bestimmung keine besonderen Vorzüge. Die Abscheidung des Kupfers aus einer solchen Lösung empfiehlt sich indes, wenn es sich um schnelle Erzeugung eines dichten glänzenden KupfERNIEDERSCHLAGS auf Platin handelt, wie er beispielsweise zur Bestimmung des Zinks erforderlich ist (s. S. 179).

Wie schon in der 4. Auflage dieses Buches ausgeführt wurde, haben die von M. Heidenreich im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche ergeben, daß die von Edgar F. Smith vorgeschlagene Fällung des Kupfers aus Phosphatlösung nicht empfehlenswert ist.

### 1. Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung.

Zu einer erfolgreichen Fällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung waren bei Anwendung der älteren Methoden verschiedene Zusätze erforderlich. F. Foerster<sup>1)</sup> hat eine Methode angegeben, welche bei denkbar einfachster Ausführung alle fremden Zusätze zum Elektrolyten entbehrlich macht. Man versetzt die Kupferlösung, welche zweckmäßig 0,15 bis 0,25 g

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1890 (1906); Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3029 (1906).

Kupfer in der Form von Sulfat<sup>1)</sup> enthält, mit 10 ccm 2 n-Schwefelsäure<sup>2)</sup> und verdünnt auf 100 ccm. Als Kathode benutzt man die Winklersche Drahtnetzelektrode (S. 59) und elektrolysiert mit einem Strome von 2 Volt Spannung. Eventuell benutzt man einen einzigen Akkumulator, verbindet die Drahtnetzkathode mit dessen negativem Pol (Bleiplatte) und den Anodendraht mit dem positiven Pol (Superoxydplatte); bei dieser Anordnung werden Meßinstrumente und Regulierwiderstände entbehrlich<sup>3)</sup>.

Die vollständige Abscheidung des Kupfers dauert unter diesen Umständen wenigstens 8 Stunden, und man läßt sie daher zweckmäßig über Nacht sich vollziehen. Die Vollständigkeit der Fällung wird dadurch angedeutet, daß die Sauerstoffentwicklung an der Anode erheblich abnimmt; alsdann stellt man die „Endreaktion“ an, indem man mittels eines Glasrohres einige Tropfen der Lösung auf eine weiße Unterlage von Porzellan bringt und mit einem Tropfen Kaliumferrocyanidlösung vermischt, besser noch mit Schwefelwasserstoffwasser<sup>4)</sup>.

Die Dauer der Analyse kann bedeutend abgekürzt werden dadurch, daß man den Elektrolyten auf 70 bis 80° erwärmt und diese Temperatur durch eine unter das Becherglas gestellte kleine Flamme bis zum Ende der Operation beibehält; auf diese Weise nimmt die Fällung von 0,15 bis 0,25 g Kupfer nur 60 bis 80 Minuten in Anspruch<sup>5)</sup>.

Wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur geschehen war, so kann die Kathode nach Unterbrechung des Stromes aus der Flüssigkeit herausgezogen werden. Man spritzt die anhaftende Lösung mit der Spritzflasche ab, taucht die Kathode

<sup>1)</sup> Zu einem Übungsversuche wägt man annähernd 1 g krystallisiertes Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) ein; das reine Salz enthält 25,46% Cu.

<sup>2)</sup> Normal-Schwefelsäure enthält 49,04 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 1 l; 2 n-Säure enthält also rund 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 1 l; auf genaue Gewichtsverhältnisse kommt es hierbei nicht an.

<sup>3)</sup> Eine einzige Akkumulatorzelle zur Einhaltung konstanter Spannung hat schon O. Brunck im Jahre 1902 zur Bestimmung des Wismuts benutzt (s. S. 130).

<sup>4)</sup> Eine Endreaktion muß, wenn möglich, bei jeder Elektroanalyse angestellt werden, wenn man sicher sein will, daß alles Metall bis zur Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit ausgefällt ist. Die in den Vorschriften angegebene Dauer der Analyse kann ja von allerlei Nebenumständen beeinflusst und daher nicht mit Genauigkeit vorher bestimmt werden.

<sup>5)</sup> Unter denselben Versuchsbedingungen (Temperatur, Spannung, Säuregrad) kann das Kupfer auch von größeren Mengen Nickel, Cadmium und Zink getrennt werden.

in bereitstehendes destilliertes Wasser, danach in starken Alkohol und trocknet im Luftbade bei 80 bis 90°. Das Gesamtgewicht der mit Kupfer beladenen Kathode, vermindert um das vor Beginn der Elektrolyse ermittelte Gewicht der Kathode, ergibt die Menge Kupfer, welche in der angewandten Probe enthalten war.

Hatte man jedoch die Abscheidung in der heißen Flüssigkeit vorgenommen, so darf der Strom während des Waschens der Kathode nicht unterbrochen werden, weil sonst die anhaftende heiße Schwefelsäure im Verein mit dem Sauerstoff der Luft erhebliche Mengen Kupfer wieder auflösen würde. Man zieht vielmehr die Kathode, ohne den Strom zu unterbrechen, langsam aus der Flüssigkeit heraus und spritzt sie dabei sorgfältig ab.

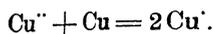
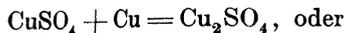
Die Abscheidung des Kupfers in schön metallischem Zustande aus einer rein schwefelsauren Lösung war bei der früher gebräuchlichen Arbeitsweise aus folgenden Gründen nicht möglich. Leitet man die Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten Kupfersulfatlösung mit einer gegebenen Stromstärke ein, so findet man, daß der Strom in dem Maße, wie die Lösung an Kupfer verarmt, schwächer wird, so daß die Fällung der letzten Anteile des Metalls übermäßig lange Zeit in Anspruch nimmt. Man pflegte daher die Stromstärke gegen Ende der Operation wieder zu erhöhen, man arbeitete also in der Hauptsache mit konstanter Stromstärke. Nun steigt aber infolge der Erhöhung der Stromstärke das Kathodenpotential in der an Kupferionen verarmten Lösung so hoch, daß das Abscheidungspotential des Wasserstoffs erreicht wird; es tritt daher Entwicklung von Wasserstoff ein, und diese ist die Ursache, daß die letzten Kupfermengen in schwammigem Zustande abgeschieden werden (vgl. S. 23). Verschiedene Zusätze waren gefunden worden, welche diese Schwammbildung verhindern, u. a. Harnstoff, Hydroxylamin und namentlich Salpetersäure. Der durch den Salpetersäurezusatz erzielte günstige Erfolg erklärt sich dadurch, daß das Reduktionspotential der Salpetersäure tiefer liegt als die Abscheidungsspannung des Wasserstoffs; die Säure wird zu Ammoniak reduziert, ohne daß Wasserstoff frei wird.

Foersters Arbeitsweise macht aber den Salpetersäurezusatz überflüssig, weil sie sich nicht auf die Anwendung konstanter Stromstärke, sondern auf die Anwendung konstanter Spannung gründet. Arbeitet man nämlich mit einem Strome, dessen Spannung konstant gleich 2 Volt bleibt, oder auch mit einem

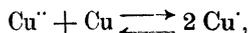
einzigem Akkumulator, welcher, wenn er nicht zu weit entladen ist, diese Spannung besitzt, so verfügt man einerseits über eine Spannung, welche genügend höher ist als die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats, so daß das Kupfer vollständig abgeschieden wird, während andererseits die Überspannung des Wasserstoffs an der mit Kupfer bedeckten Kathode so bedeutend ist, daß kaum eine Entwicklung von Wasserstoff stattfinden kann (vgl. auch S. 87). Die Bedingung für die Schwamm-bildung ist demnach nicht vorhanden, und das Kupfer schlägt sich mit schön metallischem Glanze nieder. Es steht auch nichts im Wege, mehrere Elektrolytgefäße in Parallelschaltung gleichzeitig mit dem Strome von 2 Volt Spannung zu speisen.

Was nun die beschleunigende Wirkung des Erwärms anlangt, so läßt sich dieselbe zum Teil durch die Tatsache erklären, daß in der erwärmten Lösung die Diffusionsgeschwindigkeit größer ist als in der kalten und daher die Kupferionen an die Kathode, in deren Nähe die Verarmung stattfindet, schneller nachgeliefert werden. Ferner aber bewirkt die höhere Temperatur der Flüssigkeit auch eine Verminderung der Überspannung des Sauerstoffs an der Anode. Denn ähnlich wie der Wasserstoff am Metall der Kathode eine Überspannung erfährt, zeigt auch der Sauerstoff eine solche an der Anode. Da nun aber eine Steigerung des Anodenpotentials eine Verminderung der Stromstärke zur Folge hat, so leuchtet die entgegengesetzte Wirkung der höheren Temperatur ein (s. auch S. 98).

Die Dauer der Fällung läßt sich jedoch nicht beliebig durch weitere Steigerung der Temperatur über 80° hinaus abkürzen. Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß eine saure Lösung von Cuprisulfat in Berührung mit metallischem Kupfer eine geringe Menge von gelöst bleibendem Cuprosulfat bildet, nach dem Schema:



Diese Reduktion findet nun an der Kathode auch unter der Einwirkung des Stromes statt, und zwar wird um so mehr Cuprosalz gebildet, je höher die Temperatur der Lösung ist. Der Vorgang ist jedoch umkehrbar:



Schnellfällung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung.<sup>1)</sup>

	Versuche ausgeführt von				
	A. Fischer im hiesigen Laboratorium	Gooch und Medway	Exner	H. J. S. Sand	A. Fischer <sup>2)</sup>
Elektrodenform	Schale und rotierende Scheibe	Rotierende Tiegelskathode	Schale und rotierende Spirale	Sands Elektroden S. 71	Doppelnetz
Elektrolyt enthält	12 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6—7 Tropfen H <sub>2</sub> SH <sub>4</sub> (1:4)	1 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:10)	0,75—1 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (konz.)
Volumen	125 ccm	50 ccm	125 ccm	85 ccm	110 ccm
Metallmenge	0,3 g als Sulfat	0,25 g als Sulfat	0,5 g als Sulfat	0,3 g als Sulfat	0,3—0,35 g als Sulfat
Temperatur	55—65°	kalt begonnen	siedend	lauwarm oder siedend	80°
Badspannung	2,8—2,6 Volt	ca. 8 Volt	14—9 Volt	2,8—3 Volt	—
Stromstärke ND <sub>100</sub> <sup>3)</sup>	1,4 bis 1,2 Amp.	3—13 Amp.	5 Amp.	10 Amp.	8—9 bis 0,1 Amp.
Tourenzahl	800	600—800	600	800	1000—1200
Dauer	33 Min.	10—15 Min.	3—5 Min.	5—7 Min.	8—10 Min.

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Kupfers in verschiedenen Lösungen:

Gooch und Medway, Amer. Journ. of Sci. [4] **15**, 320 (1903);  
Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 314 (1903).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903).

E. F. Smith, *ibid.* S. 884.

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).

Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1283 (1904).

E. F. Smith und Kollock, *ibid.* **27**, 1255 (1905); Proc. Amer. Phil. Soc. **44**, 137 (1905).

Flanigen, Dissert. 1906, Philadelphia.

Langness, Dissert. 1906, Philadelphia.

Perkin, Chem. News **93**, 283 (1906); Elektrochem. Zeitschr. **13**, 143 (1906).

H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 326 (1907).

A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 134 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).

Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 308 (1907); Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1897 (1907).

<sup>2)</sup> Die Abscheidung des Kupfers unter Messung des Kathodenpotentials gemäß der letzten Rubrik geschieht nach der bei Wismut Seite 133—138 angegebenen Arbeitsweise.

<sup>3)</sup> Wo nichts anderes bemerkt ist, beziehen sich die in Ampere angegebenen Stromstärken auf 100 qcm Kathodenoberfläche; ND<sub>100</sub> = 0,5 Amp.

da sich Cuprosulfat infolge seiner Unbeständigkeit in Cuprisulfat zurückverwandelt. Außerdem wird das Cuprosulfat durch den Sauerstoff der Luft und den an der Anode freiwerdenden Sauerstoff stets wieder zum Teil zu Cuprisulfat oxydiert, so daß sich ein Gleichgewicht herstellen muß, das vorstehendem Schema entspricht. Während demnach ein Teil des Stromes zur Abscheidung des Kupfers an der Kathode nutzbringend verbraucht wird, geht ein anderer Teil bei dem genannten umkehrbaren Prozeß verloren, indem dieser Teil nur zur Reduktion von Cupri- zu Cuprosulfat verbraucht wird. Von einem Stromverlust könnte keine Rede sein, wenn das gebildete Cuprosulfat in der Folge direkt zu Kupfer reduziert würde. Da aus demselben jedoch wieder Cuprisalz gebildet wird, so erklärt sich hieraus der Stromverlust, welcher, wie vorhin erwähnt, mit der Temperatur steigen muß. Es ist daher zweckmäßig, die Temperatur in den Grenzen zwischen 70 und 80° zu halten.

Die Bedingungen zur Schnellfällung ergeben sich aus der Tabelle S. 113.

## 2. Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung.

Die Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, ist zuerst von Luckow ausgearbeitet worden, und zwar zur Bestimmung kleiner Kupfermengen in den Mansfelder Schiefen.

Man löst zu einem Übungsversuche entweder ungefähr 1 g Kupfersulfat in 120 bis 150 ccm Wasser, oder man löst etwa 0,25 g Elektrolytkupfer in 4 bis 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2, verjagt die roten Dämpfe durch Erhitzen und verdünnt mit Wasser bis auf 120 bis 150 ccm. Zu der einen oder anderen Lösung fügt man noch 2 bis 3 Volumprozent Salpetersäure von der angegebenen Stärke hinzu und elektrolysiert die Lösung unter Anwendung der Schale, des Konus oder der Drahtnetzelektrode mit einem Strome von 0,5 bis 1,0 Amp. bei 2,2 bis 2,5 Volt Spannung. Die Temperatur der Lösung kann 18 bis 30° betragen.

Den besten Niederschlag erhält man aus Kupfersulfat bei Zusatz von 20 ccm Salpetersäure (1,2) und einer Stromdichte von 1,0 Amp., wobei die vollständige Abscheidung des Metalls 5—6 Stunden dauert. Eine Schwierigkeit besteht in der Abscheidung der letzten Mengen des Kupfers aus salpetersaurer

---

heißt z. B., die normale Stromdichte ist 0,5 Amp. pro 100 qcm Kathodenoberfläche.  $ND_{100}$  = „Normaldichte“ wurde von v. Klobukow in München zuerst vorgeschlagen.

Lösung. Der Grund hierfür liegt in der bei der Elektrolyse intermediär gebildeten salpetrigen Säure, die nach Stansbie<sup>1)</sup> katalytisch die Wiederauflösung des Kupfers beschleunigt und depolarisierend auf die Kathode einwirkt. Bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten kann die Konzentration der salpetrigen Säure an der Kathode weniger hoch ansteigen, so daß hierbei die letzten Mengen leichter abzuscheiden sind. Nach Stansbie erhält man auch ohne Bewegung der Flüssigkeit genaue Ergebnisse, wenn man der Salpetersäure Schwefelsäure hinzugibt, was sich mit den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen deckt und auch von anderen Autoren, wie Price und Hyde<sup>2)</sup>, sowie Sand und Smalley<sup>3)</sup> und Chancel<sup>4)</sup> bestätigt wurde. Nach den Angaben von Stansbie fügt man zu dem Elektrolyten, der in 100 ccm Gesamtvolumen 10 ccm Salpetersäure (1,2) enthält, noch 22 ccm konz. Schwefelsäure. Zu ähnlichen Resultaten gelangt auch Drapier<sup>5)</sup>, während Elizabeth Gilchrist und A. Gunning<sup>6)</sup> als Gegenmittel gegen die salpetrige Säure dem Elektrolyten 2,5 g Harnstoff zugeben. Hierdurch gelingt es, 0,5 g Kupfer bei Gegenwart von 10 ccm Salpetersäure (1,4) in 100 ccm Gesamtvolumen ohne Flüssigkeitsbewegung mit einer Stromstärke von 2—5 Amp. in 2—5 Stunden quantitativ abzuscheiden. Bei zu langer Fortsetzung der Elektrolyse wird allerdings das Kupfer bei Zusatz von Harnstoff etwas fleckig.

Bezüglich der Endreaktion ist folgendes zu bemerken. Bei Anwendung des Konus oder der Drahtnetzelektrode verfährt man in der Weise, daß man diese Kathoden nicht vollständig in den Elektrolyten eintauchen läßt. Läßt nun die Entfärbung der Lösung darauf schließen, daß fast alles Kupfer abgeschieden ist, so erhöht man durch Zumischen von Wasser das Niveau der Flüssigkeit um einige Millimeter und beobachtet, ob der jetzt untergetauchte Teil des Platins sich mit einem Anflug von Kupfer überzieht<sup>7)</sup>. Ist dieses der Fall, so muß die

<sup>1)</sup> Chem. News 106, 283 (1912).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Ind. 30, 391 (1911); *ibid.* 28, 817 (1909); 29, 307 (1910).

<sup>3)</sup> Chem. News 108, 14 (1911).

<sup>4)</sup> Bull. soc. Chim. de France 13, 74 (1913).

<sup>5)</sup> Vortrag vor der Soc. chim. de Belgique, Ref. Chem. Zeit. 37, 612 (1913).

<sup>6)</sup> Chem. News 107, 217.

<sup>7)</sup> Bei Anwendung einer Schale bleibt, da dieselbe nur etwa zu zwei Dritteln ihres Rauminhaltes mit Flüssigkeit gefüllt wird, genügend Fläche für diese Reaktion übrig.

Fällung fortgesetzt werden; bleibt die weiße Farbe des Platins an der angegebenen Stelle jedoch nach 10 oder 15 Minuten unverändert, so stellt man zur größeren Sicherheit noch die Endreaktion mit Kaliumferrocyanid an (s. S. 110).

Wegen der Löslichkeit des Kupfers in Salpetersäure kann das Entfernen der Flüssigkeit von der Kathode, wenn es auf große Genauigkeit ankommt, nicht in der S. 110 beschriebenen einfachen Weise durch Abspritzen und Herausheben der Kathode, oder, bei Anwendung der Schale, durch einfaches Ausgießen und Nachspülen bewirkt werden, sondern das Abwaschen muß bei ununterbrochenem Strome geschehen. Man läßt zu diesem Zwecke das destillierte Wasser aus einer hochgestellten Flasche mittels eines Gummischlauches langsam an der inneren Glas- oder Schalenwand herab auf die Oberfläche der Flüssigkeit fließen und saugt letztere durch einen bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Heber gleichzeitig ab.

Sobald das Lackmuspapier nur noch schwache Rötung zeigt, kann man den Strom unterbrechen und die Kathode herausheben, bzw. die Schale entleeren. Das Nachspülen mit Wasser, mit Alkohol, sowie das Trocknen geschieht, wie S. 111 angegeben.

Die Salpetersäuremethode leidet an dem Übelstande, daß, wenn in der abgeheberten Flüssigkeit noch weitere Bestimmungen gemacht werden müssen, man häufig genötigt ist, langwierige Eindampfungen vorzunehmen. Braucht die entkupferte Flüssigkeit indes nicht weiter verarbeitet zu werden, oder ist bei weiterer Verarbeitung die Anwesenheit von Acetat und Essigsäure ohne Einfluß, so kann man die Salpetersäure in der Weise unschädlich machen, daß man, sobald die Fällung vollständig ist, eine genügende Menge Natriumacetatlösung mit der Flüssigkeit vermischt und dadurch freie Essigsäure an die Stelle der freien Salpetersäure bringt (Rüdorff).

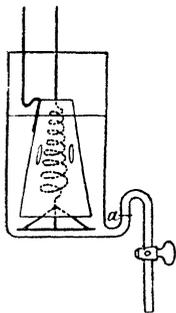


Fig. 46.

Für die Auswaschung bei Stromdurchgang erweist sich das in Fig. 46 abgebildete Gefäß als zweckmäßig. Beim Einfüllen der Lösung bleibt diese in dem Heberohre etwa bei *a* stehen; es findet daher infolge der von dem Fuße der Anode aufsteigenden Sauerstoffbläschen leicht Diffusion statt. Gefäße, bei welchen ein gerades, mit Hahn versehenes Abflußrohr in der Mitte des Bodens angeschmolzen ist, haben den Nachteil, daß die

Kupferlösung, indem sie das Rohr bis zum Hahn anfüllt, ihre ursprüngliche Dichte lange beibehält, während die Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit spezifisch leichter wird; die Diffusion geht daher langsamer vor sich.

Die Fällung des Kupfers in rein salpetersaurer Lösung ist in den Fällen angezeigt, wo zur Auflösung der zu analysierenden Substanz (Kupfer, seine Legierungen, Erze) Salpetersäure benutzt wird und ein Abdampfen der Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure behufs Abscheidung größerer Mengen von Blei<sup>1)</sup> nicht erforderlich ist. Hat letzteres stattgefunden, so wird man besser die S. 109 beschriebene Abscheidung in rein schwefelsaurer Lösung ohne Zusatz von Salpetersäure, wählen. Die Abscheidung in salpetersaurer Lösung ist vor allem dann zu empfehlen, wenn viel Eisen in der Lösung vorhanden ist, z. B. bei der Analyse von Pyriten.

Bei Ausführung der Salpetersäuremethode sind zwei Fehlerquellen zu vermeiden. Es wurde schon S. 45 erwähnt, daß die Salpetersäure durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird. Wenn daher der Säuregehalt zu gering ist, so kann die Lösung ammoniakalisch werden und das Metall sich in schwammiger Form abscheiden. Die Bildung von Ammoniak wird besonders dann störend wirken, wenn es sich um Trennung des Kupfers von anderen Metallen handelt, welche in salpetersaurer Lösung nicht gefällt werden (siehe weiter unten). Es ist also in allen Fällen darauf zu achten, daß die freie Salpetersäure nicht ganz verschwindet. In diesem Falle kann die Fällung bei konstanter Stromstärke durchgeführt werden (vgl. S. 111). Andererseits aber darf der Salpetersäuregehalt nicht zu groß sein, weil sonst die Fällung des Kupfers übermäßig lange dauert. Namentlich in wärmeren Lösungen wirken größere Mengen Salpetersäure verzögernd auf die Abscheidung des Kupfers.

Ist viel Eisen in der Lösung, so wirkt das Ferrinitrat lösend auf das abgeschiedene Kupfer, und es wären somit bei Gegenwart großer Säuremengen zwei Ursachen vorhanden, welche die Abscheidung des Kupfers verzögern. Bei Gegenwart einer großen Menge Eisen muß daher die Menge der Salpetersäure vermindert werden. Das Nähere siehe bei der Analyse stark eisenhaltiger Materialien S. 303.

Welche Bedingungen zur Schnellfällung aus salpetersaurer Lösung einzuhalten sind, ergibt sich aus der umstehenden Tabelle. Über Fällung mittels magnetischer Rührung s. S. 83.

<sup>1)</sup> Wie geringe Mengen von Blei leicht gleichzeitig neben Kupfer bestimmt werden können, siehe S. 227.

## Schnellfällung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung.

Elektrodenform	Versuche ausgeführt von:					Exner
	A. Fischer im hiesigen Laboratorium			H. J. S. Sand <sup>1)</sup>		
	Schale und rotierende Scheibenanode			Netzelektroden und Gitterrührer	Sands Elektroden	Schale und rot. Spirale
Elektrol. enthält	12-20 ccm HNO <sub>3</sub> (1,2)	2 ccm HNO <sub>3</sub> (1,2)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,2)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,1)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,4) + 5 ccm NH <sub>3</sub> nach 10 Min.
Volumen . . .	125 ccm	125 ccm	125 ccm	110 ccm	85 ccm	125 ccm
Metallmenge . .	0,3 g als Sulfat	0,3 g als Sulfat	0,3 g als Sulfat	0,3 g als Sulfat	0,24 g als Sulfat	0,24-0,29 g
Temperatur . . .	20—30°	95°	90°	heiß	heiß	90°
Badspannung . .	2,5-3 Volt	3-3,5 Volt	5—6 Volt	2,8-3 Volt	2,8 Volt	10—8 Volt
Stromstärke . .	1—2 Amp.	2 Amp.	3,25 Amp.	10 Amp.	10 Amp.	5 Amp.
Tourenzahl . . .	800—1000	800	800	1000-1200	800	800
Dauer . . . . .	52-62 Min	40	20	10	6	15—20

## 3. Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung.

Bei Anwendung der vorhergehenden Methoden dürfen die Lösungen keine Chloride enthalten, weil diese in der Regel Anlaß zu schwammiger Ausscheidung des Kupfers geben. Liegt aber eine chloridhaltige Kupferlösung vor und man will die Umwandlung derselben in Sulfatlösung umgehen, so kann man die Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung bewirken.

Diese Methode bietet auch Vorzüge vor anderen Methoden, wenn es sich um Trennung des Kupfers von gewissen Metallen, z. B. von Antimon, handelt. Rüdorff erhielt Ausscheidung des Kupfers in dichter Form durch Zusatz von Ammoniumnitrat zur ammoniakalischen Lösung.

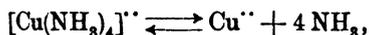
Im Laboratorium der technischen Hochschule zu München sind die Versuchsbedingungen der Methode wie folgt festgestellt worden. Man versetzt die Kupferlösung (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) mit Ammoniak in geringem Überschuß, so daß der durch dieses Reagens hervorgerufene Niederschlag sich wieder auflöst, und fügt nun noch 20 bis 25 ccm Ammoniak (0,96 spez. Gew.) hinzu, falls die Kupfermenge bis 0,5 g beträgt. Ist 1 g Kupfer in Lösung, so steigert man die Ammoniakmenge auf 30 bis 35 ccm.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 91, 391 (1907)

In dieser Flüssigkeit löst man noch 3 bis 4 g Ammoniumnitrat auf und elektrolysiert mit einem Strome von  $ND_{100} = 2$  Ampere. Das Auswaschen muß ohne Unterbrechung des Stromes bewirkt werden.

Die Gegenwart von Chlor, Zink, Arsen und kleinen Mengen Antimon ist ohne schädlichen Einfluß; bei Anwesenheit von Blei, Wismut, Quecksilber, Cadmium und Nickel fallen die Bestimmungen etwas zu hoch aus.

In der schwefelsauren und in der salpetersauren Lösung ist das Kupfer als einfaches Ion  $Cu^{++}$  in großer Konzentration vorhanden, und wenn die Ionenkonzentration infolge der Abscheidung von metallischem Kupfer vermindert wird, so bilden sich durch schnellen Zerfall des nicht dissoziierten Anteils des Salzes  $CuSO_4$  oder  $Cu(NO_3)_2$  neue Cupriionen. In ammoniakalischer Lösung, z. B. des Cuprisulfats, besteht das komplexe Salz  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ , durch dessen Dissoziation zunächst das komplexe Cupriammoniakation  $[Cu(NH_3)_4]^{++}$  gebildet wird. Dieses gehört aber nicht zu den sehr beständigen komplexen Ionen, sondern ist merklich dissoziiert nach dem Schema:

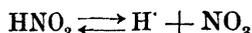


und die aus dieser Dissoziation resultierende Konzentration des Cupriions  $Cu^{++}$  ist genügend groß, um die Ausscheidung des Kupfers unter 2 Volt Spannung zu ermöglichen. Denn nach der Formel S. 26 hängt ja das Kathodenpotential vom osmotischen Druck und somit von der Konzentration der Metallionen ab, und so lange dieses Potential kleiner ist als die an die Kathode angelegte Spannung, findet Abscheidung des Metalls statt.

Nach den Versuchen Foersters gelingt die Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung mit Hilfe eines einzigen Akkumulators ähnlich wie die Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung S. 109. Foerster versetzt die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Kupfer in 100 ccm mit 2 g Ammoniumsulfat und 10 ccm Ammoniak (Spez. Gew. 0,96) und erreicht die Abscheidung des Metalls mit Hilfe eines Akkumulators in 4 Stunden. Es gelingt unter diesen Umständen eine Trennung von Arsen, wenn dessen Menge bis zu 0,2 g in 100 ccm beträgt; jedoch muß das Arsen als Arsenat vorhanden sein. Siehe das Nähere bei der Trennung des Kupfers von Arsen S. 229.

## Blei.

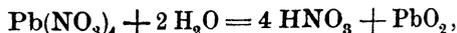
Blei in der Form von Metall auf der Kathode niederzuschlagen, ist für quantitative Zwecke nicht tunlich; keine der hierzu vorgeschlagenen Methoden hat sich bewährt. Dagegen läßt sich Blei in Gegenwart von Salpetersäure leicht als Bleisuperoxyd quantitativ auf der Anode abscheiden. Daß bei dem zur Ausführung der Analysen erforderlichen hohen Gehalt der Lösung an Salpetersäure eine Abscheidung von metallischem Blei an der Kathode unmöglich ist, leuchtet ein (vgl. auch S. 123). Will man sich eine Erklärung von dem Vorgang machen, welcher zur Abscheidung des Bleisuperoxyds an der Anode führt, so kann man mit Liebenow annehmen, daß entweder die mit negativer Elektrizität geladenen  $\text{PbO}_2^-$ -Ionen bereits fertig gebildet sich in der Lösung vorfinden, und daß der Strom dieselben, ähnlich wie andere Anionen, zur Anode führt, wo sie entladen werden; oder aber man nimmt an, daß die aus der elektrolytischen Dissoziation der Salpetersäure:



stammenden Nitrationen  $\text{NO}_3^-$  mit dem Bleinitrat an der Anode zu einer Verbindung zusammentreten, in welcher das Bleiion vierwertig ist:



Dieses unbeständige Tetranitrat spaltet sich dann hydrolytisch:



also in Salpetersäure und Bleisuperoxyd, und letzteres wird an der Anode abgeschieden<sup>1)</sup>.

Um das Superoxyd festhaftend und in wägbarer Form zu erhalten, bedient man sich nach Classen einer mattierten Platinanode und benutzt hierzu die sonst als Kathode dienende Schale oder eine Drahtnetzelektrode, damit dem Niederschlag eine größere Oberfläche zur Abscheidung geboten wird.

Die Versuchsbedingungen bei der Bestimmung des Bleies sind verschieden je nach der beabsichtigten Dauer der Fällung; kommt es auf Schnelligkeit nicht an, so kann die Abscheidung

<sup>1)</sup> Über das interessante Verfahren von Gartenmeister (Chem. Zeit. 37, 1281 (1912), das Blei aus schwach salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Gallussäure (als Depolarisator sowohl für Anode, wie Kathode) abzuscheiden, konnten bislang Erfahrungen im hiesigen Laboratorium nicht gesammelt werden.

bei gewöhnlicher Temperatur geschehen (Fällung über Nacht); will man dagegen rasch zum Resultate kommen, so wendet man höhere Temperatur an. Hiernach haben sich die Stromdichte und der Salpetersäurezusatz zu richten.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Zusatz von 10 Volumprozent Salpetersäure (spez. Gewicht 1,35 bis 1,38) und eine Stromdichte  $ND_{100} = 0,05$  Ampere zweckmäßig; arbeitet man mit einem auf 50 bis 65° erwärmten Elektrolyten, so fügt man 20 Volumprozent Säure hinzu und elektrolysiert mit  $ND_{100} = 1,5$  Ampere<sup>1)</sup>.

Im letzteren Falle kann man bis zu 0,7 g Bleisuperoxyd in wenig mehr als einer Stunde niederschlagen; die Fällung von 1,5 g  $PbO_2$  erfordert etwa 3 Stunden.

Das Bleisuperoxyd schlägt sich als schwarzbrauner Überzug auf der Anode nieder. Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich, indem man etwa 20 ccm Wasser zur Flüssigkeit mischt und beobachtet, ob nach 10 bis 15 Minuten keine Schwärzung der frisch benetzten Anodenoberfläche eintritt. Ist die Fällung beendet, so wäscht man den Niederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen, nur mit Wasser aus und trocknet ihn bei 220°.

Über die Zusammensetzung des erhaltenen Bleisuperoxydes bzw. über einen etwaigen Wassergehalt des Niederschlags und über die erforderliche Temperatur zum Trocknen desselben sind von verschiedenen Autoren Angaben gemacht worden. Ursprünglich wurde das Bleisuperoxyd bei einer Temperatur von 180° getrocknet. Hollard und andere haben gefunden, daß bei dieser Temperatur noch ein Anteil Wasser zurückbleibt, und daß selbst das bei 200° getrocknete Superoxyd noch nicht als wasserfrei anzusehen ist. Hollard schlägt deshalb zur Kompensation des Fehlers vor, das Gewicht des bei 200° getrockneten Superoxyds mit dem Faktor 0,853 zu multiplizieren, um das Gewicht des Bleies zu erhalten<sup>2)</sup>. Der theoretische Faktor ist 0,866.

<sup>1)</sup> Zur Übung wendet man etwa 1 g Bleinitrat an.

<sup>2)</sup> Hollard gibt für Mengen von 1 g Superoxyd und weniger den Faktor 0,853 an, welcher das Mittel aus einer größeren Anzahl von Resultaten darstellt. Für Mengen zwischen 1 g und 1,5 g fand er den Faktor 0,857. Es muß bemerkt werden, daß diese Faktoren sich auf das bei 200° getrocknete Superoxyd beziehen.

Daß das zu hohe Gewicht des Niederschlags nicht auf eine abweichende Zusammensetzung, etwa auf einen Gehalt an höheren Oxyden des Bleies zurückzuführen ist, geht nach F. Lux daraus hervor, daß man die theoretische Menge  $PbO_2$  findet wenn man den mit Wasser

Nach den im hiesigen Laboratorium von A. Vossen angestellten Versuchen ist selbst das etwa eine Stunde lang bei  $220^{\circ}$  getrocknete Bleisuperoxyd noch nicht völlig wasserfrei. Bei Bestimmung von kleinen Mengen, etwa bis zu 0,1 g  $\text{PbO}_2$ , ist der Faktor 0,8658, nähert sich also dem theoretischen Faktor 0,866. Für größere Mengen, etwa bis zu 0,3 g  $\text{PbO}_2$ , wurde der Faktor 0,865 und für Mengen über 0,3 g der Faktor 0,8635 gefunden.

Das Trocknen bei höherer Temperatur und die Anwendung des empirisch gefundenen Faktors läßt sich umgehen, wenn man das Bleisuperoxyd durch vorsichtiges Erhitzen mit der Bunsenflamme in gelbes Bleioxyd überführt und dessen Gewicht bestimmt. In diesem Falle ist der theoretische Faktor 0,9282.

Der in Bleioxyd umgewandelte Überzug läßt sich leicht mit verdünnter Salpetersäure vom Platin ablösen. Den schwarzen Superoxydniederschlag entfernt man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. einer geringen Menge von Oxalsäure, Zucker, Alkohol, Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumnitrit mit wenig Salpetersäure (Henz).

Wie sich aus dem von der Trennung der Metalle handelnden Teile des Buches ergibt, gestattet das beschriebene Verfahren eine Trennung des Bleies von verschiedenen Metallen; es mag aber schon hier erwähnt werden, daß bei Gegenwart von Silber oder Wismut Anteile dieser Metalle in Form von Superoxyd in das Bleisuperoxyd übergehen. Chlor-, Selen- und Arsenverbindungen dürfen in der zu elektrolysierenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein. Bei Gegenwart von Arsen und Selen fallen die Resultate für Blei zu niedrig aus. Die Bestimmung von Blei bei Gegenwart von Mangan liefert unter der Voraussetzung, daß der Mangangehalt nicht hoch ist (höchstens Bruchteile eines Prozents), brauchbare Resultate. Die Bestimmung erfordert aber Anwendung eines Überschusses von Salpetersäure (ca. 30 cem), sowie Arbeiten in der Wärme ( $70^{\circ}$ ) und mit starken Strömen (bis 2 Amp.), damit die Abscheidung schnell erfolgt und nur ein kleiner Teil der Salpetersäure zersetzt, bzw. in Ammoniak übergeführt wird<sup>1</sup>).

---

gewaschenen Niederschlag in einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und einer bekannten Menge Oxalsäure auflöst und die unverbrauchte Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

<sup>1</sup>) B. Neumann, Chem. Ztg. 20, 381 (1896).

Nachstehende Tabelle enthält einige von verschiedenen Autoren herrührende Angaben zur Schnellfällung des Bleisuperoxyds:

**Schnellfällung des Bleisuperoxyds aus salpetersaurer Lösung<sup>1)</sup>.**

	Versuche ausgeführt von:				
	Exner	A. Fischer u. Boddaert im hiesigen Laboratorium	R. O. Smith	H. J. S. Sand	A. Fischer im hiesigen Laboratorium
Elektrodenform	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Scheibe	Schale u. rot. Spirale	Sands Elektroden	Schale u. rot. Scheibe
Elektrol. enthält	20ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	20ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	20ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	15ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	20ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)
Volumen . . .	125 ccm	125 ccm	125 ccm	85 ccm	125 ccm
Metallmenge .	0,26—1,1 g als Nitrat	0,47 g als Nitrat	0,06—0,58 g als Nitrat	0,13—0,14 g als Nitrat	0,29 g als Nitrat
Temperatur . .	heiß	95 °	95 °	60 °	60—65 °
Badspannung .	4,5 Volt	3,6-3,8 Volt	3,6-3,8 Volt	2,2-2,4 Volt	1,9-2,2 Volt
Stromstärke <sub>ND100</sub>	10 Amp.	10-11 Amp.	10-11 Amp.	3,0 Amp.	1,5 Amp.
Tourenzahl . .	600	800	800	800	800
Dauer . . . .	10—13 Min.	15 Min.	15 Min.	7—10 Min.	24 Min.

Die Tatsache, daß Blei in stark saurer Lösung nicht als Metall abgeschieden wird, findet ihre Erklärung in folgendem. Um die Abscheidung des Bleis an der Kathode zu verhindern, muß das Potential der Kathode beständig unter dem Entladungspotential des Bleis gehalten werden. Dies erreicht man dadurch, daß man an der Kathode Ionen zur Entladung bringt, welche sich leichter entladen als die Bleiionen. In der sauren Lösung sind dies die Wasserstoffionen, und ihre Entladung erfolgt leichter, wenn ihre Konzentration höher ist: daher der Zusatz von überschüssiger Salpetersäure<sup>2)</sup>. Dazu kommt die depolarisierende Wirkung dieser Säure. Hierdurch wird ver-

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Bleies in verschiedenen Lösungen:

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).

R. O. Smith, Dissert. 1905, Philadelphia.

H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907).

<sup>2)</sup> Über die Zersetzung der Salpetersäure selbst s. S. 45, 111.

hindert, daß die durch Oxydation gebildeten Plumbiionen an der Kathode wieder zu Plumboionen reduziert werden. Infolgedessen kann die Abscheidung des Bleisuperoxyds ungehindert vor sich gehen. Es ist schon von Luckow und anderen beobachtet worden, daß das Superoxyd sich in Gegenwart von Kupferionen besonders schön und festhaftend abscheidet, was sich aus dem Umstande erklärt, daß die Kupferionen sich noch leichter entladen als die Wasserstoffionen. Einige Autoren bedienen sich daher dieses Hilfsmittels, indem sie Kupfernitrat zur Bleinitratlösung fügen (s. S. 318).

Über die Bestimmung von Blei in Bleisulfat vgl. S. 228.

## Cadmium.

### Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung.

Die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums aus einer Lösung, welche eine erhebliche Menge freier Schwefelsäure enthält, wurde bis vor etwa 8 Jahren aus theoretischen Gründen für unmöglich erklärt. Das Cadmium gehört, wie das Zink, zu den Metallen, deren Abscheidungspotential höher liegt als das des Wasserstoffs (s. S. 87); der Wasserstoff müßte sich daher in stark saurer Lösung früher als das Cadmium oder in schwach saurer Lösung wenigstens gleichzeitig mit dem Metall abscheiden; in Anbetracht der schädlichen Einwirkung des Wasserstoffs (vgl. S. 23) mußte demnach die Abscheidung des Cadmiums in saurer Lösung als aussichtslos erscheinen.

Die Einreihung des Cadmiums zwischen die in bezug auf Wasserstoff positiveren Metalle ist aber nur dann berechtigt, mit anderen Worten, das Abscheidungspotential des Cadmiums ist nur dann höher als das Potential des Wasserstoffs, wenn Cadmium oder Wasserstoff sich an Platinkathoden abscheiden. Seitdem nun Nernst<sup>1)</sup> gezeigt hat, daß der Wasserstoff, wenn er an einer aus anderem Metall, z. B. Cadmium, bestehenden Kathode abgeschieden wird, eine höhere Spannung erfordert, daß es also möglich ist, Cadmium vor dem Wasserstoff abzuschneiden, wandten sich die Versuche wieder der Anwendung von schwefelsaurer Lösung zu. Tatsächlich war es auch Luckow schon früher gelungen, Cadmium aus schwach schwefelsaurer Lösung quantitativ niederzuschlagen. Nach der Entdeckung der Überspannung des Wasserstoffs an anderen Metallen erklärt

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Physik. Chem. 30, 89 (1899).

sich die Cadmiumfällung dadurch, daß bei Beginn der Elektrolyse die Konzentration der Cadmiumionen groß genug ist, um trotz gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff eine Schicht von Cadmium auf dem Platin zu ermöglichen, und daß von da ab die Überspannung ins Spiel tritt, insofern jetzt die Abscheidung an einer Kathode aus Cadmium erfolgt. Balachowsky hat aus demselben Grunde gute Resultate in vorher verkupferten oder versilberten Platinschalen erhalten.

P. Dens<sup>1)</sup> gelang die Abscheidung des Cadmiums unter Benutzung von Drahtnetzkatoden ohne jede Vorbereitung derselben unter folgenden Versuchsbedingungen. Die Cadmiumsulfatlösung war in bezug auf Schwefelsäure 0,05 normal (etwa 0,25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und wurde mit einer Stromstärke von 0,045 bis 0,25 Amp. bei 1,6 bis 3,3 Volt über Nacht elektrolysiert, wobei 0,21 g Cadmium quantitativ in wägbarer Form abgeschieden werden konnten.

In einer Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure 1,0 normal war, konnte 0,1 g Cadmium mit 0,16 Amp. und 2,6 Volt in  $3\frac{3}{4}$  Stunden gefällt werden, und dieselbe Menge Metall erforderte in 2,0-normal saurer Lösung (etwa 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), bei 0,29 Amp. und 2,7 Volt, 5 Stunden zur Abscheidung.

Das Auswaschen muß ohne Unterbrechung des Stromes geschehen.

In richtiger Würdigung der Bedeutung, welche die Überspannung des Wasserstoffs für die Metallabscheidung hat, überzieht Hollard<sup>2)</sup> die Drahtnetzkatode vor der Benutzung mit einer Schicht von Cadmium. Dies geschieht zweckmäßig mit einem Strome von 0,4 Amp. in einer Lösung von Cadmiumsulfat, welcher man 8 g Cyankalium und 4 g Natriumhydroxyd zugesetzt hat; man erhält auf diese Weise einen schön silberweißen Überzug von Cadmium, welcher, nachdem er gewaschen, getrocknet und gewogen worden, die erforderliche Oberflächenbeschaffenheit besitzt, um auch aus sehr verdünnten Cadmiumlösungen das Metall quantitativ aufzunehmen.

Man versetzt die Lösung des Cadmiumsulfats mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, fügt zweckmäßig eine Lösung von 10 g Natriumsulfat hinzu, verdünnt auf 300 ccm und elektrolysiert mit einem Strome von 1 Amp.

Wenn mehr als 0,1 g Cadmium in 300 ccm der zu elektrolysierenden Lösung vorhanden ist, so ist das vorherige Über-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 468 (1903).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. **29**, 217 (1903).

ziehen der Kathode mit einer Schicht von Cadmium überflüssig, weil alsdann die Konzentration der Cadmiumionen genügt, um den schädlichen Einfluß des Wasserstoffs nicht zur Geltung kommen zu lassen (vgl. S. 125).

Die günstige Wirkung eines Zusatzes von Natriumsulfat erklärt Hollard, indem er annimmt, daß die Wasserstoffionen infolge der Anwesenheit dieses Salzes eine komplexe Verbindung bilden und dadurch in der Lösung unschädlich gemacht werden. Die Annahme der Bildung einer komplexen Verbindung wird gestützt auf die Resultate von Leitfähigkeitsmessungen; Hollard fand nämlich, daß die Summe der Leitfähigkeiten von Schwefelsäure und Natriumsulfatlösung, beide einzeln gemessen, größer ist, als die Leitfähigkeit eines Gemisches der beiden Substanzen. Hieraus ist zu schließen, daß in dem Gemische eine Komplexbildung stattgefunden hat; denn, wenn Schwefelsäure und Natriumsulfat in dem Gemische ohne Einwirkung aufeinander wären, müßte die Leitfähigkeit des Gemisches gleich der Summe der einzelnen Leitfähigkeiten sein<sup>1)</sup>.

Die Abscheidung des Cadmiums aus schwefelsaurer Lösung dient auch zur Trennung dieses Metalls von Zink und Eisen, wie bei den Trennungen später gezeigt wird.

### Abscheidung des Cadmiums aus cyankalischer Lösung.

Nach dem heutigen Stande der elektroanalytischen Praxis ist die zuerst von Beilstein und Jawein<sup>2)</sup> empfohlene und später von E. Rimbach<sup>3)</sup> weiter ausgearbeitete Fällung des Cadmiums aus der Lösung des komplexen Cyanids die am meisten bevorzugte. Das Metall fällt aus dieser Lösung mit silberweißer Farbe aus, während die anderen Methoden graue Überzüge liefern, und die Kathode bedarf keiner besonderen Vorbereitung, wie dies bei dem vorher beschriebenen Verfahren nötig ist. Die Nachteile bestehen einmal in der Unannehmlichkeit, welche das Arbeiten mit cyankalischer Lösung allgemein mit sich bringt, namentlich, wenn die vom Metall befreite Lösung weiter verarbeitet werden muß, dann aber auch in der langen Dauer der Operation.

<sup>1)</sup> Streng genommen, muß die Leitfähigkeit des Gemisches, wegen der gegenseitigen Dissoziationszurückdrängung, zwar auch kleiner sein als die Summe der einzelnen Leitfähigkeiten, aber nicht in dem Maße, wie es tatsächlich der Fall ist.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12, 759 (1879).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 284 (1898).

Kommt es auf die Dauer nicht an, kann man die Fällung z. B. über Nacht ausführen und braucht in der elektrolysierten Lösung die zeitraubende Zerstörung des überschüssigen Cyankaliums nicht vorgenommen zu werden, so kann man in folgender Weise verfahren:

Man versetzt die Lösung des Cadmiumsulfats oder des Chlorids, wenn sie freie Säure enthält, mit einer zur Abstumpfung der Säure genügenden Menge Kalilauge und darauf so lange mit einer Lösung von reinem Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Ein größerer Überschuß von Cyankalium ist zu vermeiden. Nachdem man die größte Menge des Metalls mit einer Stromdichte von  $ND_{100} = 0,3$  bis  $0,4$  Amp. abgeschieden hat, verstärkt man gegen Ende der Operation die Stromdichte auf etwa 1 Amp.

#### Schnellfällung des Cadmiums aus cyankalischer Lösung<sup>1)</sup>.

	Versuche ausgeführt von			
	Exner	Davison		Flora
Elektrodenform	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Spirale	Rot. Tiegelkathode
Elektrolyt enthält . . . .	2 g KCN u. 5 g NaOH	4 g KCN u. 2 g NaOH	3 g KCN u. 1 g NaOH	0,5—1,5 g KCN und 0,5—1,5 g NaOH
Volumen . . . .	120 cm	90—125 ccm	90—125 ccm	65—70 ccm
Metallmenge . .	0,55 g als Sulfat	0,35 g als Nitrat	0,35—0,45 als Nitrat	0,1—0,15 als Sulfat od. Nitr.
Temperatur . . .	heiß	heiß	heiß	gewöhnlich
Badspannung . .	8 Volt	4 Volt	5,5 Volt	7,6—8 Volt
Stromstärke . .	5 Amp.	5 Amp.	5 Amp.	7,5—12 Amp.
Tourenzahl . . .	600	600	600	600
Dauer . . . . .	10—15 Min.	15 Min.	20 Min.	30—45 Min.

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Cadmiums in verschiedenen Lösungen:

Medway, Amer. Journ. of Scienc. [4] 18, 56 (1904); Zeitschr. f. anorgan. Chem. 42, 114 (1904).

A. Fischer u. Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).

Flora, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 47, 1, 13, 20 (1905).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

Davison, Dissert. Philadelphia (1906).

H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907).

Smith u. Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1527 (1905).

Je nach der Menge des vorhandenen Metalls und der Stromstärke kann die Fällung 12 Stunden und darüber in Anspruch nehmen. Erwärmen auf 50 bis 60° beschleunigt die Abscheidung.

Von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt man sich, indem man eine Probe der Flüssigkeit unter dem Abzuge mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, bis die Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, und die Lösung mit einem großen Überschusse von Schwefelwasserstoff versetzt<sup>1)</sup>. Entsteht kein gelber Niederschlag oder keine gelbe Färbung von Cadmiumsulfid, so ist die Fällung vollständig, und man wäscht den Niederschlag ohne Unterbrechung des Stromes aus<sup>2)</sup>. Das Waschen mit Alkohol und das Trocknen geschieht, wie beim Kupfer angegeben.

Die Tabelle S. 127 enthält die Bedingungen zur Schnellfällung des Cadmiums aus cyankalischer Lösung.

### Abscheidung des Cadmiums aus Oxalatlösung<sup>3)</sup>.

Das Metall läßt sich aus der mit Oxalsäure angesäuerten heißen Lösung des komplexen Ammonium-Cadmiumoxalats in dichter glänzender Form abscheiden. Man löst das Cadmiumsalz in einer gewogenen mattierten Platinschale unter Erwärmen in 20 bis 25 ccm Wasser, fügt eine heiße Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in 80 bis 100 ccm Wasser (welche, wenn nötig, vorher zu filtrieren ist) hinzu und elektrolysiert die beständig auf 70 bis 75° erwärmte Lösung mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,5$  bis 1 Amp. bei 3 bis 3,4 Volt Spannung. Gleich nach Einschaltung des Stromes gießt man auf das die Schale bedeckende Uhrglas einige Kubikzentimeter einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Oxalsäurelösung und hält die Flüssigkeit während der Elektrolyse schwach sauer. Die Endreaktion wird angestellt, indem man eine mittels eines engen Glasrohrs herausgenommene kleine Probe mit Salzsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Das Metall muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die größte Menge Metall, welche sich auf diese Weise in dichter glänzender Form auf einer Schale abscheiden läßt, beträgt 0,15 bis 0,16 g; die Dauer der Fällung etwa 3 Stunden.

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß Cadmiumsulfid nur in schwach saurer, also hier in der durch Schwefelwasserstoffwasser stark verdünnten Lösung ausfällt.

<sup>2)</sup> Es ist selbstverständlich, daß, im Fall Cadmiumsulfid beobachtet wird, die Lösung der zu elektrolysierenden Flüssigkeit zurückzugeben ist.

<sup>3)</sup> A. Classen und v. Reis, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1628 (1881); A. Classen, *ibid.* **17**, 2060 (1884).

Diese Methode hat sich in der Praxis gut bewährt. Liegt das Cadmium in der Form von Sulfid vor, so löst man etwa 0,5 g in 2 bis 3 ccm Königswasser, verdampft die Lösung und verfährt mit dem zurückbleibenden Cadmiumchlorid wie oben angegeben. Als Kathode kann man auch eine aus Messingdrahtnetz in Form der Winklerschen (S. 59) hergestellte und amalgamierte Elektrode benutzen, auf welcher sich größere Mengen Metall niederschlagen lassen als auf der Schale (Nissenson). Zur Amalgamierung verfährt man nach Paweck<sup>1)</sup>, welcher diese Art Elektroden zuerst vorgeschlagen hat, in der Weise, daß man die mit Salpetersäure blank gebeizte, danach mit Wasser gewaschene Elektrode in eine Lösung von etwa 0,6 g Mercurichlorid, 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 200 ccm Wasser bringt und die Lösung unter Anwendung einer Platindrahtanode mit einem Strome von 0,1 bis 0,2 Amp.  $\frac{3}{4}$  oder 1 Stunde lang elektrolysiert. Die Menge des niedergeschlagenen Quecksilbers darf natürlich nicht so groß sein, daß das Metall abtropft. Man hebt die amalgamierte Elektrode schnell aus dem Bade heraus und wäscht sie nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und absolutem Alkohol ab. Das Trocknen muß in gelinder Wärme, etwa in einiger Höhe über einer erhitzten Asbestplatte geschehen, wonach man die so zum Gebrauche fertige Elektrode im Exsiccator bis zur Wägung aufbewahrt.

Die nach einer Elektrolyse mit Cadmium beladene Elektrode wird in derselben Weise gewaschen und getrocknet. Nach erfolgter Wägung taucht man die Elektrode in nahezu konzentrierte Salzsäure und wäscht sie, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wie angegeben ab, wonach sie wieder zum Gebrauche bereit ist. Man kann also mit der einmal amalgamierten Elektrode eine größere Anzahl von Analysen ausführen.

Außer den drei angeführten sind noch verschiedene andere Methoden zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums vorgeschlagen worden, von welchen jedoch die einen unbefriedigende Resultate geben, die anderen keinen Vorteil vor den beschriebenen bieten. Einige derselben sind in der Fußnote<sup>2)</sup> angegeben.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 221 (1898).

<sup>2)</sup> D. L. Wallace und Edgar F. Smith benutzen u. a. auch Acetatlösung und Phosphatlösung, Elektrochem. Zeitschr. 4, 259 (1898); 5, 167 (1898), (s. a. Trennung des Cadmiums von Silber). Balachowsky wendet als Zusätze zum Bade Essigsäure, Harnstoff, Formaldehyd und Acetaldehyd an, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 272 (1900).

## Wismut.

Fast alle Methoden, welche zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuts vorgeschlagen worden sind, müssen als mehr oder weniger unzuverlässig bezeichnet werden, weil man es nicht in der Hand hat, unter allen Umständen einen Niederschlag in wägbarer Form zu erhalten. Von den Methoden, welche unter Anwendung von ruhendem Elektrolyten befriedigende Resultate geben, ist die nachstehende, von O. Brunck<sup>1)</sup> angegebene, besonders zu empfehlen. Es soll aber an dieser Stelle schon darauf hingewiesen werden, daß, wenn es auf eine ebenso rasche wie genaue Bestimmung des Wismuts ankommt, man auf Verfahren angewiesen ist, welche sich auf Bewegung des Elektrolyten gründen.

Die Bedingungen, unter denen man nach Brunck gute Resultate erhält, bestehen in der Anwendung der Netzelektrode (S. 59), dem Einhalten einer Maximalspannung von 2 Volt, mäßigem Säurezusatz und Erwärmen der Lösung vor Beginn der Analyse. Man benutzt eine salpetersaure Lösung<sup>2)</sup>, welche so viel freie Säure enthält, daß nach dem Verdünnen auf etwa 100 ccm sich kein basisches Salz abscheidet. Die Menge der Säure soll jedoch 2% nicht übersteigen, weil sonst das Metall sich krystallinisch abscheidet und beim Abspülen Verluste entstehen können. Ein größerer Gehalt an Salpetersäure kann auch Bildung von Wismutsuperoxyd zur Folge haben; denn das Wismut gehört zu den Metallen, welche, wie das Blei, sich leicht als Superoxyd an der Anode abscheiden. Als Stromquelle, deren Spannung 2 Volt nicht überschreiten kann, läßt sich eine einzige Akkumulatorzelle (oder mehrere in Parallelschaltung) benutzen. Man erhitzt die Lösung nahezu zum Sieden, bevor man den Strom einschaltet, setzt aber das Erwärmen während der Abscheidung nicht fort. Die Stromdichte  $ND_{100}$  kann bei einer Menge von mehr als 0,1 g Bi in 100 ccm Lösung 0,5 Amp. und mehr betragen; sind jedoch weniger als 0,05 g Bi gelöst, so geht man zweckmäßig nicht über 0,1 Amp. hinaus. Es sind hiermit die Stromdichten bei Beginn der Analyse gemeint; in dem Maße, wie die Lösung erkaltet und an Metallionen verarmt, nimmt die Stromstärke natürlich ab und sinkt zuletzt auf einige Hundertel Ampere.

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 1871 (1902).

<sup>2)</sup> Zur Übung kann man entweder chemisch reines Wismut in Salpetersäure gelöst, oder basisches Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure gelöst, anwenden.

Es ist dies ja beim Arbeiten mit konstanter Spannung nicht anders möglich. Dennoch dauert die Fällung von etwa 0,3 g Bi nicht länger als 3 Stunden. Das Abwaschen des Niederschlages muß ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen werden (vgl. S. 111). Die Gegenwart geringer Mengen von Schwefelsäure beeinträchtigt die Abscheidung des Wismuts nicht.

Die günstigen Resultate, welche die vor einigen Jahren in Gebrauch gekommene Methode der Elektroanalyse mit bewegtem Elektrolyten bei der Bestimmung vieler Metalle ergeben hatte, schienen zu der Hoffnung zu berechtigen, daß auch die Abscheidung des Wismuts sich mit Hilfe dieses neuen Verfahrens leichter gestalten würde<sup>1)</sup>. Die Erfolge entsprachen jedoch den Erwartungen keineswegs. Auch das von K. Wimmenauer<sup>2)</sup> angegebene Verfahren erwies sich in der Hand anderer Experimentatoren nicht als einwandfrei<sup>3)</sup>. Erst nachdem durch Haber<sup>4)</sup>, Le Blanc und andere die Aufmerksamkeit auf einen neuen, bis dahin bei der Elektroanalyse unbeachtet gebliebenen Gesichtspunkt gelenkt worden war, gelang es, die wissenschaftlichen Unterlagen für die Wismutfällung zu gewinnen. Es ist dies die Messung und Kontrolle des Kathodenpotentials, unter welchem sich das Metall abscheidet. Die Berücksichtigung dieser elektrischen Größe bildet eine neue Etappe auf dem Wege der elektroanalytischen Forschung.

Seitdem man die vollständig empirischen Vorschriften, eine Analyse mit einer gewissen Anzahl galvanischer Elemente auszuführen, verlassen hat, wird der Weg, welchen die Forschung genommen hat, durch einige wichtige Neuerungen gekennzeichnet. Classen führte den Gebrauch von Akkumulatoren und Meßinstrumenten ein und hob die Bedeutung der Stromdichte für die Fällungen hervor. Kiliani und nach ihm Freudenberg suchten Trennungen der Metalle auf Einhaltung bestimmter

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Wismuts in verschiedenen Lösungen:

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).

H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907).

A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 469 (1907).

Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1527 (1905).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 1 (1901).

<sup>3)</sup> Vgl. A. Fischer und R. J. Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904). Ergebnisse aus dem hiesigen Laboratorium.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 194 (1900).

Klemmenspannungen zu gründen, ein Verfahren, welches infolge der von Nernst gemachten Entdeckung der Überspannung des Wasserstoffs modifiziert werden mußte und sich nicht als allgemein anwendbar erwies. Denn wenn man, wie bei diesem Verfahren, nur die Spannung mißt, welche zwischen den Klemmen des Bades herrscht, so läßt man außer acht, daß diese Gesamtspannung sich zusammensetzt aus dem Potentialsprung an der Anode und dem an der Kathode, und daß diese unabhängig voneinander sind. Wenn nun aber das Metall sich an der Kathode abscheidet, so muß offenbar besonderes Gewicht darauf gelegt werden, das an der Kathode herrschende Potential zu kennen. Denn es ist möglich, daß die Vorgänge an beiden Elektroden sich erheblich verändern, ohne daß die Gesamtspannung, auf welche man sein Augenmerk richtet, nennenswerte Änderung zeigt. Dabei kann es dann vorkommen, daß das Kathodenpotential sich weit von dem Werte entfernt, welchen es zur erfolgreichen Abscheidung des Metalls haben muß. Die Tatsache, daß viele Abscheidungen gelingen, ohne daß man besondere Rücksicht auf die Einzelpotentiale nimmt, erklärt sich dadurch, daß entweder größere Unterschiede im Kathodenpotential für die gute Abscheidung des betreffenden Metalls ohne Nachteil sind, oder daß die Natur des Elektrolyten, etwa infolge gewisser, auf empirischem Wege gefundener Zusätze, derart ist, daß die Einzelpotentiale innerhalb der erforderlichen Grenzen konstant bleiben.

Speziell nun bei der Bestimmung des Wismuts hat sich, wie H. J. S. Sand<sup>1)</sup> gefunden hat, die Kontrolle des Kathodenpotentials als äußerst wichtig für das Gelingen der Analyse gezeigt. Auf den ersten Blick erscheint die Notwendigkeit, dergleichen Messungen während des Verlaufs einer Analyse anzustellen, als eine unbequeme und zeitraubende Komplikation der Analyse. Bedenkt man jedoch, daß dank der gleichzeitigen Anwendung der Bewegung des Elektrolyten die Fällung von 0,32 bis 0,38 g Bi nicht mehr als 10 bis 15 Minuten in Anspruch nimmt, so fällt der obige Einwand weg, um so eher, als die Messung und Regulierung des Kathodenpotentials bei einmal getroffener Anordnung des Apparates keine besonderen Anforderungen an den Chemiker stellt.

Nach dem Gesagten beruht die Sandsche Methode zur Abscheidung des Wismuts auf folgenden Erwägungen. Leitet man den Strom durch eine saure Lösung von Wismut, so

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907).

scheidet sich, sobald die am Voltmeter abgelesene Klemmenspannung höher ist als die Zersetzungsspannung des Wismut-salzes, metallisches Wismut an der Kathode ab, und zwar in den ersten Augenblicken in gut metallischem Zustande. Dabei zeigt das Amperemeter eine gewisse Stromstärke an, und das Einzelpotential des Wismuts muß an der Kathode einen bestimmten Wert haben, auf dessen Größe es hier vorläufig nicht ankommt. Wenn aber nach kurzer Zeit die Lösung an Wismutionen ärmer geworden ist, so muß das Kathodenpotential steigen, wie sich aus der Nernstschen Formel ergibt (s. S. 94). Da nun das Kathodenpotential des Wismuts nicht weit unterhalb des als Null angenommenen Potentials des Wasserstoffs liegt, so tritt bald Wasserstoffentwicklung auf, und das Wismut, dessen glatte Abscheidung mehr als die irgend eines anderen Metalls von der Wasserstoffentwicklung ungünstig beeinflusst wird, beginnt alsdann sich in schwammiger Form abzuscheiden. Es würde nun darauf ankommen, das Kathodenpotential so weit herabzusetzen, daß es unter dasjenige des Wasserstoffs fällt. Allein hierzu geben uns die gebräuchlichen Meßinstrumente nicht die nötigen Angaben; denn, wie schon erwähnt, zeigt uns das Voltmeter nur die Gesamtspannung zwischen Kathode und Anode an, welche auch von den an der Anode sich abspielenden Vorgängen beeinflusst wird. Wir sind daher genötigt, Vorkehrung zu treffen, das Einzelpotential an der Kathode zu messen, und sind dann, wenn wir den für eine gute Abscheidung des Metalls günstigsten Wert des Potentials kennen, leicht imstande, das Potential innerhalb der zulässigen Grenzen zu halten.

Der Apparat von Sand ist nach dem Schema Fig. 47 aus folgenden Teilen zusammengesetzt: *S* ist ein Becherglas, welches die Wismutlösung sowie die zylinderförmigen Draht-netzelektroden *a*, *c* (Fig. 31, 32) enthält. Letztere sind in gewöhnlicher Weise mit der Elektrizitätsquelle *Q* (Akkumulatoren, S. 76) verbunden, die den Strom für die Analyse liefert. In die Lösung taucht das Capillarrohr der seitlich aufgestellten Hilfselektrode *K* derart, daß die Öffnung *e* sich dicht an der Kathode *c* befindet. Wir haben auf diese Weise ein nach Art des Daniellelementes zusammengesetztes Element, bestehend einerseits aus dem Elektrolyten in *S* und dem zugehörigen Pol *c*; letzterer besteht, sobald die Elektrolyse in Gang gesetzt ist, aus dem Wismutüberzug auf der Elektrode *c*; andererseits bildet das Quecksilber am Boden von *K* den zweiten Pol, welcher mit der im Apparate *K* und in dessen Capillar-

rohr enthaltenen Flüssigkeit in Berührung steht. Die beiden Flüssigkeiten stehen an der Öffnung  $e$  des Capillarrohres miteinander in leitender Verbindung (vgl. S. 40).

Verbinden wir nun einerseits das Quecksilber in  $K$  mit dem Ende  $B$  des Gefällsdrahtes  $BC$ , welcher auf eine Walze aufgerollt ist, und andererseits die Drahtnetzelektrode  $c$ , unter Zwischenschaltung des Capillarelektrometers  $E$ , mit dem Schleifkontakt  $D$ , so können wir die elektromotorische Kraft des Elementes  $Kec$  kompensieren durch die entgegengesetzte elektromotorische Kraft, welche der Potentialdifferenz zwischen  $B$  und  $D$  entspricht. Wir brauchen zu diesem Zweck nur den Schleifkontakt an einen Punkt  $D$  des Drahtes  $BC$  zu bringen, für welchen die Quecksilberoberfläche  $b$  im Capillarelektrometer

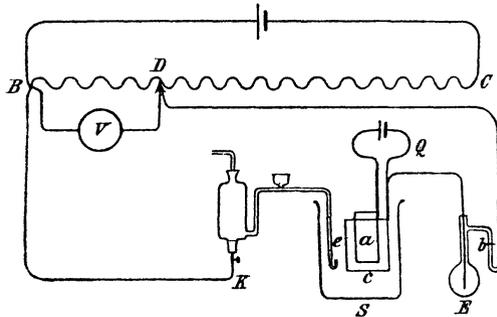


Fig. 47.

sich auf den Nullpunkt einstellt. Die Größe dieser elektromotorischen Kraft wird auf einem zwischen den Punkten  $B$  und  $D$  angelegten Voltmeter  $V$  direkt in Volt abgelesen. Daß der kompensierende Strom durch einen besonderen Akkumulator  $A$  geliefert wird, wurde S. 41 ausgeführt.

Die am Voltmeter  $V$  abgelesene Spannung gibt nun nicht das Einzelpotential des Wismuts an der Kathode  $c$  an, sondern sie bedeutet die Spannungsdifferenz zwischen der Kathode  $c$  und dem Quecksilber in  $K$ . Zur Berechnung des Potentials an  $c$  müßten wir das Potential der Quecksilberelektrode  $K$  kennen. Es ist dieses aber nicht erforderlich, sondern es genügt, zu wissen, daß das Potential der Hilfelektrode  $K$  konstant ist, denn alsdann wissen wir, daß jede Änderung der vom Voltmeter  $V$  angezeigten Spannung nur von einer Änderung des Potentials an  $c$  herrühren kann.

Es braucht daher nur durch Versuche festgestellt zu sein,

welche Spannung das Voltmeter  $V$  anzeigen muß, damit das Wismut sich in gewünschter Form abscheidet. Ist die Spannung einmal bekannt, so handelt es sich nur darum, die Operation so zu leiten, daß die Spannung unverändert bleibt, oder vielmehr, daß sie sich in den zulässigen Grenzen hält; denn von einer absolut konstanten Spannung kann hier ebenso wenig wie bei anderen Methoden die Rede sein.

An der Hand der vorstehenden, auf das Schema (Fig. 47) bezogenen Beschreibung und mit Hilfe des Schaltungsschemas (Fig. 48), welches sich auf die Abbildung Taf. II bezieht, wird diese Abbildung leicht verständlich.

In Fig. 48 unterscheiden sich die drei Stromkreise, auf die es im Schema Fig. 47 ankommt, durch verschiedene Zeichnung:

1. Die Drähte des Hauptstromkreises-Akkumulator  $A$  und Gefällsdraht  $C$  (in welchem noch die Wippe  $B$  eingeschaltet ist) sind durch ausgezogene Linien dargestellt. Der Stromkreis ist  $A a C b B c A$ .
2. Der vom Gefällsdraht abgezweigte Stromkreis, welcher das Voltmeter  $E$  (und außerdem einen Widerstand  $D$ ) enthält, ist gestrichelt und heißt:  $C d D e E f C$ .
3. Der Stromkreis, welcher die Hilfselektrode  $L$  und das Elektrolysiergefäß  $K$  enthält, ist punktiert und heißt:  $C g L K h i k G l m H n C$ .

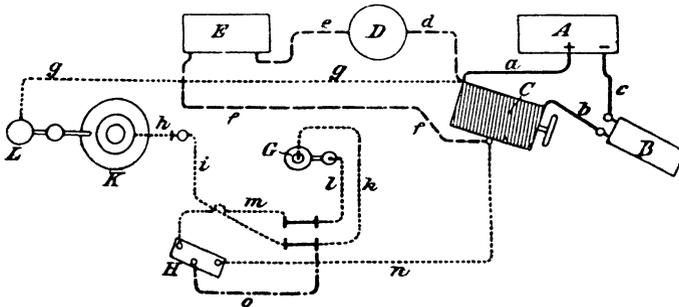


Fig. 48.

In diesem Stromkreise befindet sich das Capillarelektrometer  $G$ . Dieses Instrument muß, so lange es nicht benutzt wird, kurz geschlossen sein. Zu dem Zwecke enthält der letztgenannte Stromkreis einen Schlüssel  $H$ , der so eingerichtet ist, daß, so lange das Capillarelektrometer nicht gebraucht wird,

der Kurzschluß *GlmHokG* besteht. Drückt man dagegen bei einer Messung auf die Feder des Schlüssels, so ist die durch Striche und Punkte dargestellte Verbindung *o* unterbrochen und der vorhin bezeichnete Stromkreis besteht.

Die Ausführung der Wismutbestimmung gestaltet sich demnach wie folgt<sup>1)</sup>. Man bringt die Wismutlösung, die 0,2 bis 0,3 g Bi und etwa 2,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) enthält, in das Becherglas *S*, erwärmt und fügt eine Lösung von 8 g Natriumtartrat hinzu, worauf man bis auf etwa 85 ccm mit Wasser verdünnt. Die Anode *a* und die gewogene Kathode *c* werden in die Lösung gestellt und mit den stromzuführenden Klemmen verbunden, der Strom aber noch nicht eingeschaltet. Durch eine unter das Becherglas gestellte kleine Flamme hält man die Temperatur der Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Operation annähernd konstant; ein Thermometer anzuwenden ist nicht unbedingt erforderlich, aber vorteilhaft.

Nachdem man den Hahn der Hilfselektrode so gestellt hat, daß einige Tropfen Natriumsulfat ausfließen (um sicher zu sein, daß die Lösung bis zur Mündung des Capillarrohrs steht), schließt man den Hahn und senkt das Capillarrohr in die Lösung, so daß dessen Ende *e* sich in der Nähe der Kathode *c* befindet (Fig. 47). Der Stiel der Kathode (Fig. 32) wird mit dem Capillarelektrometer verbunden und die übrigen Verbindungen gemäß dem Schema Fig. 48 und der Zeichnung Taf. II hergestellt.

Ist alles so weit vorgerichtet, so setzt man den Rührer in Bewegung (900 bis 1000 Touren) und schaltet den Analysenstrom (*Q*) ein (Fig. 47 u. 39), worauf die Kathode sich sofort mit Wismut überzieht. Jetzt stellt man durch Verschiebung des Gleitkontaktes *D* mit Hilfe des Knopfes an der Walze (Taf. II) das Voltmeter auf etwa 0,63 Volt ein und überzeugt sich durch Beobachtung der Stellung des Quecksilberfadens im Capillarelektrometer, ob die Oberfläche des Quecksilbers bei *b* (Fig. 47) in Ruhe bleibt, wenn man den Schlüssel *H* (Taf. II)

<sup>1)</sup> Die hier gegebene Beschreibung lehnt sich an die von Sand veröffentlichte an. A. Fischer hat im hiesigen Laboratorium die Methode unter Einhaltung der von Sand angegebenen Bedingungen geprüft und gute Resultate erhalten. Der bei diesen Versuchen gebrauchte Apparat unterscheidet sich von dem Sandschen dadurch, daß beide Netzelektroden sich in Ruhe befinden und die Bewegung des Elektrolyten durch einen von den Elektroden unabhängigen Rührer bewirkt wird (s. S. 71). — Das Capillarelektrometer kann rechts oder links von *KS* aufgestellt werden.

niederdrückt. Durch eine geringe Verschiebung des Gleitkontaktes *D* läßt sich die Nullstellung leicht erreichen.

Unter diesen Bedingungen erfolgt nach den voraufgehenden theoretischen Ausführungen die Abscheidung des Wismuts in der günstigsten Weise, und es handelt sich nun darum, das Potential annähernd konstant zu halten. Nach dem S. 40 Gesagten hat das Potential das Bestreben, zu steigen, und diesem muß durch Verminderung der Stromstärke entgegengewirkt werden, da das Prinzip der Methode ja darauf beruht, die Abscheidung bei begrenztem Potential durchzuführen. Im Laufe der 10 bis 15 Minuten dauernden Operation muß man daher die Stromstärke beständig vermindern bis gegen Schluß auf etwa 0,2 Amp., wobei das Potential jedoch bis auf 0,9 Volt steigen darf. Aus theoretischen Gründen wäre es am günstigsten, die Kathodenspannung kontinuierlich bis zum Grenzwert von 0,9 Volt zu steigern und danach die jeweilige Stromstärke einzustellen. In der Praxis verfährt man jedoch derart, daß man die Kathodenspannung in gewissen Zeitabschnitten erhöht, beispielsweise 3 mal um je 0,09 Volt. Bei 15 Minuten Gesamtdauer würde dies nach je 5 Minuten erfolgen müssen. Die nächste Erhöhung darf doch erst stattfinden, sobald die Stromstärke unter den Reststrom von 0,2 Amp. gesunken ist. Die Anfangsstromstärke beträgt bei richtiger Arbeitsweise 3 Amp. Es kann indes vorkommen, daß man trotz peinlicher Erfüllung aller Bedingungen nur 2 Amp. Anfangsstrom oder noch weniger erhält. Wie die von A. Fischer im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen zeigen, kann dies an einer Veränderung der Oberfläche des Platinnetzes liegen. Diese als Überspannungserscheinung zu deutende Störung läßt sich dadurch beseitigen, daß man das gut gereinigte Platinnetz mehrfach in einer Spiritusflamme ausglüht.

Wenn das Potential und die Stromstärke ihre konstanten Endwerte angenommen haben, d. h. wenn ersteres nicht mehr steigt und man daher die Stromstärke nicht weiter zu vermindern braucht, so ist der Zeitpunkt da, wo die größte Menge des Metalls abgeschieden ist. Verlängert man von da ab die Analyse noch um etwa die Hälfte der Zeit, welche sie von Anfang an gedauert hat, so ist man aus theoretischen Gründen sicher, das das Metall quantitativ gefällt ist. Eine mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzte Probe der Flüssigkeit gibt hierüber die praktische Gewißheit.

Das Waschen des Wismutniederschlags geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man nach Entfernung der Hilfelek-

trode, ohne den Analysenstrom zu unterbrechen, den Rührer still stellt, das Becherglas nach unten hin wegzieht und schnell durch ein anderes, mit Wasser gefülltes Glas ersetzt<sup>1)</sup>. Setzt man alsdann den Rührer noch einige Sekunden lang in Bewegung, so erzielt man eine sehr energische Waschung, indem das Wasser durch die Maschen des Drahtnetzes geschleudert wird. Darauf werden Rührer und Strom abgestellt, und man braucht die Kathode nur noch einmal mit frischem Wasser abzuspülen, in Alkohol zu tauchen und nach dem Trocknen zu wägen.

Nachdem man das Capillarrohr der Hilfselektrode abgespült hat, läßt man, wie S. 39 beschrieben, einige Tropfen Natriumsulfatlösung ausfließen, um etwa durch die Öffnung eindiffundierte Elektrolytflüssigkeit zu entfernen.

Es wurde vorhin empfohlen, die Analyse noch um etwa die Hälfte derjenigen Zeit zu verlängern, welche zwischen dem Beginn und dem Zeitpunkte, wo Stromstärke und Potential ihre Endwerte erreicht hatten, verflossen war. Nach dem, was S. 94 erörtert wurde, ist die Konzentration des Elektrolyten an Metall auf einen unmeßbar kleinen Wert gesunken, sobald das Potential um etwa 0,2 Volt gestiegen ist<sup>2)</sup>. Zur größeren Sicherheit läßt man jedoch den Strom noch eine kurze Zeit einwirken.

Eine andere Bestimmung des Wismuts, die sich für kleine Mengen eignet, s. beim Artikel Handelskupfer (S. 297).

## Silber.

Von den verschiedenen zur Bestimmung des Silbers vorgeschlagenen Methoden kommen die Abscheidung aus salpetersaurer, aus schwefelsaurer und aus cyanalkalischer Lösung in Betracht.

---

<sup>1)</sup> Gewöhnliches destilliertes Wasser hat die Neigung, etwas Wismut beim Waschen, namentlich wenn gleichzeitig gerührt wird, zu lösen, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Sauerstoff und Kohlensäure. Es empfiehlt sich daher das destillierte Wasser zuvor auszufrieren oder auszukochen.

<sup>2)</sup> Diese Zahl gilt für einfach dissoziierende Salze mit zweiwertigen Kationen. Für Wismut, das in der Lösung als schwach komplexes Salz von der Formel  $\text{Bi}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)\text{NO}_3$  vorliegt, findet sich der Betrag von 0,27 Volt.

### Abscheidung aus salpetersaurer Lösung.

Nach den Untersuchungen von F. W. Küster und H. von Steinwehr<sup>1)</sup> gelingt diese Bestimmung am besten, wenn man die Lösung, welche in etwa 150 ccm 0,3 bis 2 g Ag enthalten kann, auf 55 bis 60° erwärmt, mit 1 bis 2 ccm<sup>2)</sup> Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 5 ccm Alkohol versetzt und die Badspannung konstant auf 1,35 bis 1,38 Volt hält. Der Niederschlag muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und bei etwa 100° getrocknet werden. Als Kathode dient die mattierte Platinschale, als Anode die Scheibe oder eine Spirale aus Platindraht.

Der Zusatz von Alkohol hat den Zweck, etwa sich bildendes Silbersuperoxyd sofort zu reduzieren.

Die von den genannten Autoren aufgestellte wichtigste Bedingung ist das Einhalten der angegebenen Spannung. Steigt die Badspannung über 1,38 Volt, so tritt Schwammbildung auf. Die Unsicherheit, welche sich in den Resultaten der Salpetersäuremethode zeigt, wenn man diese nach den früher angegebenen Vorschriften ausführt, hat ihren Grund lediglich in zu hoher Badspannung. Da die älteren Vorschriften das Hauptgewicht auf die Stromdichte legten, so konnte es nicht ausbleiben, daß die Spannung, selbst wenn sie zu Anfang dem vorhin angegebenen zulässigen Werte entsprach, im Verlauf der Analyse über den kritischen Wert stieg, in dem Maße wie die Lösung an Metall ärmer wurde (vgl. S. 94).

Es ist daher von der größten Wichtigkeit, eine Elektrizitätsquelle zu benutzen, deren Spannung nicht über 1,38 Volt steigen kann. Hierzu kann man sich einer Gölcherschen Thermosäule bedienen; eine solche hat eine Maximalspannung von etwa 4 Volt. Schaltet man zwischen die Endklemmen einen Drahtwiderstand, so kann man diesen so abpassen, daß die Spannung auf 1,36 Volt herabgeht, und braucht dann die Zelle nur direkt mit den Endklemmen zu verbinden, um sicher zu sein, daß die Spannung nicht über 1,38 Volt steigt. Anstatt die Säule durch einen Drahtwiderstand kurz zu schließen, kann man auch so verfahren, daß man die eine Elektrode der Zelle mit der einen Endklemme der Säule verbindet und die andere Elektrode mittels einer Klemme an einen der Metallflügel der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 451 (1898).

<sup>2)</sup> Löst man 0,3 bis 2 g einer Silberlegierung, z. B. einer Silbermünze, in 2 ccm Salpetersäure, so ist ein fernerer Zusatz von Säure nicht erforderlich.

Säule anschließt. Jedenfalls läßt sich eine feinere Regulierung durch Anwendung des Drahtwiderstandes erreichen.

Nach dem, was S. 111 über das Arbeiten mit konstanter Spannung gesagt wurde, ist es dabei unvermeidlich, daß die Stromstärke beständig kleiner wird, derart, daß eine Bestimmung 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt. Die Menge des zu fällenden Metalls hat indes wenig Einfluß auf die Dauer, weil die Stromstärken, also auch die abgeschiedenen Silbermengen, um so größer sind, je größer die Konzentration an Silber ist. Demnach erfordert die Fällung der letzten Spuren Silbers die meiste Zeit, und diese ist in allen Fällen ziemlich gleich.

### Abscheidung des Silbers aus schwefelsaurer Lösung.

Die schwefelsaure Lösung ist zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers zuerst von O. Brunck<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden. Bei der Elektrolyse ist darauf zu achten, daß die Badspannung 1,37 Volt nicht übersteigt, um ein festhaftendes Silber zu erhalten. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn man einen Edison-Akkumulator unmittelbar mit den Polen des elektrolytischen Bades verbindet. Die Badtemperatur muß auf 80 bis 90° gehalten werden, um die Abscheidung in kürzester Zeit zu bewirken. Als Elektroden benutzt Brunck die von Cl. Winkler angegebenen Formen.

Zur Ausführung des Versuches löst man beispielsweise metallisches Silber, das wegen der beschränkten Löslichkeit des Silbersulfates nur bis zu 1 g angewandt werden kann, in Salpetersäure, setzt etwas conc. Schwefelsäure hinzu und dampft bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe ein. Man verdünnt auf 100—150 ccm und elektrolysiert. Die vollständige Fällung des Silbers ist in einer Stunde beendet. Nach Franz Fischer und E. Stecher<sup>2)</sup> läßt sich die Fällungsdauer durch Elektrolytbewegung auf  $\frac{1}{4}$  Stunde abkürzen.

Nach im hiesigen Laboratorium von A. Fischer angestellten Versuchen gelingt die quantitative Abscheidung des Silbers in tadelloser Beschaffenheit bei bewegtem Elektrolyten in einer Zeitdauer von nur 4 Minuten, wenn man die Lösung des Silbersulfates bei Gegenwart von 4 ccm conc. Schwefelsäure mit einem Gesamtvolumen von 100 ccm, bei einer Badspannung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 18, (1912) 809.

<sup>2)</sup> ibid.

von 1,4 Volt und einer Stromstärke von 0,8 Amp., bei 80° elektrolysiert. Der Glasgitterrührer wird hierbei auf eine Umdrehungszahl von 600 pro Minute gebracht. Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr genau.

### Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung.

Diese von Luckow angegebene Methode gründet sich auf die Abscheidung des Silbers aus dem komplexen Kaliumsilbercyanid (s. S. 50). Liegt eine Silberlösung vor, so versetzt man dieselbe mit einer Lösung von Cyankalium so lange, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Silbercyanid wieder gelöst ist, fügt dann noch so viel Cyankalium hinzu, daß im ganzen etwa 3 g vorhanden sind, und verdünnt auf 100 bis 120 ccm. Man elektrolysiert mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,2$  bis 0,5 Amp. Die Badspannung beträgt unter diesen Umständen 3,7 bis 4,8 Volt. Bei gleichen Silbermengen dauert die Fällung, je nachdem man 0,2 bis 0,5 Amp. Stromdichte anwendet, 5 bis 1½ Stunden. Die Temperatur der Lösung kann 20 bis 30° betragen. Die schnelle Abscheidung des Silbers beansprucht für 0,5 g Metall, 2 g KCN, 0,5 Amp. bei 20—30°, 20 Minuten. wenn man die mattierte Platinschale als Kathode und eine mit 800 Touren pro Minute rotierende Platinscheibe als Anode benutzt. Das Silber wird als Nitrat angewandt, und das Metall fällt weiß und festhaftend aus. Um zu erkennen, ob die Fällung beendet ist, säuert man eine Probe der Lösung mit Salpetersäure an, verjagt die Cyanwasserstoffsäure durch Kochen, macht ammoniakalisch und versetzt mit Schwefelammonium.

Liegen unlösliche Silberverbindungen (Chlorid, Bromid, Jodid, Oxalat) zur Analyse vor, so bringt man dieselben mit Cyankalium in Lösung.

Die Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung war vor der Veröffentlichung der Methode von Küster und v. Steinwehr die einzige Methode, welche mit Sicherheit brauchbare Niederschläge gab. Von Wichtigkeit ist jedoch die Anwendung von möglichst reinem Cyankalium, weil schon geringe Verunreinigungen des Salzes (mit Cyanat u. a.) bewirken, daß der Niederschlag an der mattierten Schale nicht festhaftet.

## Quecksilber.

### Abscheidung aus salpetersaurer Lösung.

Man versetzt die Lösung, in welcher das Metall als Nitrat, Sulfat oder Chlorid enthalten sein kann, mit 1 bis 2 Volumprozent Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte von  $ND_{100} = 1,0$  Ampere.

Die Lösung kann geringe Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder anderen Chloriden enthalten; größere Mengen wirken schädlich.

Sind noch andere, bei Anwesenheit freier Säure nicht fällbare Metalle zugegen, so setzt man 5 Volumprozent Salpetersäure hinzu und wendet eine Stromdichte von nur 0,5 Ampere an.

Als Kathode benutzt man eine mattierte Platinschale oder Netzelektrode; auf diesen erhält man das Quecksilber in Form eines gleichförmig verteilten Überzuges, während es sich auf glatten Kathoden in Form kleiner Kügelchen ansetzt. Von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt man sich durch Versetzen einer kleinen Probe der Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, oder man hängt einen blanken Kupfer- oder Golddraht über die Kathode und beobachtet, ob der Draht amalgamiert wird. Das Waschen muß in jedem Falle ohne Unterbrechung des Stromes geschehen, und zwar nur mit Wasser, weil beim Waschen mit Alkohol dünne graue Häutchen von Quecksilber losgelöst werden.

Das Trocknen des Niederschlages darf in Anbetracht der Flüchtigkeit des Metalls nur bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator vorgenommen werden.

Um die kleinen Verluste, welche selbst hierbei stattfinden, zu vermeiden, empfiehlt es sich, nach Borelli<sup>1)</sup>, auf den Boden des Exsikkators ein Schälchen mit Quecksilber zu stellen, wodurch der Raum mit Quecksilberdämpfen gesättigt bleibt.

Wegen der mit höherer Temperatur zunehmenden Flüchtigkeit des Quecksilbers ist es nicht zu empfehlen, die Fällung in erwärmter Flüssigkeit vorzunehmen; wenn nämlich die Fällung längere Zeit dauert und nicht überwacht wird, so kann infolge Verdunstung von Wasser ein Teil des abgeschiedenen Quecksilbers mit der Luft in Berührung kommen, und dann

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 889 (1906).

sind erhebliche Verluste des erwärmten Metalls unvermeidlich. Die Schale oder das Glasgefäß sollte in jedem Falle während der ganzen Operation mit einem Uhrglase bedeckt werden.

Die folgende Tabelle enthält einige Bedingungen für die Schnellfällung des Metalls.

**Schnellfällung des Quecksilbers aus salpetersaurer Lösung<sup>1)</sup>.**

	Versuche ausgeführt von:			
	A. Fischer u. Boddaert im hiesigen Laboratorium	Exner	R. O. Smith	H. J. S. Sand
Elektrodenform	Schale u. rot. Scheibe	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Spirale	Sands Elektroden
Elektrol. enthält	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,4)	1 ccm HNO <sub>3</sub> (1,17)	1,5 ccm HNO <sub>3</sub>
Volumen . . . .	125 ccm	125 ccm	115 ccm	85 ccm
Metallmenge . .	0,23 g als Chlorid od. Nitrat	0,3—0,6 g als Nitrat	0,25—0,5 g als Nitrat	0,58 g als Nitrat
Temperatur <sup>2)</sup> . .	22—45°	heiß	heiß	warm
Badspannung . .	6—5,4 Volt	11—12 Volt	7—6,6 Volt	2,6—3,7 Volt
Stromstärke . .	4,0 Amp.	4,0 Amp.	7,0 Amp.	9,0 Amp.
Dauer in Minuten	15—20	7—15	8—10	5

**Abscheidung des Quecksilbers aus cyankalischer Lösung.**

Diese von Edgar F. Smith angegebene Methode gibt gute Resultate in folgender Ausführung. Zu der Lösung, welche etwa bis 0,5 g Mercurichlorid enthält, fügt man 3 g Cyankalium, wodurch eine klare Lösung des komplexen Kaliummercuricyanids  $K_2Hg(CN)_4$  entsteht, in welchem das Quecksilber Bestandteil eines Mercuricyananions  $Hg(CN)_4^{2-}$  ist. Elek-

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Quecksilbers in verschiedenen Lösungen: Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).  
A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).  
R. O. Smith, Dissert. Philadelphia (1905).  
A. Fischer, Chem. Ztg. 31, 25 (1907).  
E. F. Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1527 (1905).

<sup>2)</sup> Bezüglich der Temperatur vgl. S. 142.

trolysiert man diese auf 150 ccm verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 0,03 bis 0,1 Ampere, so ist nach etwa 15 Stunden das Quecksilber quantitativ ausgefällt. Zur Anstellung der Endreaktion kocht man eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salpetersäure, bis die Blausäure verjagt ist, macht ammoniakalisch und fügt einen Tropfen Schwefelammonium hinzu. Waschen und Trocknen geschieht wie bei der vorhergehenden Methode.

Höhere Stromdichten sind zu vermeiden, weil die Lösung sich sonst erwärmt und die vorhin erwähnten Verluste durch Verflüchtigung eintreten können<sup>1)</sup>. Außerdem wird die Platinkathode in der Wärme von Cyankalium angegriffen, wobei Platin in Lösung geht, so daß das Arbeiten mit großer Stromdichte zwei Fehlerquellen in sich birgt<sup>2)</sup>.

Wenn man die Quecksilberschicht durch Erwärmen mit Salpetersäure entfernt hat, bleiben zuweilen dunkel gefärbte Stellen auf der Kathode; diese lassen sich durch Glühen entfernen. Das Gewicht der Platinkathode nimmt nach jeder Quecksilberbestimmung um eine Kleinigkeit ab, sei es infolge des Angriffs durch das Cyankalium, sei es infolge der Behandlung mit Salpetersäure.

Die Schnellfällung des Quecksilbers in cyankalischer Lösung ist unzweckmäßig, weil die Schnellmethode auf Anwendung höherer Stromdichte und höherer Temperatur beruht, unter diesen Umständen aber die Cyankaliumlösung das Platin angreift (vgl. oben).

Unlösliche Quecksilberverbindungen wie Sulfid, Mercurchlorid, suspendiert man in einer Lösung von Chlornatrium oder in ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure und elektrolysiert unter den bei der Abscheidung aus salpetersaurer Lösung angegebenen Stromverhältnissen (siehe auch den Artikel Zinnober).

## Antimon.

Die einzige zuverlässige Methode zur Bestimmung des Antimons ist die Abscheidung des Metalls aus der Lösung seines Sulfosalzes<sup>3)</sup>; dieselbe gestattet gleichzeitig eine Trennung des Antimons von Zinn und Arsen unter den bei den Trennungen

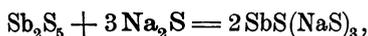
<sup>1)</sup> E. Bindschedler, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 329 (1902).

<sup>2)</sup> F. Glaser, *ibid.* 9, 11, (1903).

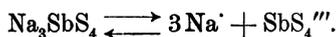
<sup>3)</sup> Methode von A. Classen; Classen und v. Reis, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 1622 (1881); 17, 2467 (1884); 18, 1104 (1885); Classen, *ibid.* 27, 2060 (1894).

angeführten speziellen Bedingungen. Sie hat jedoch den Nachteil, daß sich bei fortgesetzter Analyse, z. B. über Nacht, Polysulfide aus dem Natriumsulfid bilden, welche lösend auf das abgeschiedene Antimon einwirken. Das chemische und elektrolytische Verhalten der Lösung findet im nachstehenden seine Erklärung, und aus dieser ergeben sich die Mittel und Wege, welche zur Abstellung des genannten Übelstandes geführt haben.

Die Lösung des Antimonsulfids, z. B. des Sulfids des fünfwertigen Antimons,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , in Natriumsulfid erfolgt nach der Gleichung:



und dieses Sulfosalz, Natriumsulfantimoniat, ist dissoziiert nach dem Schema:



Das Antimon bildet also den Bestandteil eines komplexen Anions  $\text{SbS}_4'''$ , und es läßt sich von vornherein erwarten, daß das Metall in diesem negativen Komplex unter der Einwirkung des Stromes zunächst zur Anode wandert. Um nun über die Wanderungsverhältnisse des Antimons genauen Aufschluß zu erlangen, haben H. Ost und W. Klapproth<sup>1)</sup> den Anodenraum der Zelle von dem Kathodenraum durch ein Diaphragma aus porösem Ton getrennt und mit einem so eingerichteten Apparate folgende Versuche angestellt.

1. Zunächst wurde der Elektrolyt gleichförmig in den Anoden- und in den Kathodenraum verteilt und elektrolysiert; es ergab sich, daß in dem Kathodenraum alles Metall gefällt worden war; der Anodenraum dagegen enthielt noch fast die ganze ursprünglich vorhandene Menge des Metalls. Es waren also keine Antimonionen aus dem Anodenraum in den Kathodenraum hineingewandert<sup>2)</sup>.

2. Wurde die gesamte Antimonlösung nur in den Kathodenraum gebracht und der Anodenraum nur mit Natriumsulfidlösung beschickt, so war die Fällung des Antimons an der Kathode vollständig; in den Anodenraum war kein Antimon hineingewandert.

3. Bringt man endlich die Antimonlösung nur in den Anodenraum, so fällt an der Kathode keine Spur Antimon

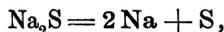
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 327.

<sup>2)</sup> Der geringe Verlust des Anodenraums an Antimon ist auf Diffusion zurückzuführen.

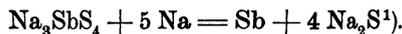
aus, sondern es schlägt sich Antimonulfid auf der Anode nieder.

Der Einfluß der Schwefelnatriummenge macht sich dabei in folgender Weise geltend. Befindet sich das Antimon in Gegenwart einer großen Menge von Schwefelnatrium nur im Kathodenraume, so scheidet sich, wie in Versuch 2, alles Antimon auf der Kathode ab; die Badspannung ist infolge der großen Konzentration des Natriumsulfids niedrig. Enthält die Lösung jedoch wenig Natriumsulfid, ist also die Badspannung hoch, so wandert ein kleiner Teil des Antimons durch das Diaphragma hindurch und schlägt sich in Form von Schwefelantimon auf der Anode nieder.

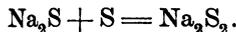
Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen, d. h. bei Gegenwart einer großen Menge von Schwefelnatrium, das Antimon weder aus dem Anodenraum in den Kathodenraum, noch in der entgegengesetzten Richtung wandert, daß es somit überhaupt nicht wandert und sich daher an der Stromleitung nicht beteiligt. Die festzustellende Wirkung des Stromes soll nach Ost und Klapproth demnach lediglich in der Zersetzung des Natriumsulfids bestehen:



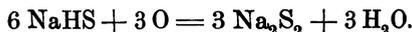
und die Abscheidung des Antimons wäre einer sekundären Reaktion zuzuschreiben, und zwar der Einwirkung des Natriums auf das Natriumsulfantimoniat:



Was nun die Vorgänge an der Anode anlangt, so zeigt sich, daß in den ersten Stadien der Elektrolyse hier nur Schwefel auftritt, welcher von der Zersetzung des Natriumsulfids herrührt und sich mit dem Natriumsulfid zu Polysulfid verbindet, z. B.:

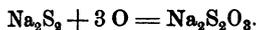


Später tritt auch Sauerstoff auf, welcher aus dem Natriumhydrosulfid ebenfalls Polysulfid<sup>2)</sup> bildet:



<sup>1)</sup> Leitung und Abscheidung haben aber nichts miteinander zu tun. Es leitet zweifellos nur das  $\text{Na} + \text{S}''$ , aber abgeschieden werden  $\text{Sb} \cdots$ -ionen, die infolge der spurenweisen Dissoziation des Anions stets vorhanden sind.

<sup>2)</sup> Daneben bildet sich auch Thiosulfat, welches aber nicht schädlich wirkt:



Dieses Polysulfid diffundiert nun im Verlauf der Analyse, wenn der Anodenraum von dem Kathodenraume nicht getrennt ist, zur Kathode hinüber und wirkt dort lösend auf das abgeschiedene Antimon ein:



An diesem Übelstande scheiterte früher die quantitative Abscheidung des Antimons, wenn die Elektrolyse unnötig lange fortgesetzt wurde, und um die Diffusion des Polysulfids in der Lösung zu verhindern, haben Ost und Klapproth vorgeschlagen, die Zelle durch ein Diaphragma in zwei Räume zu trennen; mit dieser Anordnung wurden gute Resultate erhalten.

Man kann nun aber ohne diese Komplikation des Apparates denselben Zweck erreichen, wenn man gewisse Substanzen zu dem Bade hinzusetzt, durch welche die Polysulfide auf chemischem Wege zu Monosulfid reduziert werden.

Lecrenier<sup>1)</sup> hatte zu diesem Zweck einen Zusatz von Natriumsulfit empfohlen, welches sich mit den Polysulfiden unter Bildung von Thiosulfat und Monosulfid umsetzt:



Unabhängig voneinander benutzen Hollard und Bertiaux, sowie A. Fischer (letzterer im hiesigen Laboratorium) seit dem Jahre 1900 Cyankalium als Zusatz zum Elektrolyten. Durch dieses Salz wird das Polysulfid unter Bildung von Rhodanid in Monosulfid übergeführt:



Auch hydroschwefligsaures Natrium ist von A. Fischer mit Erfolg benutzt worden; indes hat weder dieses noch das vorhin erwähnte Natriumsulfit einen Vorzug vor dem Cyankalium<sup>2)</sup>.

Die elektrolytische Bestimmung des Antimons nach der Schwefelnatriummethode ist bis in die letzte Zeit mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>3)</sup> gewesen, welche übereinstimmend ergeben haben, daß diese Bestimmung in den meisten Fällen zu hohe Werte liefert, und daß das Plus von

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 13, 1219 (1889).

<sup>2)</sup> Das Cyankalium hat überdies den Vorzug, daß es geringe Mengen von Kupfer in komplexe Ionen überführt, aus denen das Kupfer durch den Strom nicht abgeschieden wird.

<sup>3)</sup> F. Henz, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 1 (1903); F. Foerster und J. Wolf, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 205 (1907); H. J. S. Sand, ibid. 326; J. M. M. Dormaar, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 53, 349 (1907).

einem geringen Gehalt des Antimons an Sauerstoff und Schwefel herrühren soll<sup>1)</sup>). Aus den Versuchen scheint hervorzugehen, daß die Abscheidung des Metalls bei höherer Temperatur und bei größeren Stromdichten höhere Werte ergibt als bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung schwacher Ströme. Nach den von verschiedenen Seiten ausgeführten Bestimmungen beträgt das Mehrgewicht 1 bis 1,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub><sup>2)</sup>, so daß Henz bereits vorschlug, 1 bis 1,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von dem gefundenen Gewichte abzuziehen.

Zur Erforschung der Ursache des Mehrgewichtes hat Dr. Scheen auf meine Veranlassung Versuche angestellt<sup>3)</sup>, welche ergeben haben, daß dieses Mehrgewicht von Einschlüssen herrührt, die durch die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche bedingt sind. Es wurde schon S. 59 darauf hingewiesen, daß stark mattierte Schalen die Bildung von Einschlüssen begünstigen, und es hat sich weiter herausgestellt, daß dies unter allen Umständen der Fall ist bei Anwendung von Netzelektroden. Ferner wurde bestätigt, was die bereits zitierten Autoren fanden, daß die Temperatur des Elektrolyten 65 bis 70<sup>0</sup> nicht übersteigen darf, und daß bei Gegenwart von größeren Mengen von Alkalihydroxyden sich das Mehrgewicht an Antimon weiter vergrößert. Die Temperatur spielt insofern eine Rolle, als über 70<sup>0</sup> hinaus das Antimon etwas schwammig wird, wodurch die Neigung zur Aufnahme fremder Substanzen sich vermehrt. Enthält der Elektrolyt Überschüsse von Alkalihydroxyden, so zeigt das Antimon selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol einen laugenartigen Geruch.

Wie aus der Literatur hervorgeht, habe ich ursprünglich zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen überhaupt hochpolierte Platinschalen angewandt, auf welchen sich indes nur 0,1 bis 0,15 g Antimon festhaftend niederschlagen ließ. Dieser Umstand veranlaßte mich alsdann, mattierte Schalen anzuwenden. Von Dr. Scheen mit glatten und mattierte Schalen ausgeführte vergleichende Versuche haben nun ergeben, daß bei Anwendung der ersteren richtige Resultate und bei Anwendung von mattierte Schalen oder Drahtnetzelektroden verschiedener Kon-

---

<sup>1)</sup> Foerster neigte zu der Annahme, daß bei der Elektrolyse eine feste Lösung von Antimonoxyd und von Antimonsulfid in metallischem Antimon entsteht.

<sup>2)</sup> Dieses Mehrgewicht kann bis auf 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> steigen, wenn der Elektrolyt neben Natriumsulfid reichliche Mengen (mehr als 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) Alkalihydroxyd enthält.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 257 (1908).

struktion zu hohe Resultate gefunden werden. Wenn es daher auf größere Genauigkeit ankommt, so muß man sowohl die mattierten Schalen als auch Drahtnetzelektroden ausschließen. Zweckmäßig ist alsdann, Platinschalen anzuwenden, welche man durch Behandeln mit verdünntem Königswasser auf der Innenfläche schwach angeätzt hat. Auf solchen Schalen lassen sich 0,2 bis 0,3 g Antimon festhaftend fällen; am geeignetsten ist eine Menge von ca. 0,2 g Antimon.

Nach den von Inhelder im Laboratorium von F. P. Treadwell in Zürich ausgeführten Versuchen fallen auch die in polierten Schalen erhaltenen Resultate zu hoch aus, wenn auch nicht in der auffallenden Konstanz, wie in mattierten Schalen. Tatsache ist, daß im hiesigen Laboratorium bald richtige, bald mehr oder weniger zu hohe Resultate erhalten werden, so daß der Grund für letztere noch immer nicht aufgeklärt ist. Es sind diesbezügliche Untersuchungen erneut in Angriff genommen worden.

### Ausführung der Antimonabscheidung in Schwefelnatriumlösung.

Für die Ausführung dieser Methode<sup>1)</sup> ist es gleichgültig, ob das Antimon als dreiwertiges oder fünfwertiges sich in Lösung befindet. Im Gange einer Analyse erhält man das Antimon durchweg als Tri- oder Pentasulfid, sei es durch direkte Fällung als solches, sei es infolge Trennung von anderen Sulfiden<sup>2)</sup>.

Man löst das Antimonsulfid in ca. 80 ccm einer bei Zimmertemperatur völlig gesättigten Lösung von krystallisiertem Schwefelnatrium (spez. Gew. 1,14, s. weiter unten), setzt 30 ccm einer

---

<sup>1)</sup> Zu Übungsversuchen verwendet man zweckmäßig das Kahlbaumsche Antimon, welches nach der Analyse von Henz [Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 1 (1903)] etwa 0,02% Verunreinigungen enthält. Man löst 0,2 bis 0,3 g des sehr fein gepulverten Metalls in einem kurzen, engen Reagierzylinder in etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf ( $\text{Sb}_2 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ), raucht die überschüssige Säure im Zylinder ab und löst den Rückstand nach dem Erkalten in gesättigter Schwefelnatriumlösung auf.

<sup>2)</sup> Wenn das Antimon in Form eines Sulfidniederschlags vorliegt, welcher auch andere Sulfide der Kupfergruppe enthält, so trennt man es von letzteren durch Erwärmen des Niederschlags mit Schwefelnatriumlösung. In diesem Falle tritt immer Bildung von Polysulfid ein, was man an der Gelbfärbung der Lösung erkennt, und es muß alsdann von vornherein so viel Cyankalium zugesetzt werden, daß die Lösung farblos wird.

frisch bereiteten 30<sub>0</sub>igen Lösung von Cyankalium hinzu und verdünnt mit Wasser bis auf 120 bis 140 ccm.

Die Lösung wird bei einer Temperatur von 65 bis höchstens 70° mit einer Stromdichte von 1,2 bis 1,3 Amp. elektrolysiert<sup>1)</sup>. Dauer der Elektroanalyse ca. 2 Stunden. Die Vollständigkeit der Fällung läßt sich mit Sicherheit nur dadurch erkennen, daß man in ähnlicher Weise, wie bei Kupfer (S. 115) und bei Blei (S. 121) angegeben, den Elektrolyten mit Wasser ein wenig verdünnt und die Elektrolyse noch etwa 10 Minuten fortsetzt.

Ist die Fällung beendet, so unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit aus, wäscht mit Wasser und Alkohol nach und trocknet bei 80 oder 90° im Luftbade (vgl. S. 111).

Der Antimonüberzug läßt sich leicht von der Kathode entfernen, wenn man ihn mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure erwärmt<sup>2)</sup>.

Kommt es auf große Genauigkeit nicht an, oder will man an Stelle der Schale Platindrahtnetzelektroden anwenden, so löst man das Antimonsulfid in etwa 80 ccm gesättigter Schwefelnatriumlösung, setzt 30 ccm Cyankaliumlösung (wie oben) hinzu und verdünnt, dem Inhalt des Becherglases entsprechend, mit so viel Wasser, daß die Netzelektrode vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist; im übrigen verfährt man, wie vorhin angegeben<sup>3)</sup>.

Die Mühe der umständlichen Darstellung des Natriumsulfids kann man umgehen, weil das Präparat heute in genügender Reinheit im Handel vorkommt. Das Natrium sulfuratum (mono) pur. cryst. ist zu dem gedachten Zweck vollkommen geeignet.

Wenn die Antimonlösung in der in Anmerkung 2, S. 149 beschriebenen Weise erhalten wurde, so kann dieselbe Zinn, Arsen und Spuren von Kupfer enthalten. Daß Kupfer nicht störend wirkt, wurde S. 147 schon erwähnt. Bei Anwesenheit von Zinn oder Arsen verfährt man, wie in dem von den Trennungen handelnden Teile angegeben ist.

---

<sup>1)</sup> Die Spannung beträgt 1,1 bis 1,4 Volt und soll 1,7 Volt nicht übersteigen. Es zeigen sich jedoch periodische Schwankungen in der Spannung; K. Koelichen [Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 629 (1901)] hat diese Erscheinung (die auf die Bestimmung des Antimons übrigens ohne Einfluß ist) eingehend untersucht und als Ursache derselben abwechselnde Ablagerung und Auflösung einer dünnen Schicht von Schwefel an der Anode erkannt.

<sup>2)</sup> Ost, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901.

<sup>3)</sup> Auf die beschriebene Weise bestimmt Utz [Gummiztg. 28, 128 bis 27, Chem. Zentralbl. II, 2079 (1913)] den Antimongehalt von Goldschwefel.

## Zinn.

Für die Bestimmung des Zinns kommen zwei Methoden in Betracht: die Abscheidung aus der Lösung des komplexen Ammoniumzinnoxalats und aus der Lösung des Ammoniumsulfostannats<sup>1)</sup>. Die letztere Methode findet vorzugsweise Anwendung bei der Schnellfällung und bei der Bestimmung des Zinns in Metazinnsäure, welche mit Kupfer oder anderen Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind, verunreinigt ist (vgl. Bronzen).

### Abscheidung des Zinns aus der Oxalatlösung.

Zinnoxid (auch Zinnsulfid) löst sich beim Erwärmen mit einer Lösung von normalem Ammoniumoxalat oder von saurem Ammoniumoxalat auf. Zerlegt man die Lösung in normalem Oxalat durch den Strom, so wird das Zinn anfangs wohl in schön metallischer Form abgeschieden; allein in dem Maße, wie das Ammoniumoxalat durch den Sauerstoff an der Anode zu Ammoniumcarbonat und Kohlendioxyd oxydiert wird:



wird die Lösung alkalisch, und es scheidet sich Zinnsäure aus. Hauptbedingung für die quantitative Abscheidung des Metalls ist daher, die Lösung bis zum Ende mit Oxalsäure sauer zu erhalten.

F. Henz<sup>2)</sup> hat es vorteilhafter gefunden, die Oxalsäure durch Zusatz einer gewissen Menge Schwefelsäure aus dem Ammoniumoxalat selbst zu eliminieren. Dieser Zusatz geschieht nach einiger Zeit, nachdem bereits ein gewisser Teil des Ammoniumoxalats in Ammoniumcarbonat übergeführt worden ist. Es wird also neben freier Oxalsäure eine gewisse Menge Ammoniumsulfat gebildet, welches seinerseits die Abscheidung des Zinns vorteilhaft beeinflusst.

Zur Ausführung der Methode<sup>3)</sup> versetzt man die Lösung des Zinnsalzes mit einer Lösung, welche in 100 ccm 3,6 g nor-

<sup>1)</sup> Methoden von A. Classen. Classen und v. Reis, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 1622 (1881); Classen, ibid. 17, 2467 (1884); 18, 1104 (1885); Bongartz und Classen, ibid. 21, 2900 (1888); Classen, ibid. 27, 2060 (1894).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 39 (1903).

<sup>3)</sup> Als Übungsaufgabe wendet man das krystallisierte Zinnchlorid-Chlorammonium  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  in einer Menge von etwa 1 g an.

males Ammoniumoxalat und die gleiche Menge Oxalsäure enthält, und elektrolysiert mit einem Strome von 0,2 bis 0,6 Amp. (entsprechend 2,7 bis 3,8 Volt) bei gewöhnlicher Temperatur. Nach ungefähr 2 Stunden fügt man etwa 8 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu. Auf diese Weise ist die Fällung von ca. 0,3 g Zinn in 8 bis 10 Stunden vollständig. Das Zinn schlägt sich auf der vorher verkupferten Schale als silberglänzende, sehr fest haftende Metallschicht, selbst bei größeren Mengen quantitativ nieder<sup>1)</sup>. Der Niederschlag wird nach Stromunterbrechung, wie gewöhnlich, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 80 bis 90° getrocknet.

Die Abscheidung von ca. 0,3 g Zinn läßt sich, wie M. Heidenreich im hiesigen Laboratorium festgestellt hat, in 4 bis 4 $\frac{1}{2}$  Stunden bewerkstelligen, wenn man die Flüssigkeit auf 60 bis 65° erhitzt und mit einem Strome von  $ND_{100} = 1$  bis 1,5 Amp. elektrolysiert. Das Auswaschen muß in diesem Falle ohne Stromunterbrechung geschehen.

Ähnlich wie das Antimon erhält man das Zinn im Gange der Analyse häufig als Alkalisulfostannat in Lösung. Um diese Lösung in eine oxalsäure umzuwandeln, verfährt man nach Henz in folgender Weise. Man säuert die Sulfidlösung mit Essigsäure an, wodurch alles Zinn in Form von Zinnsulfid gefällt wird. Zu dieser Flüssigkeit gießt man von der zum Sieden erhitzten, vorhin erwähnten Lösung von Ammoniumoxalat und Oxalsäure soviel, daß auf je 0,1 g Zinn 100 ccm kommen. Das Zinnsulfid löst sich sofort auf, und die Lösung bleibt nur durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt, was aber auf die Bestimmung des Zinns keinen Einfluß hat.

Elektrolysiert man diese Lösung nach dem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,2$  bis 0,3 Amp. (2 bis 3 Volt Spannung), so ist nach etwa 6 Stunden die größte Menge des Zinns abgeschieden. Alsdann fügt man 8 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und setzt die Analyse fort; nach 24 Stunden, vom Beginn der Operation ab gerechnet, ist alles Zinn abgeschieden. Man unterbricht den Strom, wäscht mit Wasser und mit Alkohol aus und trocknet bei 80 bis 90°.

Wenn die Operationen, welche zur Herstellung der Zinn-

---

<sup>1)</sup> Mehrere Autoren behaupten, daß nach dem Oxalsäureverfahren nur eng begrenzte Mengen von Zinn quantitativ abgeschieden werden könnten. Dagegen geht aus den Arbeiten über Atomgewichtsbestimmung des Zinns [Bongartz und Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 21, 2900 (1888)] hervor, daß man Zinn grammweise aus dem sauren Oxalat abscheiden kann.

lösung erforderlich sind, zu größeren Flüssigkeitsmengen führen, als sich in der Platinschale verarbeiten lassen, so nimmt man die Elektrolyse zweckmäßig in einem Becherglase mit Hilfe von Netzelektroden vor. In diesem Falle kann man nach beendigter Abscheidung den Strom unterbrechen, die Elektroden schnell aus der sauren Flüssigkeit herausheben und in Wasser abwaschen usw.

Führt man die Elektrolyse, wie angegeben, bei gewöhnlicher Temperatur aus, so ist die lange Dauer deshalb notwendig, weil es keine scharfe Endreaktion für das Zinn in der sauren Lösung gibt und man daher der Sicherheit halber eher etwas Zeit zugeben muß.

Erhitzt man dagegen die Zinnlösung von Anfang an auf ca. 60° und fügt die Schwefelsäure nach etwa 2 Stunden hinzu, so kann man nach weiteren 5 Stunden sicher sein, daß 0,1 bis 0,2 g Zinn vollständig abgeschieden sind. Man muß nur dafür sorgen, daß die abgeschiedene Zinnschicht beständig von der Flüssigkeit bedeckt bleibt, also, wenn nötig, verdampftes Wasser ersetzen.

Wenn die Sulfostannatlösung von einer vorhergehenden Bestimmung des Antimons herrührt, so wird dieselbe kaum Polysulfide enthalten, weil ja deren Abwesenheit Hauptbedingung für das Gelingen der Antimonbestimmung ist. Sollte jedoch eine gelb gefärbte Lösung vorliegen, so erwärmt man sie, vor der Zersetzung durch Essigsäure, mit tropfenweise zugesetzter, frisch bereiteter Cyankaliumlösung, bis Entfärbung eintritt. Im anderen Falle würde die Menge des ausgeschiedenen Schwefels lästig werden.

### Schnellfällung des Zinns aus Schwefelammoniumlösung<sup>1)</sup>.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Abscheidung des Zinns aus der Lösung des Sulfostannats,  $\text{SnS}(\text{SNH}_4)_2$ , häufig schwammförmig erfolgt. Überzieht man dagegen die Platinkathode mit einer Kupferschicht (s. bei Zink) und darüber mit einer dünnen

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Zinns in verschiedenen Lösungen:

Medway, Amer. Journ. of Sci. [4] 18, 56, 180 (1904); Zeitschr. f. anorgan. Chem. 42, 114 (1904).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).

L. F. Witmer, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 473 (1907).

Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1527 (1905).

Zinnschicht (am zweckmäßigsten durch Reduktion aus der sauren Lösung des Ammoniumzinnoxalats erhalten, S. 151), so scheidet sich das Zinn nach A. Fischer<sup>1)</sup> aus der Sulfostannatlösung in schön metallischem Zustande ab. Es ist dies zurückzuführen auf die Überspannung, welche der Wasserstoff am Zinn erfährt (S. 87).

	Versuch ausgeführt von A. Fischer im hiesigen Laboratorium
Elektrodenform . . . . .	Netzelektrode u. Gitterrührer
Elektrolyt enthält . . . . .	16 ccm (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>2)</sup> und 20 ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (40%) 120 ccm
Volumen . . . . .	0,2 g als SnCl <sub>4</sub> , 2 NH <sub>4</sub> Cl
Metallmenge . . . . .	60°
Temperatur . . . . .	3,2—4 Volt
Badspannung . . . . .	5,5 Amp.
Stromstärke . . . . .	ca. 800
Tourenzahl . . . . .	25 Min.
Dauer . . . . .	

Das Metall wird zuerst mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen.

Nach neueren Feststellungen im hiesigen Laboratorium<sup>3)</sup> ist es vorzuziehen, das Platin mit Cadmium statt mit Kupfer zu überziehen und zwar aus dem komplexen Cyansalz nach Seite 126. Man kann das zu bestimmende Zinn aus der Ammoniumsulfostannatlösung entweder unmittelbar auf das Cadmium niederschlagen, wobei sich Cadmiumsulfid nur in Spuren bildet, oder nach vorangegangener Verzinnung wie oben beschrieben. Der Schutzüberzug von Cadmium hat den Vorteil, daß sich die Elektrode durch Behandlung mit mäßig konzentrierter Salzsäure allein reinigen läßt, während man bei der Kupferunterlage eine nachträgliche Reinigung mit Salpetersäure vornehmen muß, um das Kupfer vollständig von der Elektrode zu entfernen. Außerdem erhält man bei der Cadmiumunterlage regelmäßig ein hellglänzendes Zinn, in welchem sich stets nur Spuren von Schwefel nachweisen lassen, während der Niederschlag bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 42, 382.

<sup>2)</sup> Die Schwefelammoniumlösung wird aus Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,91 bereitet.

<sup>3)</sup> Bisher noch nicht veröffentlichte Versuche von A. Fischer in Gemeinschaft mit F. Toussaint.

der Kupferunterlage Schwefel in quantitativ bestimmbarer Menge enthält<sup>1)</sup>.

Die Schnellfällung des Zinns mittels magnetischer Rührung s. S. 83.

Bei der gleichen Zusammensetzung des Elektrolyten läßt sich Zinn auf die verzinnete Platinschale auch ohne Flüssigkeitsbewegung abscheiden, wenn man 1 bis 1,2 Amp. Stromdichte, 3 bis 4 Volt Badspannung und eine Temperatur von 50 bis 60° einhält. Man erhält in 3 bis 4 Stunden ein Metall von sehr großer Reinheit und genauem Gewicht.

## Arsen.

Die Versuche, Arsen auf elektrolytischem Wege quantitativ zu fällen, sind bisher alle gescheitert. Auch die von B. Neumann<sup>2)</sup> angegebene Methode, welche darin besteht, arsenige Säure in rauchender Salzsäure gelöst unter Anwendung von Blei- oder Silberanoden mit einer Spannung von etwa 1 Volt zu elektrolysieren, zeigt zwar die Möglichkeit einer elektrolytischen Abscheidung des Arsens als Metall an der Kathode, sie kann aber wegen ihrer Umständlichkeit und mehrtägigen Dauer für die Praxis nicht in Betracht kommen.

Die Bestrebungen, Arsen in Form von elektrolytisch erzeugtem Arsenwasserstoff zu bestimmen, sind zwar erfolgreich gewesen, allein die Bedingungen und die Ausführung des Verfahrens sind zu kompliziert, so daß die elektrolytische Bestimmung des Arsens heute noch nicht in Frage kommt.

Wie Arsen sich bei der Trennung von anderen Metallen verhält, wird im Abschnitt über Metalltrennungen erörtert werden.

## Gold.

Die Abscheidung des Goldes gelingt gleich gut 1. aus der Lösung in Cyankalium, 2. aus der Lösung in Natriumsulfid und 3. aus der Lösung in Ammoniumsulfocyanid.

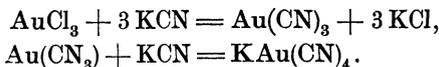
### Abscheidung aus cyankalischer Lösung.

Versetzt man eine nicht zu saure Goldchloridlösung mit einer Lösung von Cyankalium, so entsteht ein gelblicher Nieder-

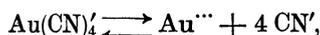
<sup>1)</sup> Die Bedeutung dieser Beobachtung wird an anderer Stelle erörtert werden.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 30, 33 (1906).

schlag von Auricyanid, welcher sich in überschüssig zugesetztem Cyankalium unter Bildung des farblosen komplexen Kaliumauricyanids löst:



Dieses Salz dissoziiert in die Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ ; das Gold bildet somit den Bestandteil eines Anions, welches jedoch, wenn auch nur zum geringen Teil, dissoziiert ist nach dem Schema:



und in dem Maße, wie die Goldionen entladen werden, entstehen neue durch weiteren Zerfall des Anions.

#### Schnellfällung des Goldes aus cyanikalischer Lösung<sup>1)</sup>.

	Versuche ausgeführt von		
	Withrow; Exner	A. Fischer im hiesigen Laboratorium	H. E. Medway
Elektrodenform	Schale und rot. Spirale	Schale und rot. Scheibe	Rotierende Tiegelkathode
Elektrolyt ent- hält	1—2 g KCN	1—2 g KCN	KCN im Über- schuß + 0,1 ccm $\text{NH}_3$
Volumen	80—125 ccm	100 ccm	25 ccm
Metallmenge	0,14—0,2 g als $\text{AuCl}_3$	0,1—0,15 g als $\text{AuCl}_3$	0,065 g als $\text{AuCl}_3$
Temperatur	beginnendes Sieden	beginnendes Sieden oder 40—50°C.	gewöhnliche
Badspannung	11—10,5 Volt	8—10 Volt	<sup>a)</sup>
Tourenzahl	800—500	800	650—700
Dauer	6—10 Min.	10 Min.	25—30 Min.

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Goldes aus verschiedenen Lösungen:

Medway, Amer. Journ. of Sci. [4] 18, 56 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 114 (1904).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

Withrow, Dissert. Philadelphia (1905).

E. F. Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1527 (1905).

<sup>a)</sup> Die Spannung ist nicht angegeben; die Stromstärke betrug 0,5 bis 1,0 Amp., die Stromdichte  $\text{ND}_{100} = 1,8$  bis 3,3 Amp.

Zur Herstellung des Elektrolyten versetzt man die Goldlösung, falls sie nicht zu viel freie Säure enthält<sup>1)</sup>, mit 2 bis 3 g reinen Cyankaliums, verdünnt auf 120 ccm und elektrolysiert die auf 50 bis 60° erhitzte Lösung in einer mattierten Platinschale mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,3$  bis 0,8 Amp., entsprechend einer Badspannung von 2,7 bis 4 Volt. Die Abscheidung von 0,05 g Gold dauert 2 bis 3 Stunden. Bewirkt man die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, so kann sie 12 bis 14 Stunden in Anspruch nehmen.

Das Ende der Fällung erkennt man, wenn man, wie S. 115 beschrieben, das Flüssigkeitsniveau erhöht.

Über die Schnellfällung des Goldes gibt nachstehende Tabelle einige Anhaltspunkte.

### Abscheidung des Goldes aus der Lösung in Schwefelnatrium<sup>2)</sup>.

Goldlösung verhält sich gegen Schwefelalkali ähnlich wie die Lösung des Antimons. Fügt man zu einer Goldchloridlösung eine Lösung von Natriumsulfid, so bildet sich braunes Goldsulfid als Niederschlag, der sich auf Zusatz von größeren Mengen des Reagens unter Bildung von Natriumsulfaurat wieder auflöst. Die Zerlegung dieses komplexen Salzes ist ähnlich wie die Zerlegung des entsprechenden Antimonsalzes (S. 145) Folge einer sekundären Reaktion.

Man versetzt die Goldlösung mit so viel einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Natriumsulfidlösung, daß sich der Niederschlag wieder auflöst, verdünnt mit Wasser und unterwirft die Lösung einem Strome von  $ND_{100} = 0,1$  bis 0,25 Amp. Nach 5 oder 6 Stunden ist die Fällung vollständig.

### Abscheidung des Goldes aus der Lösung in Ammoniumsulfocyanid.

F. M. Perkin und W. C. Prebble<sup>3)</sup> haben gefunden, daß Gold sich ebenfalls gut aus einer Lösung in Ammonium-

<sup>1)</sup> Größere Mengen Säure werden entweder durch Erwärmen verjagt, wobei die Temperatur jedoch nicht bis zur Zersetzung des Goldchlorids gesteigert werden darf, oder man neutralisiert annähernd mit Kalilauge. Zu einem Übungsversuche kann man das krystallisierte Natriumgoldchlorid  $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$  benutzen, oder man löst reines Gold in Königswasser auf und entfernt die Säure durch Eindampfen.

<sup>2)</sup> Smith und Wallace, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25, 779 (1892).

<sup>3)</sup> Electro-chemist and Metallurgist 3, 490 (1904).

sulfocyanid,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , abscheiden läßt. Man gießt die Goldlösung unter beständigem Umrühren in eine auf 50 bis 60° erwärmte Lösung von 70 bis 80 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$  in 70 bis 80 ccm Wasser. Die mit Wasser auf 120 ccm verdünnte, anfangs rötliche, später farblose Lösung elektrolysiert man mit einem Strome von  $\text{ND}_{100} = 0,2$  bis 0,4 Amp. entweder bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Dauer 4 bis 6 Stunden beträgt, oder man erwärmt den Elektrolyten auf 40 bis 50°, wodurch die Fällung auf 1,5 bis 2 Stunden abgekürzt wird.

Während bei den zwei vorhergehenden Methoden der Goldüberzug auf der Kathode stets die rein gelbe Farbe des Goldes zeigt, wird er nach dieser Methode zuweilen etwas dunkel gefärbt erhalten, ohne daß die Genauigkeit dadurch beeinflußt wird<sup>1)</sup>. Wendet man jedoch Kaliumsulfocyanid anstatt des Ammoniumsalzes an, so fällt das Gold mißfarbig aus.

Von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt man sich entweder, wie S. 115 angegeben wurde, oder man kocht eine kleine Probe der Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, fügt etwas Stannochloridlösung hinzu und beobachtet, ob Bildung des Cassiusschen Goldpurpurs auftritt.

Verschiedene Vorschläge sind gemacht worden, den elektrolitischen Goldüberzug von der Platinkathode zu entfernen; die einfachste Methode besteht nach Perkin und Prebble darin, den Goldüberzug mit einer Lösung von Cyankalium, zu welcher man 3 oder 4 ccm Wasserstoffsperoxyd oder eine geringe Menge Ammoniumpersulfat gefügt hat, zu erwärmen.

Die Auflösung erfolgt in wenigen Sekunden.

## Platin.

Während das Gold sich aus seinen sauren Lösungen nicht in festhaftender Form abscheiden läßt, gelingt es sehr leicht, das Platin aus schwefelsaurer Lösung als metallischen Überzug auf der polierten oder mattierten Platinschale zu erhalten.

Ist das Platin, wie in den meisten Fällen, als Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , in Lösung, so säuert man die Lösung mit etwa 2 Volumprozent verdünnter Schwefelsäure (1:5) an, erwärmt auf 60 bis 65° und elektrolysiert mit einem Strome

---

<sup>1)</sup> Man beobachtet häufig die Entstehung eines gelben Niederschlages in der Lösung; es ist dieses ein „Kanarin“ genannter Farbstoff, welcher sich infolge der oxydierenden Wirkung des anodischen Sauerstoffs auf das Sulfocyanid bildet.

von  $ND_{100} = 0,01$  bis  $0,05$  Amp. Die Spannung, welche anfangs etwa  $1,2$  Volt beträgt, steigt später auf  $1,7$  Volt. Mengen bis zu  $0,4$  g sind nach 5 Stunden vollständig ausgefällt. Das Platin wird nach der Abscheidung gegläht, um es von okkludiertem Wasserstoff zu befreien. Die Bestimmung ist so genau, daß sie von W. Halberstadt<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium zur Kontrolle des Atomgewichtes des Platins benutzt werden konnte. Zur Anstellung der Endreaktion versetzt man eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Erwärmen, mit Schwefelwasserstoffwasser; Anwesenheit von Platin gibt sich durch Braunfärbung zu erkennen.

Der Niederschlag kann nach Stromunterbrechung ausgewaschen werden und braucht, da er so fest an der Schale haftet, nach der Wägung nicht entfernt zu werden. Die Schale ist nach dem Scheuern mit Seesand und Wasser wieder gebrauchsfähig.

Es ist vorgeschlagen worden, die Platinkathode vorher zu verkupfern oder zu versilbern, wenn man beabsichtigt, das Platin nach der Elektrolyse von der Elektrode zu entfernen, und diese zu diesem Zweck mit warmer Salpetersäure zu behandeln. Die Anwendung versilberter Kathoden wird namentlich von Julia Langneß für die Schnellfällung des Platins empfohlen. Nach neueren Versuchen aus dem hiesigen Laboratorium von A. Fischer in Gemeinschaft mit G. Honert<sup>2)</sup> und P. Heller<sup>3)</sup> zeigt das auf Silber nach den Bedingungen von G. Halberstadt niedergeschlagene Platin, namentlich bei Flüssigkeitsbewegung, sehr unregelmäßige Übergewichte, deren Größe mit der Menge und Porösität des Platins steigt. Wie sich herausstellte, sind diese Mehrgewichte auf eine Bildung von Chlorsilber zurückzuführen. Es ist somit fehlerhaft, die Platinkathode zu versilbern. Vielmehr befolgt man zweckmäßig das ursprünglich von A. Classen, Halberstadt und Göbbels angewendete Verfahren, das Platin unmittelbar auf Platin niederzuschlagen und nach beendeter Fällung auszuglühen, um den okkludierten Wasserstoff auszutreiben. Austritt von Chlorwasserstoff konnte hierbei bisher nicht festgestellt werden.

Nach A. Fischer kann die Badspannung  $10,5$ — $11$  Volt,

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 17, 2962 (1884).

<sup>2)</sup> Diplomarbeit von G. Honert, Aachen 1913, aus äußeren Gründen bisher nicht veröffentlicht.

<sup>3)</sup> Nach im Gange befindlichen Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird.

die Stromstärke  $ND_{100}$  5,0 Amp., die Tourenzahl 500—800 betragen. Dauer 6—10 Minuten.

Die elektrolytische Platinbestimmung findet auch Anwendung bei der Bestimmung des Kaliums und Ammoniums (s. diese).

Nach Julia Langneß soll die Schnellfällung des Platins sich unter folgenden Bedingungen bewirken lassen:

**Schnellfällung des Platins aus schwefelsaurer Lösung.**

	Versuche ausgeführt von J. Langneß <sup>1)</sup>	
Elektrodenform . . . . .	versilberte Schale und Siebanode	versilberte Schale und Siebanode
Elektrolyt enthält . . .	2,5—5 ccm $H_2SO_4$ (1:10)	2,5 ccm $H_2SO_4$ (1:10)
Volumen . . . . .	60 ccm	60 ccm
Metallmenge . . . . .	0,1 g als $K_2PtCl_6$	0,2 g als $K_2PtCl_6$
Temperatur . . . . .	heiß	heiß
Badspannung . . . . .	5—10 Volt	10 Volt
Stromstärke . . . . .	10—14 Amp.	17 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600	600
Dauer . . . . .	3—7 Min.	5 Min.

Nach den von A. Fischer im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen ist die Methode nicht zu empfehlen.

## Palladium.

Die Versuche, welche nach den älteren Methoden im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, Palladium durch den Strom abzuscheiden, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt. Erst als R. Amberg<sup>2)</sup> auf meine Veranlassung im Jahre 1903 die Abscheidung mittels schnell bewegter Anoden versuchte, gelang es, feststehende metallische Überzüge von Palladium zu erhalten.

Ist das Palladiumsalz in Wasser löslich, so fügt man zu der Lösung so viel Schwefelsäure, daß in dem zur Analyse dienenden Volumen von ungefähr 120 ccm etwa 30% konzentrierte Schwefelsäure enthalten sind, und elektrolysiert die auf nicht höher als 65° erwärmte Lösung mit einer Anfangsspannung von 0,75 Volt; gegen Ende steigert man die Spannung auf

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 459 (1907).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 385, 853 (1904).

1,15 Volt, geht aber nicht über diesen Wert hinaus, weil das Metall sonst in schwammiger Form ausfällt. Die Dauer der Abscheidung beträgt je nach der Metallmenge (0,3 g und mehr) 4 bis 6 Stunden. Als Kathode benutzt man die mattierte Platinschale und als Anode die Platinscheibe, welcher man eine Geschwindigkeit von 600 bis 1000 Umdrehungen in der Minute erteilt.

Als Endreaktion dient die Prüfung mit Jodkalium, welches mit Palladium eine braune Fällung, bzw. Färbung von Palladjodid PdJ gibt. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von schwefliger Säure nicht; ist dieses der Fall, so rührte die Färbung von Jod her, welches aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt worden war.

Ist die Fällung beendet, so kann man den Strom unterbrechen. Man gießt die Flüssigkeit aus, wäscht mit Wasser und Alkohol nach und trocknet bei etwa 110° im Trockenschrank.

Für die gute Abscheidung des Metalls ist es von höchster Wichtigkeit, die Spannung nicht über 1,15 Volt steigen zu lassen. Leitet man die Elektrolyse mit einer Stromstärke von  $ND_{100} = 0,05$  bis 0,4 Amp. ein, so steigt die Spannung, wenn die Hauptmenge des Metalls ausgefällt ist, über 0,75 Volt. Alsdann muß durch Veränderung eines Vorschalt- und eines Nebenschlußwiderstandes die Stromstärke so verkleinert werden, daß die schließliche Spannung unterhalb 1,15 bleibt. Hierbei geht die Stromstärke auf 0,01 bis 0,02 Amp. herab. Läßt man die Spannung höher steigen als 1,15 Volt, so tritt Entwicklung von Wasserstoff ein und zugleich Bildung von schwammförmigem Palladium (S. 92). Wenn die erwähnte Stromstärke von 0,01 bis 0,02 Amp. erreicht ist, ist die Ausfällung praktisch beendet, und man läßt den Strom nur noch so lange einwirken, bis die Lösung sich annähernd auf die Temperatur der Luft abgekühlt hat.

Palladiumsalze, die in Wasser nicht löslich sind, löst man in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser unter Zusatz von noch so viel Säure, daß der eingangs erwähnte Säuregrad der Lösung erreicht wird. Der Gehalt von etwa 30% Schwefelsäure ist der zweckmäßigste, weil diese Säure nach Grotrian<sup>1)</sup> die größte Leitfähigkeit besitzt; die Anwesenheit des Palladiumsalzes ändert die Leitfähigkeit nur unbedeutend.

<sup>1)</sup> Poggendorffs Ann. 151, 378 (1874).

Um den Palladiumniederschlag aus der Platinschale zu entfernen, gießt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Chlorkalium, nachdem man sie auf 70 bis 80° erwärmt und etwas feste Chromsäure zugefügt hat, in die Schale und hält letztere in beständiger Bewegung, so daß die Luft zum Metall treten kann; die Lösung erfolgt auf diese Weise, ohne daß die Platinschale merklich angegriffen wird.

## Rhodium.

### Schnellfällung des Rhodiums in schwefelsaurer Lösung.

Julia Langneß<sup>1)</sup> benutzte als Elektrolyten eine Lösung von Natriumrhodiumchlorid,  $\text{Na}_2\text{RhCl}_6$ , welche etwa 0,028 g Rhodium enthielt und mit 2,5 ccm Schwefelsäure (1:10) versetzt war. Die mit siedendem Wasser auf etwa 105 ccm verdünnte Lösung wurde unter Anwendung einer versilberten Platinschale und der 600 Touren machenden Spiralanode mit einem Strom von 7 bis 8 Volt und 8 bis 9 Amp. elektrolysiert. Die Abscheidung dauerte 7 bis 10 Minuten.

Unter Anwendung der Siebanode (S. 57) konnte die doppelte Menge Metall in derselben Zeit durch einen Strom von 7 Volt und 15 Amp. niedergeschlagen werden. In diesem Falle betrug das Volumen der Lösung 60 ccm.

## Molybdän.

### Abscheidung des Molybdäns aus schwefelsaurer Lösung.

Die ersten Versuche, die kathodische Abscheidung des Molybdänesquioxides analytisch zu verwerten, wurden von E. F. Smith<sup>2)</sup> vor etwas mehr als 35 Jahren angestellt. Die von ihm benutzte Stromquelle, 2 Chromsäureelemente, waren jedoch dem schlecht leitenden Oxyd gegenüber zu schwach, so daß nur sehr kleine Stromstärken erzielt wurden, und die Abscheidung des Oxydes mehr als 100 Stunden beanspruchte.

Erst 20 Jahre später gelang es L. G. Kollock und E. F. Smith<sup>3)</sup>, die Fällung durch Anwendung von Akkumulatoren in einer mit Schwefelsäure versetzten Natriummolybdatlösung je nach der Menge Molybdän in  $2\frac{1}{2}$ —7 Stunden durchzuführen.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 469 (1907).

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 1, 239 (1879/80).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 669 (1901).

Die wäßrige Lösung des Salzes, die 0,13—0,26 g Molybdäntrioxyd enthalten kann, wird zu diesem Zwecke mit 0,1—0,2 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert, in der mattierten Platinschale auf 125 ccm verdünnt, auf etwa 75° erwärmt und mit einem Strom von  $ND_{100} = 0,02—0,04$  Amp. bei einer Badspannung von etwa 2 Volt elektrolysiert. Die Fällung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, mit Salzsäure und Ammoniumrhodanid versetzt, auf Hinzufügen von einem Stückchen Zink keine Rotfärbung von Molybdänrhodanid mehr gibt. Das Auswaschen geschieht ohne Unterbrechen des Stromes, und zwar mit heißem Wasser, wie A. Fischer und J. Weise<sup>4)</sup> in einer Untersuchung aus dem hiesigen Laboratorium empfehlen, um ein Ablösen des spröden Molybdänoxydes durch plötzliche Abkühlung zu verhindern. Die genannten Autoren fanden es für ratsam, die Elektrolyse bei 75° zu beginnen und die Flüssigkeit alsdann erkalten zu lassen, um ein stets festhaftendes Oxyd zu erhalten.

Hierdurch dauert die Fällung allerdings 14 Stunden.

Bei der Elektrolyse nach Smith und Kollock nimmt die Flüssigkeit vorübergehend blaue Färbung an. Diese beruht auf der Bildung schwer löslicher Molybdänoxyde, deren Oxydationsstufe dem fünfwertigen Molybdän entspricht, und muß erst verschwinden, wenn die Fällung quantitativ werden soll. Am besten ist die Oxydabscheidung so zu leiten, daß die blaue Färbung nicht zustande kommt. Dies ist der Fall, wenn man die Temperatur des Bades wie oben angegeben regelt. Eine zweite, sehr erhebliche Schwierigkeit liegt in der schnellen und genauen Überführung des Molybdänoxydes in eine geeignete Wägungsform. Kollock und Smith erhitzen zu diesem Zwecke das in Salpetersäure gelöste Molybdänoxydhydrat nach dem Eindampfen auf einer geheizten Eisenplatte bis zur Gewichtskonstanz und wägen das Molybdän als Molybdäntrioxyd. Trotzdem stellen sie fest, daß dem Endprodukt keine bestimmte Zusammensetzung zukomme. In der Tat zeigt eine Rechnung, daß ein Gemisch von 14 Grammolekül Molybdäntrioxyd mit 8 Grammolekülen Molybdänsäure und 3 Grammolekülen Molybdänsesquioxyd den gleichen Molybdängehalt besitzt wie reines Molybdäntrioxyd. Fischer und Weise verfahren daher anders und führen das schwarze Molybdänsesquioxyd durch Glühen im elektrischen Schalenofen bei 400° unmittelbar in weißes Molybdäntrioxyd über. Die Umwandlung besteht in einer Wasserabgabe und Sauerstoffaufnahme. Wie spätere Ver-

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1912, 537—550.

suche aus dem hiesigen Laboratorium<sup>1)</sup> ergaben, darf man bis 425° erhitzen. Die Umwandlung von 1 g Oxydhydrat dauert alsdann nur etwa eine Stunde. Ausgeführte Titrationsen zeigen, daß das erhaltene Oxyd tatsächlich wasserfreies Molybdäntrioxyd von der Formel MoO<sub>3</sub> ist.

A. Chilesotti und A. Rozzi<sup>2)</sup> haben gefunden, daß der nach der beschriebenen Methode erhaltene Molybdänniederschlag unter Umständen Alkali enthalten kann, und zwar um so mehr, je größer die Menge von Alkali in der Lösung ist, um so weniger, je größer der Gehalt an freier Schwefelsäure ist. Wenn der Gehalt an Alkalisalz 0,75% (z. B. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nicht überschreitet, so kann der Fehler durch Zusatz von 0,4 bis 0,5% Schwefelsäure zum Elektrolyten vermieden werden. Bei größerem Alkaligehalt, wie er sich bei Aufschließung von Molybdänerzen ergibt (s. S. 334), ist es nach den genannten Autoren nötig, den erhaltenen alkalihaltigen Molybdänniederschlag nach dem Waschen wieder in Salpetersäure zu lösen und nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure den Rückstand in Ammoniak aufzunehmen. Diese Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert und noch so viel davon hinzugefügt, daß 0,4 bis 0,5% freie Säure in der Lösung vorhanden sind. In der Ammoniummolybdatlösung ist die Abscheidung quantitativ, wenn der Schwefelsäuregehalt zwischen 0,5 und 0,05% liegt.

Die Methode eignet sich also auch zur Trennung des Molybdäns von den Alkalien<sup>3)</sup>.

### Schnellfällung des Molybdäns.

Ein bedeutender Fortschritt wurde in der elektroanalytischen Molybdänbestimmung durch die schnelle Abscheidung des Hydroxyds bewirkt. Die von Exner<sup>4)</sup> und später von E. Wherry und E. F. Smith<sup>5)</sup> aufgestellten Bedingungen gründen sich auf die Benutzung einer heißen, mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat versetzten Lösung des Natriummolybdates. A. Fischer und J. Weise, denen es nicht gelang, das Molybdänoxid unter den angegebenen Bedingungen quantitativ abzuscheiden, ersetzen die Schwefelsäure mit Erfolg durch

<sup>1)</sup> K. Wolf, Dissertation, Aachen 1917.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 879 (1905).

<sup>3)</sup> R. E. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1124 (1904) benutzt eine Quecksilberkathode und bestimmt das Molybdän als Amalgam.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

<sup>5)</sup> Ibid. 29, 807 (1907).

	Versuche, ausgeführt von		
	Wherry und E. F. Smith	A. Fischer und J. Weise	A. Fischer
Elektrodenform . . .	Platinschale u. rot. Spiralanode	Platinschale u. rot. Scheibenanode	Platinschale u. rot. Scheibenanode
Elektrolyt enthält . .	2 ccm $H_2SO_4$ (1 : 10) 1 g $K_2SO_4$	0,2—0,25 ccm HCl (1,19)	3 g $NH_4$ -Acetat 1 ccm Essigsäure (50%)
Volumen . . . . .	120 ccm	120 ccm	120 ccm
Metallmenge . . . . .	0,08 g als $Na_2MoO_4$	0,105—0,122 als $NH_4$ -Molybdat	0,15 g als $NH_4$ -Mo- lybdat
Temperatur . . . . .	heiß	20° C Anfangstem- perat. am Schlusse von selbst siedend	90° C
Badspannung . . . . .	16 Volt	18—24 Volt	—
Kathodenpotential . .	—	—	0,925—0,95 V
Stromstärke $ND_{100}$ . .	5,0 Amp.	3,5—4 Amp.	—
Tourenzahl . . . . .	300—400	600—800	400—600
Dauer . . . . .	25—30 Minuten	25—30 Minuten	1 $\frac{3}{4}$ Stunden

	Versuche, ausgeführt von		
	A. Fischer und Cl. Lageman		
Elektrodenform . . . .	Schale u. rotierende Scheibe	Schale u. rotierende Scheibe	Doppelnetz und Glasgitterrührer
Elektrolyt enthält . .	1,5 g $NH_4Cl$ 1 ccm $C_2H_5OH$ 1 ccm Essigsäure (50%)	1,5 g $NH_4Cl$ 1 ccm Essigsäure (50%)	1,5 g $NH_4Cl$ 1 ccm $C_2H_5OH$ 1 ccm Essigsäure (50%)
Volumen . . . . .	130 ccm	130 ccm	130 ccm
Metallmenge . . . . .	0,05—0,15 g als $NH_4$ -Molybdat	0,05—0,15 g als $NH_4$ -Molybdat	0,05—0,15 g als $NH_4$ -Molybdat
Temperatur . . . . .	85—90° C	85—90° C	85—90° C
Badspannung . . . . .	2,2—1,7 Volt	2,5 Volt	2,1—2,4 Volt
Kathodenpotential . .	0,85—0,90 Volt	unnötig zu messen	0,85—0,90 Volt
Stromstärke $ND_{100}$ . .	0,15—0,10 Amp.	0,60—0,4 Amp.	0,4—0,15 Amp.
Tourenzahl . . . . .	400—600	400—600	400—600
Dauer . . . . .	90—120 Minuten	60—90 Minuten	70—100 Minuten

Salzsäure, die den Vorzug hat, im Laufe der Oxydabscheidung aus der heißen Lösung zu verdampfen, wodurch die Acidität der Lösung sich automatisch verringert. Hierdurch wird die Abscheidung des Molybdänoxydes, namentlich der letzten Reste desselben, außerordentlich begünstigt. Die Abscheidung des Molybdänoxydes läßt sich nach neueren Versuchen von A. Fischer und Cl. Lageman auch in essigsaurer Lösung mit und ohne Kontrolle des Kathodenpotentials bewirken. Die Kontrolle desselben hat Bedeutung für die Trennung des Molybdäns von Wolfram nach S. 271. Bemerkenswerterweise läßt sich das Molybdänoxyd auch auf ein Platinnetz festhaftend niederschlagen und quantitativ in Molybdäntrioxyd überführen. Der Vorteil des Netzes besteht darin, daß die Abscheidung gegenüber der Schale um etwa  $\frac{1}{4}$  und die Umwandlung des Molybdänoxydes in Molybdäntrioxyd um  $\frac{1}{3}$  der Zeit verkürzt wird. Vorstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Bedingungen für die Schnellfällung des Molybdäns.

### Vanadin.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Vanadins hat P. Truchot<sup>1)</sup> eine Methode angegeben, nach welcher das Vanadin als wasserhaltiges Oxyd auf der Kathode abgeschieden wird. Die Ausführung dieser Methode ist aber nur möglich, wenn in einem Liter der Lösung nicht mehr als 0,25 g  $V_2O_5$  enthalten ist. Mit Rücksicht auf diesen Umstand kann von einer näheren Beschreibung abgesehen werden.

### Eisen.

Von den vielen Methoden, welche zur elektrolytischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen worden sind, hat sich nur die Abscheidung des Metalls aus der Lösung des komplexen Ammoniumferro- oder ferrioxalats bewährt<sup>2)</sup>. Gegen diese Methode ist von einigen Autoren der Einwand erhoben worden, sie liefere kohlenstoffhaltiges Eisen, während viele andere die im hiesigen Laboratorium seit mehr als 35 Jahren fast täglich gemachte Erfahrung bestätigen, daß die Methode, bei sachgemäßer Ausführung, vollkommen kohlenstofffreie und quantitative Eisenniederschläge gibt. Die ersten, welche behaupteten, daß die nach der Ammoniumoxalatmethode erhaltenen Eisen-

<sup>1)</sup> Annal. chim. anal. appl. 7, 165.

<sup>2)</sup> A. Classen u. v. Reis, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 1622 (1881).

niederschläge einen Gehalt an Kohlenstoff zeigten, waren S. Avery und Benton Dales<sup>1)</sup>. Infolge dieser Behauptung wurde die Methode im hiesigen Laboratorium der eingehendsten Prüfung unterworfen, und zunächst stellten H. Verwer und F. Groll<sup>2)</sup> fest, daß, im Gegensatz zu den Beobachtungen der genannten Autoren, der Gebrauch des Ammoniumoxalats bei der Elektrolyse von Eisensalzen keine Veranlassung gibt zur gleichzeitigen Ausscheidung von Kohlenstoff an der Kathode, sei es als solchem, sei es als Metallkarbid, und daß auch das Eisen vollständig aus der Lösung ausgeschieden wird.

Bei weiteren Untersuchungen fand Verwer<sup>3)</sup> jedoch, daß unter gewissen Umständen dennoch kohlenstoffhaltiges Eisen erhalten werden kann, und zwar dann, wenn man, nach vollständiger Abscheidung des Eisens, den Strom noch länger einwirken läßt. Eine solche Arbeitsweise entspricht indes nicht den von mir angegebenen Versuchsbedingungen. Ich habe vielmehr stets anempfohlen, die Endreaktion in einer stark mit Salzsäure angesäuerten Probe der Flüssigkeit mittels Rhodankalum anzustellen und nach beendeter Reduktion den Strom zu unterbrechen. Verwers Versuche haben gezeigt, daß nicht etwa zu hohe Spannung als die Ursache der Kohlenstoffabscheidung anzusehen ist, sondern daß in der eisenfreien Lösung bei fortgesetzter Einwirkung des Stromes auf das aus dem Oxalat entstandene Ammoniumcarbonat eine Reduktion des Kohlen-säurerestes  $\text{CO}_3$  eintritt, infolge deren Kohlenstoff als solcher auf dem Eisen niedergeschlagen wird. Dies läßt sich durch folgende Versuche beweisen. Erzeugt man mehrere Eisenniederschläge unter genau denselben Bedingungen in Ammoniumoxalatlösung, unterbricht die Elektrolyse, ehe alles Eisen abgeschieden ist, und untersucht einen der Niederschläge, so findet man ihn vollständig kohlenstofffrei. Verwendet man alsdann einen anderen Eisenniederschlag als Kathode in einer Lösung von Ammoniumcarbonat oder in einer Lösung, welche durch 12stündiges Elektrolysieren einer metallfreien Lösung von Ammoniumoxalat hergestellt wurde, so findet man den Eisenniederschlag stark kohlenstoffhaltig.

Der vom Eisen unter diesen Bedingungen aufgenommene Kohlenstoff ist dem Metall, nach im hiesigen Laboratorium von G. Lambris<sup>4)</sup> angestellten Versuchen, in säureunlöslicher Form

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 64 (1899).

<sup>2)</sup> Ibid. 32, 806 (1899).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 25, 792 (1901).

<sup>4)</sup> Dissert. Aachen 1909.

aufgelagert. F. Förster<sup>1)</sup> vermutete, daß der Kohlenstoff im Eisen als verharztes Zersetzungsprodukt der Oxalsäure, infolge Kolloidwirkung, beigemischt ist.

Die Methode hat aber auch in den Händen vieler anderen Autoren einwandfreie Resultate ergeben. So hat Schudl<sup>2)</sup> das in Ammoniumoxalatlösung erzeugte Eisen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung benutzt und beim Vergleich des Titers mit dem nach anderen bewährten Methoden erhaltenen so übereinstimmende Zahlen gefunden, daß Treadwell dazu bemerkt: „Eine solche Übereinstimmung der Resultate würde undenkbar sein, wenn das elektrolytische Eisen so unrein wäre, wie viele Autoren behaupten. Ich betone, daß das nach der oben geschilderten Methode gewonnene elektrolytische Eisen keine oder höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohlenstoff enthält.“

Zu gleichen Ergebnissen gelangte auch A. Neuburger<sup>3)</sup>.

Ersetzt man das Oxalat durch Lösungen, welche Weinsäure oder Zitronensäure (E. F. Smith) enthalten, so erhält man, wie hier und auch anderwärts konstatiert worden ist, unter allen Umständen kohlenstoffhaltiges Eisen.

Die Lösung, in welcher man das Eisen bestimmen will, kann Ferro- oder Ferrisalz enthalten. Versetzt man die Lösung eines Ferrosalzes mit Ammoniumoxalat, so entsteht ein intensiv gelbrot gefärbter Niederschlag von Ferrooxalat, welcher im Überschuß des Reagens unter Bildung von komplexem Ammoniumferrooxalat mit gelbroter Farbe löslich ist.

Ferrisalze werden nicht gefällt, sondern die gelbe Lösung derselben geht auf genügenden Zusatz von Ammoniumoxalat in die mehr oder weniger grüne Lösung des Ammoniumferrioxalats über. Bemerkenswert ist, daß diese komplexen Ferroionen gelb und die komplexen Ferriionen grün gefärbt erscheinen, während die einfachen Ferroionen grün und die einfachen Ferriionen gelb sind.

Unterwirft man die Lösung des Ammoniumferrioxalats der Elektrolyse, so wird sie zunächst zu komplexem Ferrosalz reduziert, welches weiter unter Abscheidung von metallischem Eisen zerlegt wird; die grün gefärbte Lösung geht demnach durch Rot in Farblos über. Hiernach ist also die Bestimmung des Eisens in den Lösungen der Ferrosalze rascher ausführbar

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1847 (1906).

<sup>2)</sup> Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie von Treadwell, 3. Aufl. (1905), 2. Band, S. 76.

<sup>3)</sup> Elektrochem. Zeitschr. 11, 77 (1904).

als in den Ferrisalzlösungen, weil das Ferrisalz zuerst zu Ferrosalz reduziert werden muß (vgl. die Schnellfällung weiter unten).

Die Elektrolyse der komplexen Eisenoxalate geht bei einem genügenden Überschusse von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung, vonstatten. Nur bei Anwesenheit von Nitraten scheiden sich zuweilen Flocken von Ferrihydroxyd aus. Nitrate müssen daher vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt werden. Den größten Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt man durch Erwärmen und neutralisiert den Rest mit Ammoniak. Das hierbei gebildete Ammoniumsulfat übt eine günstige Wirkung aus, insofern es die Leitfähigkeit des Elektrolyten vermehrt.

Wenn die Lösung freie Chlorwasserstoffsäure enthält, so ist es zweckmäßig, diese Säure durch Eindampfen im Wasserbade zu entfernen. Chloride üben keine nachteilige Wirkung aus.

### Ausführung der Eisenbestimmung aus Oxalatlösung.

Enthält die zu elektrolysierende Lösung nicht mehr als 1 g Eisen<sup>1)</sup>, so löst man 6 bis 8 g Ammoniumoxalat in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen in der Platinschale auf und fügt alsdann die Eisenlösung nach und nach unter Umrühren hinzu<sup>2)</sup>. Man verdünnt mit Wasser auf 100 bis 150 ccm und senkt die als Anode dienende Platinscheibe so weit in die Lösung ein, daß sie gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist. Für das Gelingen des Versuches spielt die Temperatur keine Rolle; man kann daher nach Belieben bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten oder aber die Lösung auf 60 bis 65° erwärmen. Für Lösungen von gewöhnlicher Temperatur ist die Stromdichte  $ND_{100} = 1$  bis 1,5 Amp., für warme Flüssigkeiten 0,5 bis 1 Amp. Die entsprechende Badspannung ist 4 bis 2 Volt.

<sup>1)</sup> Zu Übungsversuchen eignet sich das Mohrsche Salz  $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$ , da es leicht in reinem Zustande (mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes an Eisen) zu erhalten ist. Es empfiehlt sich jedoch, um beim Auflösen des Salzes eine Oxydation und somit Abscheidung von Ferrihydroxyd zu vermeiden, das Lösungswasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure anzusäuern.

<sup>2)</sup> Es ist nicht zweckmäßig, das Ammoniumoxalat zu einer Ferrolösung hinzuzufügen, weil sich hierbei schwer lösliches Ferrooxalat ausscheidet, welches erst durch längeres Erwärmen in lösliches Komplexsalz übergeführt wird. Ist nur Ferrisalz in Lösung, so ist es gleichgültig, in welcher Weise man die Lösungen mischt, da hierbei kein Niederschlag entsteht.

Kaliumoxalat ist aus dem Grunde nicht geeignet, weil das aus diesem Salze im Verlauf der Reduktion gebildete Kaliumcarbonat einen Niederschlag von basischem Eisencarbonat erzeugt.

Nachdem die Lösung vollständig entfärbt ist, versetzt man eine kleine Probe derselben mit überschüssiger Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat und erhitzt zu Oxydation des Ferroions zu Ferrisalz. Nach Hinzufügen von etwas Alkohol zwecks Beseitigung noch vorhandenen Chlors und nach erfolgtem Abkühlen versetzt man mit Rhodankalium in nicht zu geringer Menge<sup>1)</sup>. Tritt keine Rotfärbung mehr auf, so unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit sofort aus, spült mehrmals mit kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol aus und trocknet im Luftbade bei 70 bis 80°.

Das ausgeschiedene Eisen besitzt eine glänzende, stahlgraue Farbe, haftet sehr fest auf der polierten oder mattierten Schale und kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne daß Oxydation eintritt.

Zur Schnellfällung des Eisens eignen sich die in der Tabelle angegebenen Versuchsbedingungen.

#### Schnellfällung des Eisens aus der Oxalatlösung<sup>2)</sup>.

	Versuche ausgeführt von	
	A. Fischer, im hiesigen Laboratorium	Exner
Elektrodenform . . . . .	Schale u. rot. Scheibe	Schale u. rot. Spirale
Elektrolyt enthält . . . . .	7 bis 7,5 g Ammoniumoxalat und 1 ccm gesättigte Oxalsäure	
Volumen . . . . .	120 ccm	125 ccm
Metallmenge . . . . .	0,2 g als Mohrsches Salz	0,24 bis 0,5 g als Eisenalaun
Temperatur . . . . .	85°	heiß
Badspannung . . . . .	6 bis 7 Volt	7,4 bis 7,5 Volt
Stromstärke . . . . .	7 Amp.	7 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600	800
Dauer . . . . .	30 Min.	25 bis 35 Min.

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß Oxalate die Eisenrhodanidreaktion verhindern. Da jedoch der Gehalt der Lösung an Oxalat infolge der Einwirkung des Stromes erheblich vermindert ist, und ein großer Überschuß von Salzsäure die Reaktion selbst bei Gegenwart von Oxalaten hervortreten läßt, so kann die Endreaktion in der angegebenen Weise mit genügender Sicherheit angestellt werden. Der Nachweis von Spuren von Eisen erfordert Anwendung eines Überschusses von Rhodankalium.

<sup>2)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung and Trennung des Eisens in verschiedenen Lösungen:

Die Zahlen für die Dauer zeigen, daß das Eisen aus den Ferrilösungen fast in derselben Zeit abgeschieden wird wie aus Ferrolösungen, während die Elektroanalyse der Ferrilösungen bei ruhendem Elektrolyten längere Zeit in Anspruch nimmt als die der Ferrolösungen. Das Eisen scheidet sich kohlenstofffrei ab, wenn man, wie S. 166, 169 empfohlen, den Strom nicht unnötig lange einwirken läßt. A. Fischer empfiehlt, mit dem Zusatz der Oxalsäure zu beginnen, wenn die Analyse etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang im Gange ist, und alsdann alle 3 Minuten 0,2 ccm Oxalsäure zutropfen zu lassen.

Die Schnellfällung des Eisens mittels magnetischer Rührung s. S. 83.

## Zink.

Eine quantitative Abscheidung des Zinks kann sowohl aus alkalischer als aus saurer Lösung erzielt werden. Für beide Bestimmungsarten sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, von welchen hier nur die bewährtesten aufgeführt werden.

### Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung.

Beilstein und Jawein haben schon im Jahre 1879 Zink aus cyankalischer Lösung mit Erfolg niedergeschlagen. Diese Methode kommt heute weniger in Betracht, weil die Abscheidung aus cyankaliumfreier alkalischer Lösung einfacher und schneller ist<sup>1)</sup>. G. Vortmann<sup>2)</sup> stellte die alkalische Lösung her unter Zusatz von Alkalitartrat und erwähnt, daß gleich gut haftende Überzüge erhalten werden, gleichviel, ob wenig oder viel überschüssige Natronlauge angewandt wird. Nachdem R. Amberg<sup>3)</sup>, auf Grund von früheren Versuchen von Millot und v. Foregger, im hiesigen Laboratorium gefunden hatte, daß die elektroanalytische Fällung von Zink aus alkalischen Lösungen ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich ist,

---

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).

E. F. Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1255, 1527 (1905).

Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 308 (1907); Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1897 (1907).

<sup>1)</sup> Eine Abänderung der Cyankaliummethode behufs Bestimmung des Zinks neben Eisen s. bei der Trennung des Eisens von Zink.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 14, 536 (1903).

<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2489 (1903).

hat F. Spitzer<sup>1)</sup> die Methode noch insofern vereinfacht, als er zeigte, daß der von Amberg vorgeschriebene große Überschuß von Alkalihydroxyd nicht erforderlich ist. Amberg hatte empfohlen, auf 0,5 g Zink nicht weniger als 40 g Kaliumhydroxyd anzuwenden; Spitzer fand dagegen, daß stets genaue Resultate erhalten werden, wenn die zugesetzte Menge Alkali groß genug ist, um für die Dauer der Analyse eine klare Lösung zu erhalten, und daß hierzu auf 1 Molekül  $\text{ZnSO}_4$  wenigstens 10 Moleküle  $\text{NaOH}$  nötig sind.

Elwood, B. Spear und S. Strahan<sup>2)</sup> benutzen neuerdings zur Elektrolyse 12 g Kaliumhydroxyd und lassen die warme, elektrolysierte Flüssigkeit vor Unterbrechung der Elektrolyse abkühlen, um eine Oxydation des Zinks zu vermeiden. Als Kathode dient ein Nickeldrahtnetz.

Spitzers Vorschrift geht nun dahin, der Zinksulfatlösung<sup>3)</sup> so viel Natronlauge zuzusetzen, daß eine bleibend klare Lösung entsteht; ein genaues Abmessen der Lauge ist dabei nicht erforderlich, da schon Ambergs Versuche lehren, daß ein Überschuß an Lauge nicht schädlich ist. Die anzuwendende Lauge enthält zweckmäßig 160 g  $\text{NaOH}$  im Liter (4 molare Lösung). Die Zinkmenge kann 0,16 bis 0,32 g betragen. Als Kathode dient eine versilberte (s. weiter unten) Winklersche Drahtnetzelektrode, auf welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 0,8 Amp. in 2 Stunden etwa 0,3 g Zink quantitativ abgeschieden werden können. Eine geringere Stromstärke, bis 0,3 Amp., ist ebenfalls zulässig, wenn es auf möglichst schnelle Ausführung der Bestimmung nicht ankommt. Die Spannung beträgt etwa 4 Volt. Das Auswaschen kann nach Stromunterbrechung geschehen und dieselbe Kathode mit ihrem Zinküberzuge für mehrere Analysen benutzt werden. Das Trocknen der mit Alkohol gewaschenen Kathode geschieht bei 70 bis 80°.

In der Technik benutzt man der Billigkeit halber Elektroden aus amalgamiertem Messingdrahtnetz (S. 129).

Die Abscheidung des Zinks aus ammoniakalischer und aus alkalischer Tartratlösung s. bei der Trennung des Nickels von Zink S. 291, 292.

Die nachstehende Tabelle enthält verschiedene Versuchsbedingungen zur Schnellfällung des Zinks aus alkalischer Lösung.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 391 (1905).

<sup>2)</sup> Journ. of Ind. an Eng. Chem. 4, 889.

<sup>3)</sup> Als Salz zu einem Übungsversuche kann Zinkvitriol benutzt werden.

## Schnellfällung des Zinks aus alkalischer Lösung.

	Versuche ausgeführt von						
		A. Fischer und Boddaert im hiesigen Laboratorium			Exner	Ingham	
Elektrodenform . .	Schale und rot. Scheibe	Netzelektroden und Gitterrührer			Schale und rot. Spiralanode		
Elektrolyt enthält .	20 g KOH	so viel NaOH, als zur Bildung des Zinkats erforderlich ist			5—12 g NaOH	6 g NaOH	6 g NaOH
Volumen .	125 ccm	100 ccm	100 ccm	100 ccm	125 ccm		
Metallmenge	0,23 g als Sulfat	0,2 g als Sulfat	0,4 g als Sulfat	0,4 g als Sulfat	0,5 g	0,25 g	0,48 g
Temperatur	95°	kalt angesetzt; die Temperatur steigt bis auf 60°			heiß	heiß	heiß
Badspannung . .	3 Volt	4 Volt	3,9—4 V.	4,1 Volt	5—6 V.	8 Volt	6 Volt
Stromstärke	4 Amp.	2 Amp.	3 bzw. 5 A.	10—6 A.	5 Amp.	5 Amp.	5 Amp.
Tourenzahl	600—800	800—1000	800—1000	800—1000	600—800	230	230
Dauer . . .	15 Min.	30 Min.	20 bzw. 15 Min.	5 Min.	15 Min.	20 Min.	30 Min.

Wie die Tabelle zeigt, können die Alkalimengen, sowie alle anderen Bedingungen in weiten Grenzen abgeändert werden; die Resultate waren in allen Fällen gleich gut<sup>1)</sup>.

## Schnellfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung.

L. H. Ingham<sup>2)</sup> hat gefunden, daß die Fällung des Zinks in ammoniakalischer Lösung, welche bei der gewöhn-

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Zinks in verschiedenen Lösungen:

Medway, Amer. Journ. of Sci. [4] 18, 56 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 114 (1904).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1269 (1904).

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 945 (1904).

Perkin, Chem. News. 91, 283 (1906).

Price und Judge, ibid. 94, 18 (1906).

A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).

E. F. Smith und Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1255 (1905).

H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1280 (1904).

lichen Elektrolyse nur unter gewissen Bedingungen gelingt (s. S. 291), gute Resultate gibt, wenn mit bewegtem Elektrolyten gearbeitet wird. Ein Gehalt der Lösung an Chlorammonium wirkt nicht nur nicht schädlich, sondern günstig, weil dadurch die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht wird. Als Kathode dient die versilberte Platinschale und als Anode eine Platinspirale von etwa 50 mm Durchmesser, welche schwach gewölbt ist, damit sie sich der Oberfläche der bewegten Lösung anpaßt. Man erteilt ihr eine Geschwindigkeit von etwa 230 Touren pro Minute. Aus einer Lösung, welche etwa 0,24 g Zinksulfat enthält und welche mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,21), darauf mit 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,95) und mit 1 g Chlorammonium versetzt wurde, wird das Zink durch einen Strom von 5 Volt und 5 Amp. in 20 Minuten quantitativ abgeschieden. Es findet keine schädliche Einwirkung des Chlors auf die Anode statt. Diese Methode wurde zur Bestimmung des Zinks in reinen Blenden als zweckmäßig befunden (s. den speziellen Teil).

### Abscheidung des Zinks aus saurer Lösung.

Bevor die Bedeutung der Überspannung des Wasserstoffs an den verschiedenen Metallen erkannt war, hielt man die Abscheidung des Zinks, ebenso wie die des Cadmiums aus saurer Lösung für unmöglich (vgl. S. 124). Wenn es nun aber auch möglich ist, Zink aus ziemlich saurer Lösung an einer Zinkkathode abzuscheiden — und eine solche besteht ja in der Lösung, sobald eine geringe Schicht von Zink auf dem Platin gebildet ist —, so kommt die Abscheidung des Metalls doch zum Stillstand, sobald die Zinkkonzentration so viel abgenommen und die Konzentration der freien Säure so viel zugenommen hat, daß bei der herrschenden Stromdichte die zur Wasserstoffabscheidung erforderliche Arbeit geringer geworden ist, als die zur Abscheidung des Zinks erforderliche. Dieser Zeitpunkt kann hinausgeschoben und dadurch die quantitative Abscheidung des Zinks ermöglicht werden, wenn man dafür sorgt, daß die Konzentration der Wasserstoffionen möglichst klein bleibt, mit anderen Worten, wenn die freie Säure zu den schwachen gehört, wie Essigsäure, Weinsäure, Ameisensäure, und man die Konzentration ihrer Wasserstoffionen noch durch den Zusatz eines Salzes der schwachen Säure herabdrückt.

### Abscheidung des Zinks aus essigsaurer Lösung.

Die Abscheidung des Zinks in Lösungen, welche mit Natriumacetat und Essigsäure versetzt sind, wurde von Riche, Parodi und Mascazzini, sowie von Rüdorff empfohlen und neuerdings von F. Spitzer<sup>1)</sup> geprüft. Unter Anwendung von Drahtnetzelektroden erzielt man gute Niederschläge, wenn man auf 100 ccm der etwa 0,16 g Zink enthaltenden Lösung 5 g Natriumacetat zusetzt, mit 0,3 bis höchstens 0,5 ccm Eisessig ansäuert und eine Stromstärke von 0,5 Amp. anwendet. Die Analyse wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und dauert 2 bis 2 $\frac{1}{2}$  Std.

Zu hohe Stromdichte oder zu hoher Essigsäuregehalt begünstigt die ungleichmäßige Abscheidung des Niederschlages; es entstehen ästelige, krystallinische Auswüchse, die leicht abfallen. Um daher sicher zu sein, daß die Lösung nicht mehr als die nach der Vorschrift zugesetzte Menge freier Essigsäure enthält, neutralisiert man in der Zinklösung etwa vorhandene freie Mineralsäure vor dem Zusatz des Natriumacetates vorsichtig mit Natronlauge.

### Schnellfällung des Zinks aus essigsaurer Lösung.

Eine schnelle und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Zinks ist für die Technik von außerordentlicher Bedeutung. Wie sehr das Bestreben, eine solche Methode aufzufinden, die Arbeit der Chemiker in Anspruch genommen hat, geht aus der Monographie von H. Nissenson<sup>2)</sup> hervor. Dieser Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß die elektrolytischen Schnellmethoden zur Zinkbestimmung mit der Zeit die nötige Beachtung in der Praxis finden und die maßanalytischen Methoden verdrängen werden. Der Vorzug der Titrimethoden besteht ja hauptsächlich in der raschen Ausführbarkeit, weshalb diese Methoden gegenwärtig noch den ersten Rang in den Zinkhütten-Laboratorien einnehmen. Dagegen haben dieselben u. a. den Nachteil, daß die Endreaktion zu sehr von der subjektiven Beurteilung des Farbentons abhängig ist und eine Sicherheit hierin nur durch große Übung erlangt werden kann. Es sollen daher die Versuchsergebnisse, welche H. J. S. Sand in der S. 41 erwähnten Arbeit niedergelegt hat, hier ausführlich wiedergegeben werden.

Alle Elektrolyte enthielten eine geringe Menge freier Essigsäure, außerdem aber Alkalisulfate, weil diese in praktischen Fällen immer vorhanden sind. Die schwefelsaure Lösung wurde

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 404 (1905).

<sup>2)</sup> Die Bestimmungsmethoden des Zinks, Stuttgart, 1907.

Schnellfällung des Zinks aus essigsaurer Lösung nach Sand.

	1	2	3	4	5	6	7
Elektrolyt enthält	1,5 ccm $H_2SO_4$ 3,3 g NaOH 1,5 ccm Eis- essig	1,25 ccm $H_2SO_4$ 6,6 g NaOH 9 ccm Eisessig	3 ccm $H_2SO_4$ 5,5 g NaOH 1,25 ccm Eis- essig	1,25 ccm $H_2SO_4$ 10 ccm kz. $NH_3$ 8 ccm Eisessig	1,25 ccm $H_2SO_4$ 10 ccm kz. $NH_3$ 8 ccm Eisessig	1,25 ccm $H_2SO_4$ 3,5 ccm kz. $NH_3$ 1,5 ccm Eisessig	1,25 ccm $H_2SO_4$ 4,5 ccm kz. $NH_3$ 2,5 ccm Eisessig
Metallmenge angewandt	0,6175 g	0,4948 g	0,2529 g	0,4948 g	0,4943 g	0,4943 g	0,4943 g
Metallmenge gefunden	0,6168 g	0,4957 g	0,2540 g	0,4944 g 0,4957 g	0,4946 g 0,4953 g	0,4944 g	0,4938 g 0,4945 g
Badspannung	4—4,5 Volt	3,8—4 Volt	3,6—4,2 Volt	3,8—4,3 Volt	3,8—4,3 Volt	—	3,6—4,2 Volt
Hilfselektrode	—	1,45—1,7 Volt	1,45—1,5 Volt	1,5—1,55 Volt	—	—	—
Stromstärke	3 Amp.	3 Amp.	3—4 Amp.	3 Amp.	3 Amp.	3 Amp.	3—4 Amp.
Dauer . . . .	30 Min.	18 Min.	13 Min.	20 + 10 Min.	20 + 10 Min.	30 Min.	20 + 10 Min.

bei einigen Versuchen durch einen großen Überschuß von Ammoniak, bei anderen durch Natriumhydroxyd in eine alkalische umgewandelt, darauf aber jedesmal mit genügend Essigsäure versetzt, um eine schwach saure Lösung zu erhalten. Weil es sich herausgestellt hat, daß die letzten Spuren Zink bei einer Temperatur über  $30^{\circ}$  schwierig abzuschneiden sind, so muß das Elektrolysiergefäß in kaltes Wasser gestellt werden, um die Erhitzung der Lösung durch den Strom zu verhindern.

Alle Versuche wurden mit Sands Elektroden (S. 71) ausgeführt, wobei die Kathode verkupfert war. Bei den Versuchen 2, 3, 4 wurde die Hilfelektrode (S. 39) benutzt. Das Volum betrug in allen Fällen etwa 85 ccm, die Tourenzahl pro Minute 600 bis 800.

Die bei den Versuchen 4, 5 und 7 aufgeführten ersten Werte für gefundenes Zink wurden nach 20 Minuten erhalten, die zweiten Werte ergaben sich, nachdem die Analyse bis zum konstanten Gewicht der Kathode fortgesetzt worden war, was noch weitere zehn Minuten in Anspruch nahm. Die meisten Resultate sind ein wenig zu hoch.

**Schnellfällung des Zinks aus essigsaurer Lösung nach  
anderen Autoren.**

	Boddaert, A. Fischer im hiesigen Laborat.	Versuche ausgeführt von		
		Exner	Ingham	A. Fischer im hiesigen Laboratorium
Elektroden- form	Schale u. rot. Scheibe	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Spirale	Netzelektroden u. Gitterrührer
Elektrolyt enthält	3 g Natrium- acetat und 0,2 ccm Essig- säure (30 %)	1—3 g Natri- umacetat u. 0,2 ccm Essig- säure (30 %)	3 g Natrium- acetat u. 4 bis 6 ccm Essig- säure (30 %)	1 ccm kz. $H_2SO_4$ 3,5 ccm kz. $NH_3$ 1,5 ccm Eisessig 2,5 g Ammonium- acetat <sup>1)</sup>
Volumen . . .	125 ccm	125 ccm	125 ccm	100 ccm
Metallmenge	0,25—0,5 g als Sulfat	0,25—0,5 g als Sulfat	0,25—0,5 g als Sulfat	0,4 g als Sulfat
Temperatur .	$20^{\circ}$	heiß	heiß	$25-30^{\circ}$
Badspannung	6,5—8,7 Volt	10—8 Volt	12—17 Volt	4,1—4,2 Volt
Stromstärke .	4,0 Amp.	4,0 Amp.	4,0 Amp.	3,0 Amp.
Tourenzahl .	600—800	600—800	230—560	1200
Dauer . . . .	15 Min.	10—15 Min.	10—15 Min.	30 Min.

<sup>1)</sup> Statt dessen kann man 2,5 g  $(NH_4)_2 SO_4 + 3,5$  g Ammonium-aceta + 0,7 ccm Eisessig benutzen. Man elektrolysiert alsdann bei  $19-30^{\circ} C$  und 3—2,4 Amp. bei 4,4 Volt.

### Abscheidung des Zinks aus oxalsaurer oder weinsaurer Lösung<sup>1)</sup>.

Man löst das Zinksalz in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen, fügt etwa 4 g Ammoniumoxalat hinzu und bringt unter Erwärmen und nötigenfalls unter Hinzufügen von kleinen Mengen Wasser alles in Lösung<sup>2)</sup>. Die klare, etwa 120 ccm betragende Lösung wird in die innen mit Kupfer oder Silber überzogene Platinschale (s. weiter unten) übergeführt, auf 50 bis 60° erwärmt und zunächst, ohne Zusatz von Säure, 3 bis 5 Minuten lang mit einem Strome von 0,5 bis 1 Amp. bei 3,5 bis 4,8 Volt Spannung elektrolysiert.

Es ist nun durch die Versuche des Verfassers festgestellt worden, daß es zur Abscheidung des Zinks in dichter, glänzender Beschaffenheit nötig ist, die Flüssigkeit während der Elektrolyse sauer zu halten. Zum Ansäuern wendet man entweder eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Oxalsäure, oder besser eine Lösung von 3 Teilen Weinsäure in 50 Teilen Wasser an<sup>3)</sup>. Nach der angegebenen Zeit läßt man die Säure aus einer Bürette mit feiner Ausflußöffnung tropfenweise (etwa 10 Tropfen in der Minute) auf das die Schale bedeckende Uhrglas fallen, durch dessen Durchbohrung sie langsam in die Lösung gelangt.

Die Reduktion dauert etwa 2 Stunden. Hat man sich durch Erwärmen einer Probe der Flüssigkeit mit Kaliumferrocyanid überzeugt, daß alles Zink ausgefällt ist, so wird der Niederschlag ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol abgespült und bei 70 bis 80° im Luftbade getrocknet.

Benutzt man zur Abscheidung des Zinks die nicht mit Kupfer oder Silber überzogene Platinschale, so bleibt nach dem Auflösen des Metalls in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Regel ein dunkler Überzug von Platinschwarz

<sup>1)</sup> Classen und v. Reis, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1662 (1881); Classen, *ibid.* **27**, 2060 (1894). Die Reduktion des Zinks aus der Lösung von Kaliumzinkoxalat wird vielfach als von Reinhardt und Ihle herrührend bezeichnet. Diese Methode hatte ich indes bereits im Handwörterbuch von Fehling beschrieben, bevor die Arbeit der Genannten im „Journal für praktische Chemie“ erschienen war, was ich seinerzeit dem Herausgeber, Herrn Kolbe, gegenüber ausdrücklich konstatiert habe.

<sup>2)</sup> Fügt man das Ammoniumoxalat zu einer verdünnten Zinklösung, so bildet sich zunächst ein Niederschlag von Zinkoxalat, welcher in der verdünnten Lösung von Ammoniumoxalat nicht vollständig in lösliches komplexes Ammoniumzinkoxalat übergeführt wird.

<sup>3)</sup> Nicholson und S. Avery, Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 150 (1896) ziehen das Ansäuern mit Ameisensäure vor.

zurück, welcher sich nur entfernen läßt, indem man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt. Da die Schale hierdurch angegriffen wird, so empfiehlt es sich, die Innenseite derselben vor dem Trieren mit einer Schicht von Kupfer oder besser von Silber zu überziehen.

Einen dichten und hellen Kupferüberzug erhält man innerhalb weniger Minuten, wenn man eine gesättigte Kupfersulfatlösung mit einem Überschuß an Ammoniumoxalat versetzt, mit Oxalsäure ansäuert und durch die auf 70 bis 80° erwärmte Lösung einen Strom von 1 Amp. hindurchschickt. Es ist zu empfehlen, die Bildung des komplexen Oxalates in einem Becherglase vorzunehmen und die heiße, klare Flüssigkeit in die Platinschale überzuführen.

Zum Versilbern der Schale fällt man am besten das Silber aus der Lösung von Kaliumsilbercyanid (s. S. 141).

v. Miller und Kiliari haben die Oxalatomethode in folgender Weise abgeändert: Man löst in der verkupferten Platinschale 4 g Kaliumoxalat und 3 g Kaliumsulfat in Wasser und fügt hierzu (nicht umgekehrt) die sorgfältig mit Kalilauge neutralisierte, höchstens 0,3 g Zink enthaltende Lösung von Zinksulfat oder Zinknitrat (nicht Chlorid) und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,3$  Amp. Unter Benutzung einer Rührvorrichtung kann die Stromdichte bis 0,5 Amp. gesteigert werden. Die Abscheidung dauert 2 bis 3 Stunden.

Die Lösung darf keine Ammoniumsalze und Chloride enthalten; besonders letztere veranlassen eine schwammige Abscheidung des Zinks.

## Nickel.

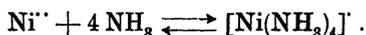
Für die elektrolytische Bestimmung des Nickels sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen, aber nur wenige als zuverlässig befunden worden.

### Abscheidung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung.

Diese Methode wurde zuerst von W. Gibbs (1864) vorgeschlagen und praktisch erprobt. H. Fresenius und Bergmann<sup>1)</sup> stellten die günstigsten Versuchsbedingungen fest, und seitdem gilt diese Methode als eine der besten für die gewichtsanalytische Bestimmung des Nickels überhaupt. Wichtig für eine gute Abscheidung des Metalls ist die Anwesenheit einer

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 320 (1880).

großen Menge von Ammoniak; für diese von der Praxis längst als notwendig erkannte Bedingung gibt nach Foerster<sup>1)</sup> die Dissoziationstheorie die Begründung. In der ammoniakalischen Lösung z. B. des Nickelsulfats ist das Metall als komplexes Nickelammoniumsulfat enthalten  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , und dieses Salz ist zunächst dissoziiert in  $\text{SO}_4^{--}$  und das komplexe Nickelammoniumkation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^+$ . Wie alle komplexen Ionen, ist auch dieses Kation zum Teil in seine Komponenten zerfallen, und es besteht in der Lösung das Gleichgewicht:



Da nun in der Ammoniaklösung Hydroxylionen enthalten sind, so ist die Bedingung für die Entstehung eines Niederschlages von Nickelhydroxyd gegeben, falls die Konzentration der  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen genügend groß wird. Dem kann aber entgegen gearbeitet werden, d. h. man kann die Konzentration der  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen, nach vorstehendem Schema, beliebig klein halten, wenn die Ammoniakmenge genügend groß gemacht wird. Unter dieser Bedingung werden die Nickelionen an der Kathode in metallischem Zustande abgeschieden, während bei ungenügender Ammoniakmenge ein dunkler oxydhaltiger Niederschlag entstehen kann.

Der Metallüberzug zeigt häufig Neigung, von der Kathode abzublättern. Diesem Übelstande wird leicht durch Anwendung von Drahtnetzkatoden vorgebeugt.

Liegt eine freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von Nickelsulfat vor, so neutralisiert man sie mit Ammoniak vom spez. Gew. 0,91, fügt dann 25 ccm desselben Ammoniaks<sup>2)</sup> auf einmal hinzu, wodurch eine klare Lösung entsteht, und verdünnt auf etwa 100 ccm. In der Flüssigkeit, welche am besten nicht viel mehr als 0,1 g Nickel enthält, löst man zur Erhöhung der Leitfähigkeit noch 4 bis 5 g Ammoniumsulfat auf und elektrolysiert unter Anwendung von Netzelektroden mit einem Strome von 0,7 bis 1,0 Amp. Die Fällung ist nach etwa 45 Minuten beendet. Bei Benutzung einer Platinschale als Kathode dauert die Abscheidung unter sonst gleichen Bedingungen und bei 1 Ampere Stromstärke etwa 3 Stunden, da die Diffusionsbedingungen hier ungünstiger sind als bei der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1884, 1889 (1906).

<sup>2)</sup> Das Ammoniak muß rein, insbesondere frei sein von Pyridin, es wird am besten durch Sättigen von Wasser mit reinem Ammoniakgas hergestellt. Bei Gegenwart von Pyridin wird das Metall dunkelfarbig und pulvrig abgeschieden.

Netzelektrode. Von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt man sich durch Versetzen einer Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium oder Kaliumsulfocarbonat. Tritt mit ersterem Reagens keine braune, mit letzterem keine rosarote Färbung auf, so hebt man nach Unterbrechung des Stromes die Kathode aus der Flüssigkeit heraus, wäscht und trocknet den Niederschlag in der mehrfach angegebenen Weise. Der Nickelniederschlag besitzt eine schön glänzende Farbe und ist kaum von Platin zu unterscheiden.

Die Abscheidung des Nickels in nitrathaltigen Lösungen hatte bis vor kurzem nur schlechte Resultate ergeben; es war daher Vorschrift, solche Lösungen auf Zusatz von Schwefelsäure abzdampfen und die Fällung in der Lösung des nur Sulfate enthaltenden Rückstandes vorzunehmen. A. Thiel<sup>1)</sup> hat indes gezeigt, daß die quantitative Fällung des Nickels in nitrathaltiger Lösung unter gewissen Versuchsbedingungen wohl möglich ist. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit in den Fällen, wo Kupfer von Nickel in salpetersaurer Lösung getrennt wird, weil alsdann die früher notwendige, zeitraubende Abdampfung mit Schwefelsäure fortfallen kann.

Der genannte Autor überzeugte sich zunächst davon, daß, wie schon A. Windelschmidt<sup>2)</sup> erkannt hatte, das Hindernis für die Nickelfällung weniger in der Anwesenheit von Nitrat als in der Anwesenheit von Nitrit besteht; die salpetrige Säure rührt entweder von der Auflösung der Legierung in Salpetersäure her, oder sie entsteht während der Elektrolyse. Nachdem gefunden worden war, daß einfaches Auskochen der sauren Lösung genügt, um sie von salpetriger Säure zu befreien, stellten sich andere Schwierigkeiten entgegen, die ihren Grund darin hatten, daß unter gewissen Umständen die Platinanode von der ammoniakalischen Lösung angegriffen wurde. In solchen Fällen wird das Gewicht des Nickels zu hoch gefunden. Es gelang Thiel, diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, daß er an Stelle der schraubenförmigen Platinanode (Fig. 25) einen geraden Draht von passiv gemachtem Eisen benutzte. Ein Eisendraht von  $1\frac{1}{2}$  mm Dicke wird mit Salzsäure gereinigt, durch kurzes Eintauchen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 passiviert und sofort mit Wasser und darauf mit Alkohol gewaschen. Die matt glänzende Oberfläche des Metalls erhält sich an der Luft

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 201 (1908).

<sup>2)</sup> Studien über die gewichtsanalytische, insbesondere elektrolytische Bestimmung des Nickels. Dissert., Münster 1907.

lange Zeit unverändert. Passivierte gerade Eisendrähte wurden zweckmäßiger befunden als schraubenförmig gewundene, weil das Ferrihydroxyd, mit welchem sich das Eisen während der Elektrolyse allmählich überzieht, von den gewundenen Drähten leichter abblättert als von den geraden, was Anlaß zur Verunreinigung des Nickelniederschlages geben kann.

Man verfährt in folgender Weise: Die salpetersaure Nickelösung wird zur Verjagung von salpetriger Säure gekocht und nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisiert. Dann wird noch so viel von diesem Reagens hinzugefügt, daß in 200 ccm Elektrolyt etwa 80 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) enthalten sind<sup>1)</sup>. Als Kathode dient der Zylinder aus Platindrahtnetz (Fig. 24, S. 59) und als Anode der oben beschriebene passivierte Eisendraht. Die Stromstärke beträgt  $ND_{100} = 5$  Amp., die Badspannung anfangs 14 Volt. Zufuhr äußerer Wärme ist überflüssig und wegen der starken Ammoniakverluste, die entstehen würden, unzweckmäßig; infolge der hohen Stromstärke erhitzt sich der Elektrolyt jedoch von selbst bis auf etwa  $70^{\circ}$ , und dabei sinkt die Badspannung bis auf etwa 10 Volt.

Man elektrolysiert, bis die Lösung völlig entfärbt ist und starke Gasentwicklung an der Kathode auftritt; dies erfolgt bei 0,1 bis 0,3 g Nickel nach 45 bis 50 Minuten. Danach hebt man die Kathode, ohne den Strom zu unterbrechen, unter Abspritzen heraus, behandelt sie, wie mehrfach angegeben, und bestimmt ihr Gewicht. Nachdem man die Anode durch eine frische ersetzt hat, wird die Kathode nochmals unter Strom eingesetzt und die Elektrolyse noch 5 Minuten lang fortgesetzt. Die Kathode wird wieder gewogen und nötigenfalls die beschriebene Operation noch einmal wiederholt. Thiel fand, daß merkwürdigerweise das Gewicht der Kathode bei der zweiten Wägung um einige Zehntelmilligramm abgenommen hatte, dann aber bei der dritten Wägung konstant war. Das letztere Gewicht ist als das richtige anzusehen.

Das gefällte Nickel ist weiß oder hellgrau und matt, und die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung.

Die vorhin beschriebene mehrfache Wägung der Kathode wird von Thiel empfohlen, weil die gewöhnlich benutzte Endreaktion, bestehend in der Prüfung der Lösung mit Schwefelammonium, in Gegenwart eines großen Überschusses von Ammoniak unzuverlässig ist.

---

<sup>1)</sup> Fehlt es an Ammoniak, so scheidet sich an der Anode leicht Nickeloxyd ab.

Schnellfällung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung<sup>1)</sup>.

	Versuche ausgeführt von			
	Gooch u. Medway	Exner	E. F. Smith	A. Fischer im hiesigen Laboratorium
Elektrodenform . . . . .	rot. Tiegelkathode	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Spirale	Schale u. rot. Scheibe
Elektrolyt ent- hält . . . . .	20 cem konz. $\text{NH}_3$ u. 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 20—25 cem konz. $\text{NH}_3$	1,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 20—25 cem $\text{NH}_3$ (0,94)	1,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 25 cem konz. $\text{NH}_3$
Volumen . . . . .	45 cem	125 cem	125 cem	125 cem
Metallmenge . . . . .	0,1—0,17 g als Nickel- ammoniumsulfat	0,25—0,5 g als Sulfat	0,25—0,5 g als Sulfat	0,18 g als Sulfat
Temperatur . . . . .	kalt angesetzt	heiß angesetzt	heiß angesetzt	75—80° <sup>2)</sup>
Badspannung . . . . .	8 Volt	12—10 Volt	5,5 Volt	10 Volt
Stromstärke $\text{M}_{100}$	5—13 Amp.	4—5 Amp.	4 Amp.	5 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600—800	600—800	600—800	800—1000
Dauer . . . . .	30—25 Min.	15—17 Min.	15—20 Min.	20 Min.

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Nickels und Kobalts in verschiedenen Lösungen:

Gooch und Medway, Amer. Journ. of Sci. [4] 15, 320 (1903).

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 945 (1904).

E. F. Smith, Journ. Amer. Soc. 26, 1595 (1904).

E. F. Smith und Kollock, ibid. 27, 1255 (1905).

A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 469 (1907).

<sup>2)</sup> Nach neueren Versuchen empfiehlt es sich, den Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat um  $\frac{1}{3}$  zu erhöhen und die Elektrolyse kalt anzusetzen, um das der Metallabscheidung günstige  $\text{NH}_3$  der Lösung zu erhalten. Die Endtemperatur erreicht unter diesen Bedingungen 60°. Die Dauer der Metallabscheidung ändert sich nicht.

Es dürfte sich zu dem gedachten Zweck als sehr empfindliche Reaktion auf Nickel die Fällung des schwarzen Nickelhydroxyds  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  durch Brom in alkalischer Flüssigkeit empfehlen. Diese Reaktion ist indes nur möglich in Abwesenheit von Ammoniumsalzen. Man verdampft daher einige Kubikzentimeter der zu prüfenden Lösung auf einem großen Porzellantiegeldeckel, verjagt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und löst den Rückstand, wenn nötig, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure. Diese Lösung versetzt man auf dem Tiegeldeckel mit Kalilauge in geringem Überschuß und läßt aus der Bromwasserflasche Bromdämpfe auf die Flüssigkeit fließen. Mengen von 0,00004 g Nickel geben sofort die schwarze Fällung; bei einer Menge von 0,000004 g Nickel erscheint der Niederschlag, wenn die Lösung sich infolge der Absorption der Bromdämpfe gelb zu färben beginnt.

Auch Chloridlösungen galten früher als ungeeignet zur Nickelbestimmung, bis F. Oettel<sup>1)</sup> zeigte, daß aus solchen Lösungen sehr gute Nickelniederschläge erhalten werden können. Als Leitsalz dient in diesem Falle Chlorammonium, von dem man etwa 10 g auf 1 g Nickel hinzufügt; eine größere Menge ist ohne Nachteil. Die Menge des freien Ammoniaks (spez. Gew. 0,92) muß wenigstens 10 Volumprozent der Lösung betragen, sonst kann sich sowohl schwarzes Nickeloxyd auf der Anode als auch oxydhaltiges Nickel auf der Kathode abscheiden. Mit einer Stromdichte  $\text{ND}_{100} = 0,4$  Amp. läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur in 7 bis 8 Stunden 1 g Ni abscheiden, wobei die Netzelektrode die besten Dienste leistet. Zur Erkennung der Vollständigkeit der Fällung prüft man die Lösung entweder mit Schwefelammonium oder mit Kaliumsulfocarbonat, oder man stellt die Reaktion mit Brom in der oben beschriebenen Weise an.

Verschiedene Autoren haben sich mit der Schnellfällung des Nickels befaßt; die Tabelle S. 183 enthält einige Versuchsbedingungen für die Schnellfällung aus ammoniakalischer Lösung.

Über Fällung mittels magnetischer Rührung s. S. 83.

### Abscheidung des Nickels aus Oxalatlösung.

Während sämtliche vorher erwähnten Metalle aus den Lösungen ihrer komplexen Oxalate frei von Kohlenstoff abgeschieden werden können, ist dies beim Nickel nicht der Fall. Foerster führt die Bildung einer Kohlenstoffverbindung auf

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1, 194 (1894),

Wanderung kolloidartiger Substanzen zur Kathode zurück und stützt diese Annahme durch die Möglichkeit der Umwandlung von Oxalsäure in Glykolsäure<sup>1)</sup> und der Entstehung von kolloidalen harzartigen Verbindungen. Die Untersuchungen von A. Mailhe<sup>2)</sup>, Henseling<sup>3)</sup> u. a. sprechen indes mehr für die Annahme eines rein chemischen Vorganges, bei welchem das ausgeschiedene Nickel möglicherweise als Katalysator wirkt. Die zur Aufklärung des Vorganges im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche<sup>4)</sup> ergaben, daß aus Ammoniumoxalatlösung gefälltes Nickel, vom Beginn der Fällung an, kohlenstoffhaltig wird und den Kohlenstoff, im Gegensatz zu Eisen, in Karbidform chemisch gebunden enthält. Die Bildung von Nickelkarbid ist mit der Metallreduktion eng verknüpft und kann durch kein bekanntes Mittel aufgehoben werden. Sie kommt nach G. Lambris dadurch zustande, daß der Oxalsäurerest unter katalytischer Wirkung des Nickels zu Azetylen reduziert wird. Aus letzterem entnimmt das Nickel in zweiter Reaktion den zur Karbidbildung nötigen Kohlenstoff. Auch hier wirkt das Nickel als Katalysator. So gelang es G. Lambris bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösung im Kathodengase Azetylen nachzuweisen und zu zeigen, daß sich das abgeschiedene Nickel in Salzsäure restlos unter Bildung von Kohlenwasserstoffen löst. Der in letzteren enthaltene Kohlenstoff wurde durch Verbrennung quantitativ ermittelt und stimmte mit dem Übergewichte des Nickels sehr genau überein, wenn man von demselben das Gewicht der vom Metall eingeschlossenen Ammoniumsalze abzieht, die zirka 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Übergewichtes ausmachen.

Dieses von G. Lambris gefundene Ergebnis widerlegt die von G. Windelschmidt<sup>5)</sup> aufgestellte Vermutung, daß der

---

<sup>1)</sup> Der Versuch, auf welchen Avery und Dales (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2237 (1899) ihre Behauptung stützen, die Oxalsäure werde durch Einwirkung des elektrischen Stromes zu Glykolsäure reduziert, bestand darin, eine Lösung von Oxalsäure 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde lang mit einem Strome von 10 Amp. und 10 Volt zu zersetzen; hierbei erhitzte sich die Flüssigkeit fast bis zum Siedepunkte. Es sind dies Bedingungen, welche bei der Elektroanalyse von komplexen Oxalaten nicht in Frage kommen.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 1083 (1907): Über die neue Hydrogenationsmethode mittels fein zerteilter Metalle.

<sup>3)</sup> Über Methanbildung bei niederen Temperaturen, Dissert., Karlsruhe 1906.

<sup>4)</sup> Vergleiche A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 361 (1907); A. Classen, *ibid.* **14**, 34 (1908); G. Lambris, *ibid.* **97** (1909) sowie Dissert. Lambris, Aachen 1909.

<sup>5)</sup> Diss. München 1907. Vgl. A. Thiel und G. Windelschmidt, Zt. anorg. Chem. **20** (1907), 1137.

Kohlenstoff in das Nickel durch eine Kolloidreaktion gelange, wie es bei Eisen unter den Bedingungen der Nachelektrolyse zutrifft.<sup>1)</sup> Auch in das Eisen konnte Lambris elektrolytisch Karbidkohlenstoff einführen, indem er Eisensalze unter Durchleiten von Azetylgas elektrolysierte, unter Bedingungen, die jedoch von denen der Elektrolyse stark abweichen.

Vergleicht man das Verhalten der für die Oxalatelektrolyse in Betracht kommenden Metalle, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung: Die Kupfer-, Zinn-, Zink- und Eisendoppeloxyalate liefern bei richtig geleiteter Elektrolyse kohlenstofffreie Metalle, da die Oxalsäure in diesen Metallen nicht zu Azetylen reduziert wird. Das Eisen nimmt bei der Nachelektrolyse Kohlenstoff auf, jedoch nicht als Karbid, das heißt nicht über Azetylen, da dieses nicht an einer Eisenkathode entsteht. An Nickel und Platinelektroden wird der Oxalsäurerest katalytisch zu Azetylen reduziert. Mit diesem Gase reagiert das elektrolytisch reduzierte Nickel unter Bildung von Nickelkarbid. Ob sich an Kobalt gleichfalls Azetylen bildet und dieses Metall sowie Platin mit dem Azetylen unter Karbidaufnahme reagiert, ist noch nicht festgestellt, aber wahrscheinlich.

Das Übergewicht des Nickels ist sehr abhängig von den jeweiligen Bedingungen für Badzusammensetzung und elektrische Größen, insbesondere aber von der Metallmenge und steigt zum Beispiel für 10 g Ammoniumoxalat von 2,8 auf 4 Gewichtsprozent, wenn man die Metallmenge von 0,34 g auf 0,04 g vermindert. Es empfiehlt sich daher nicht, die wirkliche Nickelmenge durch einen Korrektionsfaktor zu ermitteln. Aus praktischen Gründen ist diese Korrektur auch gar nicht erforderlich.

In den meisten Fällen handelt es sich nicht um die Bestimmung des Nickels in den Lösungen seiner reinen Salze, sondern durchweg um Trennung von anderen Metallen, von welchen das Nickel durch Reagentien nur schwierig getrennt werden kann. Eine solche Trennung, z. B. von Chrom, Aluminium, Mangan, ist aber auch auf elektrolytischem Wege nach der oben beschriebenen Ammoniakmethode nicht möglich, wohl dagegen nach der Oxalatmethode. Bei derartigen Analysen werden nun gewisse Metalle, wie Kupfer, mit dem Nickel zusammen abgeschieden, so daß man genötigt ist, den Niederschlag wieder zu lösen und von den Verunreinigungen zu trennen, wobei also auch der Kohlenstoff entfernt wird. In der reinen Nickellösung kann das Metall alsdann nach der Ammoniakmethode bestimmt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 167.

Zur Ausführung der Methode verfährt man ähnlich wie bei der Eisenbestimmung und löst in der etwa 25 ccm betragenden Lösung des Nickelsalzes (Sulfat oder Chlorid, nicht Nitrat) 4 bis 5 g Ammoniumoxalat unter Erwärmen auf, verdünnt auf 100 bis 120 ccm und unterwirft die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung der Einwirkung eines Stromes von  $ND_{100} = 1$  Amp.

Die Abscheidung von 0,3 g Nickel dauert etwa 3 Stunden. Bezüglich der Endreaktion und der weiteren Behandlung des Niederschlags gilt das S. 180 Gesagte.

Die folgende Tabelle enthält einige aus dem hiesigen Laboratorium stammende Angaben über

**Schnellfällung des Nickels aus Oxalatlösung.**

Versuche ausgeführt von A. Fischer u. Boddaert im hiesigen Laboratorium		
Elektrodenform . . . . .	Schale u. rotierende Scheibe	Schale u. rotierende Scheibe
Elektrolyt enthält . . . . .	15 g Ammoniumoxalat	80 ccm kalt gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat
Volumen . . . . .	125 ccm	125 ccm
Metallmenge . . . . .	0,2—0,33 g	0,2—0,33 g
Temperatur . . . . .	60—95°	22—60°
Badspannung . . . . .	6—5 Volt	7—6,2 Volt
Stromstärke . . . . .	7,5—8 Amp.	8 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600—800	600—800
Dauer . . . . .	50 Min.	40 Min.

**Bemerkungen zur Nickelfällung.**

K. Wagemann<sup>1)</sup> benutzt die ammoniakalische Chloridlösung zur elektrolytischen Bestimmung des Nickels in dem, nach Tschugaeff-Brunck gefällten Nickeldimethylglyoxim, da dieses Verfahren rascher durchführbar ist, als das Trocknen des Niederschlags auf dem Asbestfilter. Zu diesem Zweck zersetzt man den erwähnten Nickelniederschlag mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd, was innerhalb weniger Minuten möglich ist. Hierdurch wird das organische Radikal zu Essigsäure oxydiert. Man macht die Lösung mit Ammoniak alkalisch und fällt das Nickel unter Anwendung eines Doppelnetzes; man kann hierbei die Bedingungen der in der Tabelle S. 183 angegebenen

<sup>1)</sup> Ferrum, Neue Folge der Metallurgie 12, 126.

Schnellfällung befolgen. Diese Arbeitsweise ist bei Gegenwart von Mangan genauer als das direkte Verfahren, da das Nickel-dimethylglyoxim Mangan aufnimmt. Aus demselben Grunde empfiehlt S. Rothschild<sup>1)</sup> das gleiche elektrolytische Verfahren bei Gegenwart von Zink und Eisen, von welchem Nickel als Dimethylglyoximverbindung nicht scharf getrennt werden kann.

W. J. Marsh<sup>2)</sup> fällt das Nickel auf ein Kupfernetz, das ähnlich der Sandschen Versuchsordnung innerhalb eines konzentrisch dazu befestigten Platinnetzes rotiert. Die Bedingungen sind 0,2 g Metall, 15—20 ccm  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,96), 5 g Ammoniumsulfat, auf ein Gesamtvolumen von 200 ccm, 0,8 Amp., 3,5 Volt, gewöhnliche Temperatur. Die Abscheidung dauert 25 Minuten.  $\text{NO}_3$ - und  $\text{Cl}$ -Ion dürfen nicht zugegen sein, was angesichts der geringen Ammoniakkonzentration verständlich ist.

## Kobalt.

Die für die Bestimmung des Nickels angeführten Methoden lassen sich ohne jede Abänderung auch auf die Bestimmung des Kobalts anwenden. Doch ist die Fällung des Kobalts in ammoniakalischer Lösung weniger zuverlässig als diejenige des Nickels, da es mehr zur Schwammbildung und Abscheidung von Superoxyd neigt als das Nickel. Namentlich tritt dies unter den Bedingungen der Schnellfällung ein. Wie Versuche zeigen, die A. Fischer und P. Bruylants<sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium angestellt haben, gelingt die schnelle Abscheidung eines hellen und festhaftenden Kobaltes nur unter Kontrolle des Kathodenpotentials. Man benutzt entweder das Doppelnetz von A. Fischer in der bei Wismut beschriebenen Anordnung oder die mattierte Classensche Schale mit rotierender Scheibe. Um die Potentialmessung in letzterem Falle mit hinreichender Genauigkeit anzustellen, muß man die entsprechend gebogene Capillare der S. 39, Fig. 10 abgebildeten Hilfselektrode mit ihrer Spitze gegen die Platinschale fest andrücken, wodurch das zwischen der Capillaröffnung und Elektrode befindliche Spannungsgefälle so klein wie möglich gehalten wird. Diese Arbeitsweise hat sich auch für kathodische Oxydabscheidung bewährt wie für Uran und Molybdän<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Zeit. 41, 29.

<sup>2)</sup> Journ. of Phys. Chem. 18, 705. Chem. Zentralbl. 1915, I, 400.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. de Belg. 23, 383 (1909).

<sup>4)</sup> Vgl. A. Fischer, Ztschr. f. anorg. Chem. 81, 205 ff. (1909); siehe auch Abschnitt Uran S. 194, und Molybdän S. 162.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der besten Bedingungen für die

**Schnellfällung des Kobalts mit Kontrolle des Kathodenpotentials.**

	Versuche ausgeführt von A. Fischer und P. Bruylants im hiesigen Laboratorium	
Elektrodenform . . . .	Doppelnetz nach A. Fischer	Platinschale nach A. Classen
Elektrolyt enthält . .	2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 30 ccm $\text{NH}_3$ conc. (0,91)	2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 30 ccm $\text{NH}_3$ conc. (0,91)
Volumen . . . . .	90 ccm	120 ccm
Metallmenge . . . . .	0,14—0,44 g als Sulfat	0,14—0,173 g als Sulfat
Temperatur . . . . .	75—80° C	75—80° C
Badspannung . . . . .	2,3—2,2 Volt	2,4 Volt
Kathodenpotential, bezo- gen auf Mercurousulfat- 2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode .	1,35 Volt	1,35 Volt
Stromstärke . . . . .	2,0—0,25 Amp.	1,6—0,25 Amp.
Tourenzahl pro Min. .	800—1000	800
Dauer . . . . .	30—32 Min.	30 Min.

Das Metall ist hell und blank und absolut festhaftend; eine Oxydabscheidung tritt in keinem Stadium der Fällung auf. Es ist zu bemerken, daß die Stromstärke erst einige Minuten nach Beginnen der Elektrolyse ihren Maximalwert annimmt und beim ersten Anfang nur etwa die Hälfte dieses Wertes beträgt. Es mag dies an einer Veränderung des Elektrolyten liegen, oder mit der Überspannung der Wasserstoffentwicklung an Platin und Kobalt zusammenhängen.

Bei der Oxalatmethode ist die chemische Wirkung des Kobalts auf den Elektrolyten nicht so intensiv wie die des Nickels; das Metall ist aber in jedem Falle kohlenstoffhaltig, so daß die Methode nur zur Trennung des Kobalts von anderen Metallen anwendbar ist.

## Mangan.

Mangan läßt sich elektrolytisch behufs Bestimmung nur in Form von Mangansuperoxyd an der Anode abscheiden. Diese Bestimmung hat indes wenig Bedeutung, da in den meisten Fällen außer der Bestimmung auch eine Trennung des Mangans

von anderen Metallen erforderlich ist und eine solche Trennung nur in wenigen Fällen durchgeführt werden kann. Von den vorgeschlagenen Methoden kommen die von C. Engels<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete und die Methode von Scholl in Betracht.

Von reinen Mangansalzen eignen sich das Sulfat und das Nitrat, nicht aber das Chlorid. Man versetzt die Lösung, welche 0,2 bis 0,25 g Mangan enthält, mit 1,5 bis 2 g Chromalaun, 10 g Ammoniumacetat, verdünnt auf ca. 125 ccm und elektrolysiert die auf 80° erwärmte Lösung in einer mattierten Schale mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,6$  bis 1 Amp. und einer Badspannung von 2,8 bis 4 Volt, wobei die Schale als Anode dient. Die Abscheidung dauert etwa  $\frac{5}{4}$  Stunden; schon nach einer Stunde kann man sich durch Zugießen von Wasser von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen (vgl. S. 121).

Zur größeren Sicherheit erhitzt man eine Probe der Lösung mit (manganfreiem!) Bleisuperoxyd und Salpetersäure, wobei Spuren von Mangan sich durch die rote Färbung der Übermangansäure zu erkennen geben.

Nach Unterbrechung des Stromes wird die Flüssigkeit ausgegossen, der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen und durch Glühen der Schale über dem Gebläse in Manganoxyduloxyd  $Mn_3O_4$  umgewandelt. Die Umwandlung vollzieht sich schneller und gleichmäßiger, wenn man die Platinschale in einem elektrischen Schalenofen kurze Zeit auf 1000° erhitzt. Die vollständige Umwandlung gibt sich durch eine gleichmäßige, rotbraune Farbe des Überzuges zu erkennen. Es ist zweckmäßig, den Niederschlag nach dem Glühen noch einige Male mit heißem Wasser auszuwaschen, um ihn von etwa vorhandenen Einschlüssen zu befreien; hierauf erhitzt man die Schale nochmals eben bis zum Glühen und läßt sie im Exsikkator erkalten.

Bei dieser Art der Ausführung ist die Platinschale als Anode unentbehrlich, weil es nicht angehen würde, eine mit Superoxyd überzogene Drahtnetzelektrode in der offenen Flamme zum Glühen zu erhitzen; es könnte hierdurch sowohl die Zusammensetzung des Überzuges sich ändern, als auch Verlust durch Verstäubung eintreten. Nicht zu große Mengen Mangan-superoxydes lassen sich auch auf eine Netzanode niederschlagen und im elektrischen Schalenofen in  $Mn_3O_4$  überführen. Die dem Netz in dieser Beziehung gezogenen Grenzen sind noch nicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 413 (1895); 3, 286, 305 (1896).

bestimmt. Engels hat gefunden, daß die Platinschale nach jeder Operation um etwa 1 mg abnimmt, und daß dieser Verlust schon während der Elektrolyse, nicht beim Ablösen des Überzuges (mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd) eintritt. Es muß daher das Gewicht der Schale nicht vor der Analyse, sondern nach dem Ablösen des Oxyduloxys festgestellt und dieses der Berechnung zugrunde gelegt werden. J. Köster [Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 553 (1904)] empfiehlt die Benutzung von Platiniridiumscheiden, bei denen der Verlust nur etwa 0,2 mg beträgt.

Was die Zusammensetzung des gewöhnlich als Superoxyd bezeichneten elektrolytischen Niederschlages betrifft, so haben zahlreiche Untersuchungen ergeben, daß die Elektrolyse in keinem Falle reines Mangansuperoxyd liefert. Die schwarze Substanz enthält vielmehr, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedenen Prozentgehalt an Wasser, sowie auch an Sauerstoff und besteht aus einem Gemenge von Superoxyd und wasserhaltigen niederen Oxyden, aus welchem nur durch Glühen eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung erhalten werden kann.

Während es demnach auf die Abscheidung eines Niederschlages von konstanter Zusammensetzung nicht ankommt, ist die physikalische Beschaffenheit desselben von der größten Wichtigkeit: der Niederschlag muß so fest haften am Platin, daß er sich beim Waschen nicht ablöst, und er darf ferner nicht spröde sein, damit er beim Glühen nicht abspringt. Diese Eigenschaften erzielt Engels durch den Zusatz von Chromalaun zu dem aus Mangansalz und Ammoniumacetat bestehenden Elektrolyten. Die günstige Wirkung, welche der Chromalaun auf die Beschaffenheit des Manganniederschlages ausübt, erklärt Engels wie folgt:

Wenn man an den störenden Einfluß denkt, welchen der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff auf die Form der dort abgeschiedenen Metalle ausübt (vgl. S. 85), so liegt der Schluß nahe, daß der an der Anode frei werdende Sauerstoff in ähnlicher Weise lockernd auf die hier abgeschiedenen Superoxyde einwirken muß. Die günstige Wirkung des Chromoxydsalzes bestände demnach in einer Reduktion, indem der Sauerstoff, anstatt sich abzuschneiden, das Chromoxyd zu Chromsäure oxydiert; tatsächlich wird Chromat gebildet. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Tatsache, daß, wenn man die Fällung bei Abwesenheit von Chromalaun, mit einer unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers liegenden Spannung,

z. B. mit 1,5 Volt, ausführt, die Entwicklung von Sauerstoff somit unmöglich macht, ein Niederschlag erhalten wird, der beim Erhitzen in kleine Stücke zerspringt. Der mechanischen Wirkung des Sauerstoffs ist also nicht die Schuld für schlechtes Haften des Überzuges beizumessen. Es scheint vielmehr eine mäßige Sauerstoffabscheidung notwendig zu sein, um dem Niederschlage die poröse, pulverförmige Beschaffenheit zu erteilen, vermöge deren er so fest am Metall haftet, daß er das Waschen, ohne abzublättern, verträgt, und welche ihn außerdem befähigt, dem beim Erhitzen sich ausdehnenden Platin zu folgen, ohne abzuspringen. Hierbei kommt aber nach Engels eine chemische Wirkung des Sauerstoffs in Betracht. Der Autor ist zunächst der Ansicht, die brauchbare Beschaffenheit des Niederschlages beruhe darauf, daß sprödes, metallartiges Superoxyd mit pulverigem Oxyd zu einer Masse vereinigt ist, in welcher das spröde Superoxyd durch das pulverige Oxyd genügend gelockert ist, um beim Erhitzen nicht abzuspringen, während dem Oxyd durch das Superoxyd die Fähigkeit, genügend fest am Platin zu haften, verliehen wird.

Die Rolle des Sauerstoffs, welchem Engels auch eine reduzierende Wirkung zuschreibt (ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd reduzierend wirken kann), wäre nun die, einen Teil des bei starken Strömen sich in größerer Menge bildenden Superoxyds zu Oxyd zu reduzieren, während dem Chromalaun die Aufgabe zufallen soll, den überschüssigen Sauerstoff gewissermaßen auf das Chromoxyd abzulenken und durch Bildung von Chromat zu verhindern, daß der Sauerstoff eine schädliche mechanische Wirkung auf den Niederschlag ausübt. Ist anderseits die Stromstärke nicht genügend, um die zur Reduktion eines Teiles des Superoxyds nötige Menge Sauerstoff zu erzeugen, so wirkt das Chromoxyd reduzierend auf das Superoxyd ein, unterstützt also die Wirkung des Sauerstoffs. Der Chromalaun spielt somit die Rolle eines Regulators: bei zu starker Abscheidung von Sauerstoff bindet er einen Teil desselben, bei zu schwacher Abscheidung von Sauerstoff reduziert er einen Teil des Superoxyds. Diese Reduktion erfolgt, wie Versuche lehrten, in einer Ammoniumacetat, Chromalaun und Mangansuperoxyd enthaltenden Flüssigkeit erst bei einer Temperatur von 80°, woraus sich die Notwendigkeit, den Elektrolyten auf diese Temperatur zu erwärmen, ergibt.

Die von Engels gemachte Annahme, daß Sauerstoff reduzierend wirkt, ist streng nicht nötig, da die reduzierende Wirkung des Chromsalzes allein zur Erklärung genügt.

Köster hat im hiesigen Laboratorium die in der Tabelle S. 193 enthaltenen Angaben für die Schnellfällung des Mangansuperoxyds aufgestellt.

**Schnellfällung des Mangans aus Acetatlösung<sup>1)</sup>.**

	Versuch ausgeführt von. J. Köster im hiesigen Laboratorium
Elektrodenform . . . . .	Schale und rotierende Scheibe
Elektrolyt enthält . . . . .	10 g Ammoniumacetat 2—3 g Chromalaun 10 ccm Alkohol
Volumen . . . . .	110—130 ccm
Metallmenge . . . . .	0,8 g als Manganammoniumsulfat
Temperatur . . . . .	75—85°
Badspannung . . . . .	7 Volt
Stromstärke . . . . .	4—4,5 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600—700
Dauer . . . . .	20—25 Min.

**Abscheidung des Mangans aus ameisensaurer Lösung.**

G. P. Scholl<sup>2)</sup> fand bei der Untersuchung des Verhaltens der Mangansalze in Gegenwart von Formiat und freier Ameisensäure, daß die besten Resultate bei alleinigem Zusatz von Ameisensäure erhalten werden. Da aber Ameisensäure den Strom schlecht leitet, so muß zur Erreichung der erforderlichen Stromstärke eine ungewöhnlich hohe Badspannung angewandt werden. Diese läßt sich jedoch vermindern durch Anwendung einer Siebelektrode anstatt der Scheiben- oder Spiralelektrode. Die vom Autor benutzte Elektrode hat dieselbe Form wie die als Elektrolysiergefäß und als Anode dienende Platinschale, nur mit kleineren Dimensionen, war siebartig durchlöchert und besaß etwa 60 qcm Oberfläche (Fig. 22, S. 57). Man versetzt die Lösung, welche 0,1 bis 0,2 g Mangan (als Sulfat) enthalten kann, mit 5 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,09) und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,8$  bis

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Mangans:

Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903).

Köster, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 553 (1904).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1045 (1903).

1,0 Amp., was einer Badspannung gegen Ende der Analyse von etwa 7 Volt entspricht. Die Abscheidung des Mangansuperoxyds dauert 3 bis 5 Stunden. In gut haftendem Zustande können nach dieser Methode Manganmengen bis zu etwa 0,288 g  $Mn_3O_4$  niedergeschlagen werden, was bei der Acetatmethode (S. 193) nicht möglich ist. Auch will der Autor keine Abnahme des Gewichtes der Platinschale gefunden haben.

## Uran.

### Abscheidung des Urans aus saurer Lösung.

Uran wird aus der Lösung des Acetats, des Sulfats oder des Nitrats in Form von Oxyd auf der Kathode abgeschieden. Der Niederschlag ist anfangs gelb und besteht aus Uranylhydroxyd, nimmt aber im Verlauf der Elektrolyse eine dunkle Färbung an. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Fällung durch eine Endreaktion mittels Kaliumferrocyanid oder Schwefelammonium.

Man unterbricht den Strom, wäscht mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt wurde, danach mit heißem Wasser aus und führt das Oxyd durch Glühen in Uranuranioxyd,  $U_3O_8$ , über. Sollten sich beim Waschen Teile des Niederschlages von der Schale ablösen, so sammelt man sie auf einem Filter; dieses wird in die Schale gelegt und beim Glühen verascht.

L. Kollock und E. F. Smith<sup>1)</sup> geben zur Ausführung der Methode folgende Bedingungen an:

Die Lösung von 0,1 bis 0,23 g  $U_3O_8$  in der Form von Uranylacetat wird mit 0,2 ccm Essigsäure von 29% versetzt, auf 125 ccm verdünnt und auf 70° erwärmt.

Die Stromstärke kann verschieden sein, von  $ND_{100} = 0,28$  bis 0,065 Amp., wobei die Spannung zwischen 16,25 und 4,25 Volt liegt. Die Dauer der Abscheidung wird von diesen verschiedenen Stromverhältnissen nicht erheblich beeinflusst und beträgt 5 bis 6 Stunden.

Eine Uranylnitratlösung, deren Gehalt in 125 ccm 0,12 g  $U_3O_8$  entspricht, wird bei 75° mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,035$  Amp. und 2,25 bis 4,6 Volt in  $5\frac{1}{2}$  bis  $7\frac{3}{4}$  Stunden vollständig elektrolysiert.

Für Uranylsulfatlösungen, welche 0,13 bis 0,14 g  $U_3O_8$  in 125 ccm enthalten, sind die Bedingungen: 75°,  $ND_{100} = 0,019$  bis 0,038 Amp., 2 bis 2,25 Volt, die Dauer 5 bis 7 Stunden.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 607 (1907).

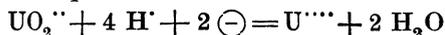
Da die Trennung des Urans von vielen Metallen auf gewöhnlichem Wege bekanntlich mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so leistet das vorhin beschriebene elektrolytische Verfahren hierbei gute Dienste.

### Schnellfällung des Urans aus saurer und alkalischer Lösung.

Die von L. Kollock und E. F. Smith angegebenen Bedingungen haben jedoch den Nachteil eines schlecht leitenden Elektrolyten, wodurch die Oxydabscheidung zu lange dauert. Wherry und E. F. Smith<sup>1)</sup> haben deswegen die Methode durch Zusatz von Leitsalzen und Anwendung der Flüssigkeitsbewegung verbessert. Als Leitsalz benutzten sie Ammoniumkarbonat für die Fällung in alkalischer und Natriumacetat für die in saurer Lösung. Durch gleichzeitige Anwendung großer Stromstärken gelang es ihnen, das Uranoxyd in einer halben Stunde abzuschcheiden.

Das sehr schwach leitende Uranoxydhydrat verträgt jedoch die von diesen Autoren benutzte hohe Stromstärke nicht und springt schon während der Elektrolyse von der Kathode ab, wozu die starke Wasserstoffentwicklung wesentlich beiträgt.

Durch diesen Umstand veranlaßt bestimmte A. Fischer<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium die Bedingungen für die schnelle Abscheidung des Uranoxydes aus essigsaurer und Ammoniumkarbonatlösung bei begrenztem Kathodenpotential, d. h. kleiner Stromstärke. Durch Oxydation des hierbei gebildeten Uranoxydhydroxyds mittels Kaliumpermanganat ließ sich feststellen, daß dasselbe ein Gemisch darstellt von 8 Molekülen  $\text{UO}_3$  auf 1 Molekül  $\text{UO}_2$ , gleichgültig, ob die Abscheidung in alkalischer oder essigsaurer Lösung stattfindet. Der Vorgang bei der Abscheidung besteht für die essigsaurer Lösung darin, daß das Uranylion partiell zum Uranoion reduziert und beim Erreichen des oben angegebenen Mischungsverhältnisses hydrolytisch als Urano-Uranhydrat gefällt wird. In alkalischer Lösung scheint das Uranoion durch Reduktion eines komplexen Uranylions gebildet zu werden. Die ammoniakalische Lösung ist besonders wichtig für die Trennung des Urans von Molybdän<sup>3)</sup>. Wie die Versuche zeigen, hängt das Gelingen der quantitativen Oxydabscheidung vom Vorhandensein einer optimalen Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ab, wie sie sich aus dem Reduktionsverhältnis ( $8 \text{UO}_2 : \text{UO}_3$ ) und dem Kathodenpotential mit Hilfe der Reduktionsgleichung:



<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 806 (1907).

<sup>2)</sup> Zschr. f. anorg. Chem. 81, 200 (1913). Diss. Rideal, Bonn 1913.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 272.

errechnen läßt. Nach van't Hoff<sup>1)</sup> wird nämlich das Kathodenpotential

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[UO_2^{++}][H^+]^4}{[U^{++++}]},$$

worin  $\varepsilon$  das elektrolytische Potential der Uranyl Uranoelektrode für normale Ionenkonzentration der beteiligten Stoffe darstellt und nach Tidelstad<sup>2)</sup> gleich  $0,404 \pm 0,012$  Volt beträgt. Aus den vorhandenen Konzentrationen an  $UO_2^{++}$  und  $U^{++++}$  läßt sich dann die zur Reduktion erforderliche Wasserstoffionenkonzentration errechnen. Der so gefundene Optimalwert beträgt  $1,30 \cdot 10^{-4}$  Wasserstoffionen und liegt zwischen den empirisch gefundenen Aciditätsgrößen  $10^{-2}$  für den Anfangswert und  $10^{-7}$  für das Ende der Reaktion. Für die alkalische Lösung versagt diese Rechnung, ein Beweis, daß der Reduktionsvorgang, wie schon oben bemerkt, anders verläuft.

#### Schnellfällung des Urans.

	Versuche, ausgeführt von Wherry und Smith		Versuch, ausgeführt von A. Fischer im hiesigen Laboratorium	
Elektrodenform	Schale und rotierende Spirale		Schale und rotierende Scheibe	
Elektrolyt enthält . . . .	0,2—0,3 cem Eisessig 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> g Na-acetat	1—2 g Ammoniumkarbonat	5 g NH <sub>4</sub> -acetat 0,2 cem Eisessig	1,5 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3 g Ammoniumacetat
Volumen . . . .	125 cem	125 cem	140 cem	140 cem
Metallmenge	0,15-0,25 g als Uranylsulfat	0,15-0,25 g als Uranylsulfat	0,13 g als Uranylacetat	0,13 g als Uranylacetat
Temperatur . . .	50—60° C	gewöhnl.	85° C	95° C
Badspannung . .	12—14 Volt	13—15 Volt		2,6—2,8 Volt
Kathodenpotential . .			0,75—1,00 V.	0,90—0,93 V.
Acidität der Lösung . . . .			10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-7</sup> n-H <sup>+</sup>	10 <sup>-11</sup> —10 <sup>-9</sup> n-H <sup>+</sup>
Stromstärke . . .	3—4 Amp.	5 Amp.	0,08—0,03 A.	0,14—0,09 A.
Tourenzahl . . .	300	300	300	300
Dauer . . . .	50—30 Min.	25—30 Min.	30 Min.	50 Min.

<sup>1)</sup> Vgl. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie 5. Aufl., S. 253 (1911).

<sup>2)</sup> Diss. Braunschweig 1910.

Die einzuhaltenden Aciditäten lassen sich während der Elektrolyse mittels Farbstoffindikator oder Wasserstoffelektrode einstellen, indem man nach deren Angabe verdünntes Ammoniak oder Essigsäure tropfenweise der Lösung zugibt. Vorstehende Tabelle enthält die Bedingungen für die Schnellfällung des Urans.

## Thallium.

Das Thallium, dessen physikalische Eigenschaften große Ähnlichkeit mit denen des Bleies haben, gleicht dem letzteren auch darin, daß es sich wohl als Metall durch den Strom abscheiden läßt, jedoch infolge der Leichtigkeit, mit welcher es sich an der Luft oxydiert, nicht genau gewogen werden kann. G. Neumann<sup>1)</sup> hat im hiesigen Laboratorium eine indirekte Bestimmung des Thalliums ausgearbeitet, welche darauf beruht, in der Ammoniumoxalatlösung das Thallium als Metall durch den Strom unter Luftabschluß zu fällen und das Volumen des Wasserstoffs zu messen, welches beim Auflösen des Metalls in Salzsäure entwickelt wird.

### Abscheidung des Thalliums als Oxyd.

Die Bedingungen, unter welchen sich Thallium als Oxyd  $Tl_2O_3$  quantitativ abscheiden läßt, sind von M. E. Heiberg<sup>2)</sup> ermittelt worden. Man löst 0,2 bis 1,0 g Thallosulfat (in welches sich die übrigen Thalloverbindungen, sowie die Thallverbindungen leicht umwandeln lassen) in einer mattierten Platinschale in 80 bis 100 ccm Wasser auf, versetzt mit 2 bis 6 ccm normaler Schwefelsäure, 5 bis 10 ccm Aceton und elektrolysiert unter Benutzung der Schale als Anode mit einer Spannung von 1,7 bis 2,3 Volt. Gegen Ende der Operation kann man die Spannung auf 2,5 Volt erhöhen, vorausgesetzt, daß keine starke Gasentwicklung an der Anode eintritt, weil sonst das Oxyd abfallen würde. Die Stromstärke beträgt in der schlecht leitenden Lösung 0,02 bis 0,05 Amp. Die Temperatur muß zwischen 50 und 55° betragen und das verdampfte Wasser ersetzt werden.

Jodkalium fällt aus sehr verdünnten Thalliumlösungen einen hellgelben Niederschlag von Thallojodid  $TlJ$ , welcher in überschüssigem Jodkalium äußerst wenig löslich ist. Wenn

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 21, 356 (1888).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 35, 347 (1903).

daher  $\frac{1}{2}$  ccm der Lösung in 5 ccm Jodkalium keine oder nur eine Spur von Opaleszenz zeigt, so ist die Abscheidung als beendet zu betrachten. Alsdann wird die Schale schnell entleert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgespült und im Trockenschrank bei 160 bis 165° etwa 20 Minuten lang getrocknet. Der braune Überzug besteht aus Thalliumsesequioxid  $Tl_2O_3$ .

Die Abscheidung von 0,5 g des Oxyds (entsprechend etwa 0,55 g Sulfat) erfordert 7 bis 10 Stunden.

Setzt man dem Elektrolyten behufs Erhöhung der Leitfähigkeit 1 bis 2 g Alkalisulfat zu, so muß das gefällte Oxyd sehr gut ausgewaschen werden, damit man nicht infolge von Einschlüssen zu hohe Resultate erhält.

Die vom Autor angegebene Säuremenge genügt, um die Ausscheidung von Hydroxyd zu verhindern. Sie ist indes nicht hinreichend, um die vorübergehende Abscheidung von Thalliummetall an der Kathode zu verhindern. Da sich das Metall jedoch bald wieder löst und seine Abscheidung auf die Fällung des Oxyds nicht nachteilig wirkt, so ist es besser, mit der angegebenen Säuremenge zu arbeiten, als durch Vermehrung des Säuregehaltes die Abscheidung von Metall zu vermeiden, weil unter diesen Umständen die Fällung des Oxyds unvollständig bleiben würde.

Man könnte die Abscheidung von Metall auch dadurch umgehen, daß man die Spannung unter dem Abscheidungs-potential des Thalliums hält, welcher bei 1,7 Volt schon überschritten ist; hierdurch würde aber die Stromstärke unpraktisch klein und die Analyse zu sehr verzögert werden.

Das Aceton übt eine noch nicht näher erklärte günstige Wirkung auf die physikalische Beschaffenheit des Metalloxydniederschlags aus; da die Substanz durch den Strom zersetzt wird, so muß von vornherein so viel davon zugesetzt werden, daß ein Überschuß bis zum Ende der Operation vorhanden bleibt. Der Autor hat gefunden, daß 10 ccm Aceton auch für eine 17 Stunden dauernde Elektrolyse noch genügend sind.

Die oben erwähnte, durch zu hohe Spannung hervorgerufene Gasentwicklung an der Anode würde auch bei zu hoher Temperatur auftreten; als die günstigste Temperatur hat sich eine zwischen 50 und 55° liegende erwiesen. Eine so hohe Temperatur verursacht bei der langen Dauer der Operation schon eine erhebliche Verdunstung von Wasser, so daß es leicht vorkommen kann, daß die abgeschiedene Oxydschicht an ihrem oberen Teile trocken wird. Wollte man dann erst das ver-

dunstete Wasser ersetzen, so würde sich das Oxyd in dünnen Häutchen vom Platin ablösen; man muß daher durch beständiges langsames Zutropfen von Wasser dem genannten Übelstande begegnen. Hält man die angegebenen Bedingungen ein, so erzielt man einen schön braunen, sehr fest haftenden Oxydüberzug. Beim Trocknen des Niederschlages ist darauf zu achten, daß er nicht mit den Verbrennungsgasen der unter dem Trockenschrank aufgestellten Gasflamme in Berührung kommt, weil in diesem Falle infolge der Aufnahme von Kohlendioxyd (oder Schwefelsäure) eine Gewichtszunahme stattfinden kann. Ein elektrisch geheizter Trockenschrank leistet hierbei die besten Dienste.

Das Thalliumoxyd löst sich, da es kein eigentliches Superoxyd ist, in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und kann daher mittels dieser Säure aus der Schale entfernt werden.

Ohne Zweifel wird die Abscheidung des Thalliumoxyds bei bewegtem Elektrolyten erheblich schneller erfolgen.

## Indium.

### Schnellfällung aus Ameisensäurer Lösung.

L. M. Dennis und W. C. Geer<sup>1)</sup> haben unter folgenden Bedingungen einen glänzenden metallischen Überzug von Indium auf Platin erhalten und die elektrolytische Abscheidung so genau gefunden, daß sie zur Bestimmung des Atomgewichts des Indiums dienen konnte.

Gelbes Indiumoxyd wird auf dem Wasserbade in 6fach normaler Schwefelsäure gelöst, wobei man einen Überschuß der Säure sorgfältig vermeidet. Zu der Lösung gibt man 25 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,2), sowie 5 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,908) und verdünnt auf 200 ccm. Die Menge des abzuscheidenden Metalls kann in weiten Grenzen schwanken (0,2 bis 1,5 g), ebenso die Stromdichte ( $ND_{100} = 9$  bis 12 Amp.). Ob zur Abscheidung des Indiums eine sich drehende Kathode oder eine ruhende Schale oder auch Platinblech benutzt wird, ist für das Resultat gleichgültig. Die Luft ist augenscheinlich ohne Einfluß auf den Metallüberzug. A. Thiel<sup>2)</sup> hatte gefunden, daß die Platinkathode nach der Entfernung des Indiums sich in ähnlicher Weise angegriffen zeigt wie durch einen elektrolytischen Zinkniederschlag. Dennis und Geer beobach-

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 961 (1904).

<sup>2)</sup> Ibid. S. 176.

teten die Bildung von Platinschwarz nur, wenn es bei der Elektrolyse von Indiumchlorid an Ameisensäure in der Lösung fehlte.

## Chrom.

Die Elektrolyse läßt sich zur Bestimmung des Chroms in zweierlei Weise anwenden: man kann erstens Chromoxydsalze durch den Strom in lösliches Chromat umwandeln, ist aber dann genötigt, die Chromsäure auf gewöhnlichem gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen; und zweitens kann man Chrom unter Anwendung einer Quecksilberkathode in Chromamalgam überführen. Beide Methoden haben eigentlich nur für Trennungen des Chroms von gewissen anderen Metallen Wert.

### Oxydation der Chromisalze zu Chromat.

Das Ammoniumchromioxalat wird durch Einwirkung des Stromes unter Bildung von Ammoniumchromat oxydiert. Das Nähere siehe bei den Trennungen.

Die Oxydation kann unter nachfolgenden Bedingungen beschleunigt werden:

#### Schnelloxydation der Chromisalze zu Chromat<sup>1)</sup>.

Versuch ausgeführt von . . . . .	A. Fischer im hiesigen Laboratorium
Elektrodenform . . . . .	Schale und rot. Scheibe
Elektrolyt enthält . . . . .	15 g Ammoniumoxalat
Volumen . . . . .	120 ccm
Metallmenge . . . . .	0,14 g als Chlorid oder Sulfat
Temperatur . . . . .	80°
Badspannung . . . . .	5 bis 7 Volt
Stromstärke . . . . .	5,8 bis 5,4 Amp.
Tourenzahl . . . . .	600
Dauer . . . . .	90 Minuten

### Abscheidung des Chroms als Chromamalgam.

R. E. Myers<sup>2)</sup> benutzt als Elektrolysiergefäß ein zuerst von E. F. Smith<sup>3)</sup> angegebenes Becherglas (s. Fig. 49) von

<sup>1)</sup> Allgemeine Literaturangaben bezüglich schnellelektrolytischer Bestimmung und Trennung des Chroms in verschiedenen Lösungen:

E. F. Smith u. Kollock, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1255 (1904).

A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1124 (1904).

<sup>3)</sup> Ibid. 25, 887 (1903).

etwa 8,5 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, in dessen Wand in der Nähe des Bodens oder in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist. Dieser Draht wird im Innern des Glases von Quecksilber bedeckt und wird außen unter den Boden des Glases gebogen, so daß, wenn man das Glas auf eine mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle verbundene Kupferblechscheibe stellt, das Quecksilber zur Kathode wird. Als Anode dient ein Streifen Platinblech oder ein spiralförmig gewundener Platindraht.

Man bringt etwa 70 g Quecksilber in das Gefäß und bestimmt das Gesamtgewicht von Glas und Quecksilber. Damit diese Wägung unter denselben Bedingungen erfolgt wie die Wägung am Schluß der Operation, muß man das Quecksilber in derselben Weise mit Wasser, Alkohol und Äther waschen, wie dies mit dem Amalgam geschieht. Zu diesem Ende schwenkt man das zu einem Drittel mit Wasser gefüllte und geeigert gehaltene Glas rund, so daß die ganze Oberfläche der Quecksilbermasse, sowie die ganze innere Wand des Gefäßes vom Wasser gespült werden. Danach wird das Wasser ausgegossen und dieselbe Operation mit Alkohol und zuletzt mit Äther wiederholt. Wenn der Äthergeruch verschwunden ist, reibt man das Gefäß äußerlich mit einem Tuche ab und stellt es vor der Wägung noch 15 Minuten lang in einen Exsikkator.

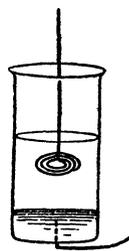


Fig. 49.

In das gewogene Gefäß bringt man die Lösung des Chromsulfats, enthaltend 0,1 bis 0,2 g Chrom, säuert mit 3 bis 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und elektrolysiert mit einer Anfangsspannung von 7 bis 7,5 Volt, entsprechend 0,3 bis 0,4 Amp. Infolge der Zunahme des Säuregehaltes der Lösung fällt die Spannung mit der Zeit bis auf 5,5 bis 6 Volt, während die Stromstärke auf 0,55 bis 0,7 Amp. steigt. Die Abscheidung dauert etwa 14 Stunden und wird daher zweckmäßig über Nacht vollzogen.

Die Endreaktion kann in der Weise angestellt werden, daß man eine Probe der Lösung mit Kalilauge alkalisch macht, Wasserstoffsperoxyd hinzufügt und mit Schwefelsäure ansäuert. Die geringsten Mengen Chrom würden sich durch die der Überchromsäure zukommende blaue Farbe zu erkennen geben.

Ist die Fällung vollständig, so wäscht man ohne Unterbrechung des Stromes mit Wasser aus, bis der Zeiger des Amperemeters fast auf Null zurückgegangen ist. Hierauf wird

die Waschung in der S. 201 angegebenen Weise zu Ende geführt, selbstredend dieses Mal unter mehrfach wiederholter Anwendung der einzelnen Waschflüssigkeiten.

Chromamalgam wird durch Wasser leicht unter Abscheidung von schwarzem pulverförmigem Chrom zersetzt; das Waschen muß daher so schnell wie möglich geschehen. Die Abscheidung von Chrom aus dem Amalgam erfolgt auch um so schneller, je mehr Metall im Quecksilber enthalten ist; aus diesem Grunde erscheint es zweckmäßig, nicht mehr als 0,2 g Chrom von etwa 70 g Quecksilber aufnehmen zu lassen und daher auch mit dieser Menge Quecksilber nur eine Operation auszuführen.

### Aluminium.

Unterwirft man das Aluminiumoxalat in der Lösung eines Überschusses von Ammoniumoxalat der Einwirkung des Stromes, so wird in dem Maße, wie das Ammoniumoxalat in Carbonat umgesetzt wird, das Aluminium in Form von Hydroxyd aus der Lösung ausgeschieden. Ist die Oxalsäure oxydiert, so kocht man, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtriert ab, wäscht mit Wasser und führt das Hydroxyd durch Glühen in  $Al_2O_3$  über<sup>1)</sup>.

Dieses Verhalten des Aluminiums wird nur zu Trennungen benutzt (s. diese).

### Barium, Strontium, Calcium.

Diese Metalle können aus ihren Lösungen elektrolytisch nur in Form von Amalgamen abgeschieden werden. Da die Amalgame der Leichtmetalle aber noch viel leichter durch Wasser zersetzt werden als die Amalgame der Schwermetalle (s. oben), so kann die Bestimmung nicht durch Wägung des erhaltenen Amalgams geschehen. A. Coehn und W. Kettembeil<sup>2)</sup> haben die Amalgammethode zur Trennung der drei Erdalkalimetalle voneinander anzuwenden versucht und gefunden, daß eine solche Trennung durchführbar ist, weil die Spannungen, bei welchen sich die einzelnen Amalgame bilden, weit genug voneinander liegen, um die vollständige Abscheidung des einen Metalls zu ermöglichen, bevor die des anderen beginnt. Sie fanden diese Spannungsdifferenzen zwischen Barium und Strontium zu 0,2 Volt,

<sup>1)</sup> Methode von A. Classen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. **38**, 198 (1903).

zwischen Strontium und Calcium zu 0,25 Volt und zwischen Barium und Calcium zu 0,45 Volt. Die Bestimmung des im Quecksilber abgeschiedenen Metalls geschah durch Titration des aus dem betreffenden Leichtmetall unter der Einwirkung des Wassers gebildeten Hydroxyds (vgl. das Nähere hierüber in dem Kapitel: Trennung der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Magnesium und Schwermetallen S. 213).

### Bestimmung der Halogene.

Die von G. Vortmann<sup>1)</sup> ausgearbeitete Methode beruht darauf, daß in der Lösung eines Haloidsalzes das Halogen durch den Strom in Freiheit gesetzt wird und in statu nascendi sich mit einer Silberanode zu Halogensilber verbindet. Die Gewichtszunahme der Anode ergibt sofort die ausgeschiedene Menge des Halogens. Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Abscheidung entweder durch eine der bekannten Reaktionen des betreffenden Halogens oder dadurch, daß man nach einiger Zeit die mit dem Halogensilber bedeckte Anode durch eine andere gewogene Silberanode ersetzt und deren Gewichtszunahme kontrolliert.

Nach Vortmann benutzt man zur Bestimmung des Jods folgenden Apparat. Als Anode dient eine uhrglasförmige Scheibe aus reinem Silber von 6 cm Durchmesser, welche von einem in ihrer Mitte befestigten starken Platindraht getragen wird. Die Kathode besteht aus einer Kupferscheibe von 5 cm Durchmesser, ebenfalls an einem Platindrahte befestigt und mit einem radialen Ausschnitt versehen, um dem Draht der Silberanode, die unterhalb der Kupferkathode angebracht wird, Raum zu geben. Es ist zweckmäßig, den Draht der Kupferkathode entweder mittels Kautschuk oder durch Einschmelzen in ein Glasrohr zu isolieren. Als Gefäß eignet sich eine Krystallisierschale von 100 bis 150 cm Inhalt, die während der Elektrolyse mit einem in zwei gleiche Teile gesprengten Uhrglase bedeckt ist.

Man löst eine Menge Jodid, welche 0,1 bis 0,05 g Jod enthält, in Wasser, versetzt mit 6 (oder 10) ccm einer zehnprozentigen Natronlauge und verdünnt auf 100 (oder 150) ccm. Die Silberanode wird in einer Entfernung von etwa 0,5 cm vom Boden der Schale befestigt und die Kupferkathode etwa 2 cm höher als die Silberanode. Die anzuwendende Spannung beträgt 1,94 bis 2 Volt und die Stromstärke 0,03 bis 0,07 Amp.;

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 15, 280 (1894); 16, 674 (1895).

der Elektrolyt wird nicht erwärmt. Sobald das gelbe Silberjodid stellenweise einen bräunlich violetten Ton annimmt, stellt man die Endreaktion an, indem man einige Tropfen der Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Kaliumnitrit versetzt und auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff umschüttelt.

Ist die Fällung beendet, so muß, namentlich wenn Sulfate, Nitrate, Acetate oder Tartrate in der Lösung enthalten sind, der Strom sofort unterbrochen werden, weil sonst Spuren von Silber an der Anode gelöst und zur Kathode geführt werden können. Das Jodsilber wird mit Wasser gewaschen und zunächst  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Luftbade bei 100 bis 110° getrocknet, muß dann aber, um es in den für die Wägung geeigneten Trockenzustand überzuführen, stärker erhitzt werden (vgl. übrigens S. 206). Zu diesem Zwecke hängt man die Anode in eine kleine halbkugelförmige Eisenschale etwa 0,5 cm vom Boden entfernt, bedeckt die Schale mit den beiden Hälften eines Uhrglases und erhitzt sie, bis das Jodsilber eine hochrote Farbe angenommen hat, oder bis es eben anfängt zu schmelzen. In der Regel zeigen sich auf der Jodsilberschicht schwarze Punkte von Silbersuperoxyd, welches sich während der Elektrolyse an den Stellen bildet, wo Gasbläschen die Bildung von Jodsilber verhindern. Ist dies der Fall, so erhitzt man nur so lange, bis die schwarzen Punkte weiß geworden sind. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Eine Silberanode von 6 cm Durchmesser kann mehr als 0,5 g Jod aufnehmen.

Wenn Jodmengen unter 0,02 g zu bestimmen sind, so versetzt man die Lösung des Jodids mit nur 3 ccm Natronlauge und 2 bis 3 g Seignettesalz. Letzterer Zusatz hat sich als notwendig erwiesen, um zu verhindern, daß sich die Flüssigkeit infolge von losgelöstem Jodsilber trübt.

Zur Regenerierung der Silberanode bringt man die mit Jodsilber bedeckte Scheibe als Kathode in eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte Platinschale und elektrolysiert mit einem Strome von 2 Volt Spannung, wodurch sich eine leicht abzureibende Schicht schwammigen Silbers auf der Scheibe bildet (vgl. S. 207).

### Trennung der Halogene durch Elektroanalyse.

Unter Benutzung der von Vortmann angewandten Silberanoden und ferner des Prinzips der elektrolytischen Trennung mittels Abstufung der elektromotorischen Kraft ist es H. Specke-

ter<sup>1)</sup> zuerst gelungen, Jod, Brom und Chlor durch den Strom voneinander zu trennen und die beiden ersteren auf der Silberanode zu bestimmen. Specketer hat zunächst die einzelnen Zersetzungswerte für Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium in normal-schwefelsaurer Lösung ermittelt und gefunden, daß, wenn man bei der Elektrolyse eines Gemisches der drei Haloidsalze die Spannung nicht über 0,13 Volt erhöht, das Jod mit genügender Genauigkeit auf der Silberanode abgeschieden werden kann, ohne daß sich Brom oder Chlor beimengt.

Zur Trennung des Broms von Chlor muß eine Spannung von 0,35 Volt angewandt werden; überschreitet man diese nicht, so scheidet sich das Brom auf der Silberanode frei von Chlor ab.

Die elektrolytische Bestimmung des Chlors auf diese Weise bietet Schwierigkeiten und besitzt auch keine Vorzüge vor der Bestimmung auf maßanalytischem Wege.

Die Hauptarbeitsbedingungen sind demnach: erstens ein bestimmter Säuregehalt des Elektrolyten, zweitens eine konstante Badspannung, und hierzu kommt drittens der Ausschluß von Sauerstoff; diese Bedingung, deren Begründung weiter unten folgt, wird durch Einleiten von Wasserstoff erreicht.

Apparate. Als Stromquelle kann eine Gölchersche Thermosäule dienen, welche durch einen Drahtwiderstand (Meßdraht) kurz geschlossen ist (vgl. S. 139). Bei Akkumulatorbetrieb schaltet man den Widerstand zwischen die gewöhnlich zur Entnahme des Stromes dienenden Klemmen *AB* (Fig. 50) und zweigt den Analysenstrom für den Elektrolyten *E* von zwei Punkten *A* und *b* ab, zwischen denen das angelegte Voltmeter *V* die gewünschte Spannung anzeigt. Ein empfindliches Amperemeter *Amp.* befindet sich im Analysenstrom.

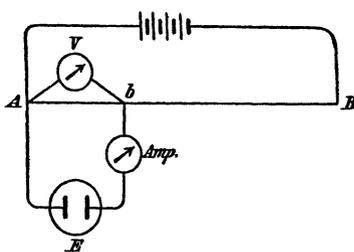


Fig. 50.

Als Elektrolyisiergefäß benutzt man einen engen Zylinder, welcher hoch genug ist, um beim Durchleiten des Wasserstoffs Verluste durch Verspritzen zu verhindern. Das mit einem Kippischen Wasserstoffentwickler verbundene, an der Spitze kapillarförmige Gaszuleitungsrohr wird von einem Korkstopfen

Als Elektrolyisiergefäß benutzt man einen engen Zylinder, welcher hoch genug ist, um beim Durchleiten des Wasserstoffs Verluste durch Verspritzen zu verhindern. Das mit einem Kippischen Wasserstoffentwickler verbundene, an der Spitze kapillarförmige Gaszuleitungsrohr wird von einem Korkstopfen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 273 (1899).

getragen, welcher den Zylinder nur lose verschließt, um dem Gase Abzug zu gestatten, und der außerdem als Kathode ein Platinblech und als Anode ein dünnes Silberdrahtnetz trägt. Es ist unerlässlich, chemisch reines Silber zu verwenden, weil Verunreinigungen, wie z. B. Kupfer, sich lösen und auf der Kathode abscheiden würden.

### **Ausführung der Trennung des Jods von Brom und Chlor.**

Man löst die Haloidsalze in 100 ccm normaler Schwefelsäure und elektrolysiert unter Durchleiten von Wasserstoff mit einer Spannung von 0,13 Volt so lange, bis an der Kathode sich keine Wasserstoffbläschen mehr abscheiden und das Amperemeter keinen Ausschlag mehr zeigt. In Ermanglung eines empfindlichen Amperemeters muß man eine Endreaktion auf Jod mittels Bromwasser und Stärke anstellen. Es ist selbstverständlich, daß man gegen Ende der Operation die durch den Gasstrom auf die Glaswand gespritzten Tropfen herunterspritzen muß.

Ist alles Jod ausgefällt, so unterbricht man den Strom, spritzt die Anode über dem Gefäße ab und trocknet eine halbe Stunde bei 120°.

War neben Jodid nur Bromid oder nur Chlorid vorhanden, so ist es einfacher, das Brom oder Jod maßanalytisch zu bestimmen.

Ist aber Bromid oder Chlorid zugegen, so scheidet man das Brom ebenfalls durch den Strom ab.

### **Ausführung der Trennung des Broms von Chlor.**

Das Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehend beschriebenen nur dadurch, daß man 0,35 Volt Spannung anwendet. Weil die Lösung aber durch Hinzufügen des Waschwassers in bezug auf Schwefelsäuregehalt verdünnter geworden ist, so muß man durch Zusatz von stärkerer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt die normale Säurekonzentration wiederherstellen. Da die Reaktion auf Spuren von Brom neben Chlor mittels Chlorwasser und Chloroform unzuverlässig ist, andere Reaktionen aber umständlich sind, so erkennt man das Ende der Abscheidung des Broms am einfachsten mittels eines in den Stromkreis eingeschalteten empfindlichen Galvanometers.

Nach Abscheidung des Jods oder Broms wird das in der Lösung zurückbleibende Chlorid stets durch Titration bestimmt,

weil es unmöglich ist, Chlor quantitativ auf dem Silber abzuscheiden, ohne daß Silber in Lösung geht. Die Löslichkeit des Silberchlorids ist nämlich schon groß genug, um zu bewirken, daß Silber zur Kathode wandert, so daß also ein Gewichtsverlust der Silberanode eintreten würde.

Anstatt die mit dem Silberhalid überzogene Silberanode nach dem S. 204 angegebenen Verfahren wieder gebrauchsfähig zu machen, kann man sie auch als Kathode in einer annähernd normalen Schwefelsäure elektrolytisch reduzieren; die Reduktion kann ferner einfach durch Zink und Salzsäure bewirkt werden.

Die Hauptpunkte, welche bei dem vorhin beschriebenen Verfahren zur elektrolytischen Trennung der Halogene beobachtet werden müssen, sind: 1. eine konstante Stromquelle behufs Einhaltung der erforderlichen Spannung, 2. annähernd normale Säurekonzentration, 3. Ausschluß des Sauerstoffs der Luft.

Die Notwendigkeit der ersten Bedingung leuchtet ein; denn die Trennung ist ja nur dadurch möglich, daß man, wenn es sich z. B. um die Trennung von Jod und Chlor handelt, eine elektromotorische Kraft anwendet, welche wohl hinreichend ist, um Jod auszuscheiden, aber nicht hoch genug ist, um Chlor abzuscheiden. Die Einhaltung der einmal mittels der S. 205 beschriebenen Vorrichtung eingestellten Spannung wäre aber unmöglich, wenn die Stromquelle im Verlaufe der Analyse nicht konstant bliebe.

Die zweite Bedingung: Anwendung von annähernd normaler Säurekonzentration, muß eingehalten werden, weil die angegebenen, durch den Versuch ermittelten Spannungen sich auf Elektrolyte beziehen, welche die Haloidsalze in normaler Schwefelsäure gelöst enthalten, und weil die Zersetzungsspannungen in Schwefelsäure von anderer Konzentration andere sind.

Von großer Wichtigkeit endlich ist der Ausschluß des atmosphärischen Sauerstoffs. Wenn man nämlich eine Silberanode, mit einer Platinkathode verbunden, in Schwefelsäure taucht, so wird, ohne jede Zufuhr einer elektromotorischen Kraft von außen, Wasserstoff entwickelt (unter Lösung von Silber), welcher durch seine Vereinigung mit dem in der Lösung vorhandenen Luftsauerstoff eine elektromotorische Kraft von 1,08 Volt erzeugt, also eine Spannung, welche mehr als hinreichend ist, um neben Jod auch Brom und Chlor abzuscheiden. Es ist daher unerlässlich, durch das erwähnte Gasleitungsrohr mit kapillarer Spitze einen Strom von Wasserstoff an die Anode zu leiten, um so die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs zu vermeiden.

### **Elektrolytische Bestimmung von Halogenen und anderen Anionen, nebst maßanalytischer Bestimmung der zugehörigen Kationen.**

Die im Vorhergehenden beschriebenen Bestimmungen von Halogenen beruhen auf der Bindung von Halogen an Silber, bei der Vortmannschen Methode in alkalischer, bei der Methode von Specketer in saurer Lösung. Keines der beiden Verfahren nimmt auf die Bestimmung der mit den Halogenen verbundenen Metalle Rücksicht. Durch gleichzeitige Anwendung der Vortmannschen Silberanode und der von E. F. Smith empfohlenen Quecksilberkathode (S. 201) ist es J. H. Hildebrand<sup>1)</sup> gelungen, die neutralen Lösungen der Alkalihalide in der Art durch den Strom zu zerlegen, daß das Halogen an Silber gebunden und das Metall mit Quecksilber zu einem Amalgam vereinigt wird; bei Zerlegung des Amalgams durch Wasser entsteht das Alkalihydroxyd, dessen Menge durch Titration mit Normalsäuren ermittelt wird.

Befindet sich bei der Ausführung einer solchen Elektrolyse die mit dem Halogen bedeckte Silberanode und das Alkali-amalgam in demselben Elektrolysiergefäße, so entsteht der Übelstand, daß aus dem Amalgam schon während der Operation durch Einwirkung des Wassers etwas Alkalihydroxyd gebildet wird, und daß, wenn der Strom nach vollständiger Zerlegung des Haloidsalzes auf das Alkalihydroxyd einwirkt, sich infolge der Zerlegung des Hydroxyds Silberoxyd an der Anode bildet, wodurch das Gewicht der Anode beständig vermehrt wird. Es würde demnach der Aufsicht bedürfen, um das Ende der Halogenenabscheidung zu erkennen.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, benutzt Hildebrand das bei der technischen Darstellung der kaustischen Soda angewandte Prinzip, welches darin besteht, die Elektrolyse des Alkalihalids und die Zersetzung des gebildeten Alkali-amalgams in getrennten Räumen des Gefäßes vorzunehmen. Das Elektrolysiergefäß (Fig. 51) besteht demgemäß aus einer 11 cm weiten und 5 cm tiefen Krystallisierschale, in welcher auf einem aus dünnem Glasstab gebogenen Dreieck ein 4,5 cm hoher Glasring ruht. Letzteren erhält man durch Absprengen des Bodens eines passenden Becherglases. Dieser Glasring wird durch drei zwischen die Innenwand der Schale und den Ring geklemmte Korkstopfen in fester Lage erhalten, damit er auf dem später einzugießenden Quecksilber nicht schwimmen kann. Gießt man

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 447 (1907).

nun so viel Quecksilber in die Schale, daß seine Oberfläche etwa 3 mm über dem unteren Rande des Glasringes steht, so hat man zwei für Flüssigkeiten vollständig getrennte Räume, einen inneren zylindrischen und einen äußeren ringförmigen Raum. Der innere Raum nimmt die Salzlösung und die in dieselbe eintauchende Silberanode auf. In das äußere Quecksilber taucht ein kurzes Ende Platindraht, welches in folgender Weise mit dem negativen Pole der Stromquelle verbunden ist: man schmelzt in das unten geschlossene Ende eines dünnen Glasrohres ein Stück Platindraht ein, so daß es nach außen und nach innen etwa 1 cm vorsteht, gießt etwas Quecksilber in das Rohr und

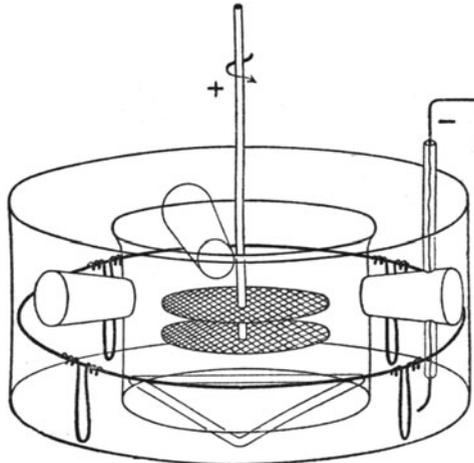


Fig. 51.

läßt in dieses einen mit der negativen Klemme der Stromzuleitung verbundenen Kupferdraht eintauchen. Das gesamte Quecksilber im äußeren Raume wird hierdurch zur Kathode.

Auf das Quecksilber im äußeren Gefäße wird Wasser geschichtet, dem man einige Kubikzentimeter einer gesättigten Kochsalzlösung zusetzt (den Grund dafür siehe weiter unten), und wenn nunmehr der Strom geschlossen wird, so nimmt die Silberanode das Halogen der im inneren Gefäße befindlichen Salzlösung auf, während das Alkalimetall mit dem Quecksilber im inneren Raume ein Amalgam bildet. Indem dieses Amalgam sich in der ganzen Quecksilbermasse auflöst, kommt es im äußeren Raume in Berührung mit Wasser und wird unter Bildung von Alkalihydroxyd zerlegt. Das Quecksilber im äußeren Raume wird also ärmer an Amalgam, das im inneren Raume neugebildete Amalgam diffundiert nach außen, und auf diese Weise wird erreicht, daß sich nach vollständiger Zerlegung des Haloidsalzes alles Hydroxyd über dem Quecksilber im Außenraume befindet, während das innere Gefäß nur reines Wasser über dem Quecksilber enthält.

Um nun aber die Zerlegung des Amalgams im Außenraume zu beschleunigen, hat man einen Nickeldraht derart um den Glasring gelegt, daß der Draht, auf vier angebogenen Füßen ruhend, sich etwa 1 cm über der Oberfläche des Quecksilbers befindet. Wenn so viel von dem kochsalzhaltigen Wasser im Außenraume auf das Quecksilber geschichtet wurde, daß der ganze Nickeldraht davon bedeckt ist, so bildet sich hier ein galvanisches Element, bestehend aus der Kette: Alkali amalgam — Kochsalzlösung — Nickel, durch dessen Wirkung das Amalgam so schnell zersetzt wird, daß im inneren Raume des Apparates keine Spur von Alkalihydroxyd entsteht, sondern, wie schon erwähnt, nach beendeter Elektrolyse nur reines Wasser übrig bleibt. Der Zusatz von Kochsalz hat also nur den Zweck, den Widerstand in dieser Kette zu vermindern.

Die von Hildebrand benutzte Anode besteht aus zwei Scheiben aus Platindrahtnetz, welches 300 Maschen pro Quadratcentimeter besitzt; die Scheiben haben 5 cm im Durchmesser, und die Drahtenden sind, um den Scheiben größere Festigkeit zu geben, an der Peripherie mittels des Gebläses zusammengeschmolzen. Die beiden Scheiben, die einzeln etwa 16 g wiegen und je 100 qcm Oberfläche besitzen, sind in einem gegenseitigen Abstände von 5 mm auf einem 1 mm dicken und 10 cm langen Platindraht befestigt, der in der Nähe des oberen Endes zu einer Schleife gebogen ist, an welcher die Anode am Wagebalken aufgehängt wird.

Das Überziehen der Anode mit Silber, von welchem man 3 bis 4 g auf die Scheiben niederschlagen kann, geschieht am besten in cyankalischer Lösung nach S. 141, jedoch mit einem Strom von 1 bis 2 Amp. und unter Rotation der Anode. Mit dieser Silbermenge kann eine größere Anzahl von Halogenbestimmungen ausgeführt werden, indem man nur nach jeder Bestimmung die Silberverbindung durch kurzes Eintauchen in Cyankaliumlösung auflöst.

Durch eine Kritik des Hildebrandschen Verfahrens der Halogenbestimmung durch Gooch und Read<sup>1)</sup> veranlaßt, haben J. Goldbaum und E. F. Smith<sup>2)</sup> dasselbe einer Nachprüfung unterzogen, und weisen darauf hin, daß es bei der Methode vor allem auf eine geeignete Beschaffenheit der Silberoberfläche ankommt. Man stellt die Anode zweckmäßig in der Weise her,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 287 (1909).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1468 (1910).

daß man das stark versilberte Platinnetz als Anode in einer Kaliumsilbercyanidlösung rotieren läßt, dann mit Salzsäure behandelt und auf dunkle Rotglut erhitzt, um das Silbercyanid zu zerstören. Man darf die Silberanode jedoch nicht stärker erhitzen oder gar die Silberschicht schmelzen, weil dadurch die Porosität der Oberfläche leidet und letztere für die Bestimmung ungeeignet wird.

### Ausführung der Bestimmungen.

Es ist aus verschiedenen Gründen vorteilhaft, die Anode in drehende Bewegung zu setzen: die Silberverbindungen haften besser, und die Bewegung der Flüssigkeit überträgt sich auch auf das Quecksilber, so daß das im inneren Raume gebildete Amalgam schneller in den Außenraum befördert wird. Weniger Einfluß hat das Rühren auf die Dauer der Analyse; denn in dem Maße, wie die Zersetzung fortschreitet, nähert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit im Innenraume immer mehr derjenigen des reinen Wassers, so daß der Widerstand wächst, die Stromstärke abnimmt und die letzten Mengen Salz daher längere Zeit zur Zerlegung erfordern.

Man bringt die Lösung von etwa 0,1 g Salz in den Innenraum, stellt die Anode derart ein, daß die untere Scheibe etwa 5 mm von der Oberfläche des Quecksilbers entfernt ist, und erteilt ihr eine Geschwindigkeit von 250 bis 300 Umdrehungen in der Minute. Wenn nötig, fügt man so viel Wasser hinzu, daß die obere Scheibe eben bedeckt ist. Je nach der Menge von Salz genügt es auch, nur die untere Scheibe mit der Lösung zu bedecken, wie es bei der Analyse der folgenden vier Salze geschah.

Für die Analyse von Chlorkalium und von Bromkalium wandten Hildebrand und später Goldbaum und Smith einen Strom von 2,5 Volt und 0,65 bis 0,85 Amp. an; die Operation wurde immer solange fortgesetzt, bis die Stromstärke auf 0,005 Amp. gesunken und die Spannung auf 5 Volt gestiegen war, was bei 0,1 g Bromkalium beispielsweise 30 Minuten in Anspruch nahm; das mit dem Chlorsilber gleichzeitig gebildete Silberoxyd wird durch viertelstündiges Erhitzen auf 300° zu Silber reduziert.

Kaliumferrocyanid wurde mit einer Spannung von anfangs 3 bis 4 Volt und einer Anfangstromstärke von 0,15 bis 0,2 Amp. elektrolysiert; Kaliumferricyanid mit 2 bis 4,5 Volt und 0,2 bis 0,4 Amp.

Für die Analyse von Natriumcarbonat empfiehlt es sich, beide Anodenscheiben mit der Lösung zu bedecken und außerdem eine etwas rauhe Silberoberfläche anzuwenden; eine solche erhält man, indem man beim Versilbern, was nach der obigen Angabe unter Rotation bewirkt wird, die Anode zuletzt einige Minuten lang im ruhenden Zustande der Wirkung des Stroms aussetzt. Die Analyse selbst wird zweckmäßig etwas langsamer ausgeführt, etwa mit einem Strome von anfangs 3,5 bis 4 Volt und 0,15 Amp. Die Entfernung des gebildeten Silbercarbonats wird am einfachsten, anstatt durch Auflösen in Cyankalium, durch schwaches Glühen der Anode erreicht. Die Operation dauert 60 bis 90 Minuten.

Bei der Analyse von normalem Natriumphosphat darf man, um einen fest haftenden Niederschlag von Silberphosphat zu erhalten, die Spannung nicht über 4 Volt steigen lassen. Die Stromstärke beträgt anfangs 0,3 bis 0,4 Amp.

Infolge der schlechten Leitfähigkeit des Salzes und der niedrigen Spannung nimmt die Analyse 75 bis 120 Minuten in Anspruch; die Dauer läßt sich jedoch auf etwa 60 Minuten vermindern, wenn man zur Fällung der letzten Spuren von Phosphorsäure eine frische Anode einsetzt.

Da, wie schon erwähnt, das innere Gefäß nach beendeter Zersetzung nur reines Wasser enthält, so ist ein nachträgliches Waschen der Anode mit Wasser kaum erforderlich; es genügt also ein Abspülen mit Alkohol und Äther.

Ist die Zerlegung des Salzes beendet, so führt man den ganzen Inhalt der Krystallisierschale in ein Becherglas über, wäscht die Schale nach und titriert das Alkalihydroxyd mit  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

Die Untersuchungen über die Bestimmung der Halogene mittels des Hildebrandschen Zersetzungsgefäßes haben Mc Cutcheon und Lukens zur Auffindung folgender Trennungsmethoden geführt<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Beschreibung der Methoden verständlicher wird im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden, sind diese Trennungen schon an dieser Stelle aufgeführt worden.

### **Trennung der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Magnesium und von Schwermetallen.**

Allgemein hat sich ergeben, daß bei der Zerlegung der Metallchloride im Hildebrandschen Apparate die Amalgame von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium in den Außenraum des Gefäßes übergehen und dort, nach der Zersetzung der Amalgame durch Wasser, die entstandenen Hydroxyde durch Titration bestimmt werden können, während die Amalgame von Magnesium, Cadmium, Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, Titan, Uran, Vanadium, Zirkonium, Thorium, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym im inneren Raume verbleiben und sich dort unter Abscheidung der unlöslichen Hydroxyde der Metalle zersetzen. Durch diese Einteilung ist der allgemeine Weg zur Trennung der Metalle der beiden Gruppen angedeutet. Jedoch weicht das Verhalten des Calciums wesentlich von dem der übrigen Glieder der ersten Gruppe ab, wenn Magnesium zugegen ist. In diesem Falle verhält sich nämlich Calciumamalgam genau so wie die Amalgame der zweiten Gruppe, d. h. das gesamte Calcium wird zusammen mit dem Magnesium als unlösliches Hydroxyd im inneren Gefäße abgeschieden.

Wenn nun auch einerseits dieses Verhalten die Trennung des Calciums von Magnesium unter den gewöhnlichen Bedingungen der Analyse unmöglich macht, so kann es doch anderseits benutzt werden, um die anderen Metalle, also Kalium, Natrium, Lithium und namentlich Strontium und Barium von Calcium zu trennen; man braucht zu diesem Zwecke nur Magnesiumchlorid, wenn es nicht schon vorhanden ist, hinzuzufügen.

Als Belege für die Brauchbarkeit dieser Methode sollen hier die von H. S. Lukens und E. F. Smith<sup>1)</sup> ausgeführten Bestimmungen und Trennungen angeführt werden.

Bariumchlorid wurde in Lösungen, welche etwa 0,228 g Ba enthielten, mit einem Strome von 3,5 bis 4 Volt und 0,3 Amp. in 40 bis 60 Minuten quantitativ zerlegt. Die Anode machte 300 Umdrehungen in der Minute und enthielt die gesamte Chlormenge in Form von Silberchlorid.

Über die Bestimmung des Metalls siehe weiter unten.

Strontiumbromid mit einem Gehalt von 0,0727 g Sr wurde unter den gleichen Bedingungen mit demselben Erfolge

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1455 (1907).

analysiert. Von der Brombestimmung war in diesem Falle abgesehen worden.

**Kalium oder Natrium von Calcium und Magnesium.** Lösungen, welche die Chloride von 0,022 g Ca, 0,0210 g Mg und, bei einer Analyse, von 0,0474 g Na, bei einer anderen Analyse, von 0,0582 g K enthielten, wurden mittels eines Stromes von 3,5 Volt und 0,25 Amp. in 50 Minuten zerlegt, und die eingewogenen Mengen von Natrium, bzw. Kalium mit großer Genauigkeit in Form von Hydroxyden im Außenraume wiedergefunden. Auf die Bestimmung des Halogens kommt es bei diesen Trennungen selbstredend nicht an.

**Barium oder Strontium von Calcium und Magnesium.** Die Lösung enthielt in einem Falle 0,0222 g Ca, 0,021 g Mg und 0,0455 g Ba als Chloride; in einem anderen Falle 0,091 g Ba, also die doppelte Menge; in einem dritten Falle 0,0563 g Sr in Form von Bromid, anstatt des Bariums. Die Strombedingungen waren 3,5 bis 4 Volt und 0,3 Amp. Um die letzten Spuren von Barium oder Strontium abzuschneiden, wird die Lösung der Salze mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert. Calcium und Magnesium scheiden sich im Innenraume als unlösliche Hydroxyde aus, während im Außenraume Barium, bzw. Strontium in Form von löslichen Hydroxyden erscheinen, welche titriert werden können (siehe weiter unten).

**Barium oder Strontium von Magnesium allein.** Die Lösungen enthielten, neben 0,0358 g Mg, einmal 0,0455 g Ba, das andere Mal 0,0221 g Sr. Die Bedingungen waren dieselben wie vorhin bei Anwesenheit von Calcium.

**Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Eisen.** Angewandt wurden wieder die Chloride in den unten angegebenen Mengen und Ströme von 3 bis 5 Volt und 0,3 Amp. Die Dauer betrug nicht über 50 Minuten. Das Eisen erscheint fast sofort in Form von Hydroxyd im inneren Raume:

Barium von Eisen: 0,0455 g Ba, 0,0276 g Fe.

Strontium von Eisen: 0,0565 g Sr, 0,0276 g Fe.

Kalium von Eisen: 0,0580 g K, 0,0276 g Fe.

Natrium von Eisen: 0,0474 g Na, 0,0276 g Fe.

**Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Aluminium.** Die Lösungen enthielten die Chloride, und die Bedingungen waren dieselben wie vorhin:

Barium von Aluminium: 0,0455 g Ba, 0,199 g Al.

Strontium von Aluminium: 0,0221 g Sr, 0,0199 g Al.

**Kalium von Aluminium:** 0,0580 g K, 0,0199 g Al.

**Natrium von Aluminium:** 0,0474 g Na, 0,0199 g Al.

In allen angeführten Fällen wurde nur das im Außenraume als Hydroxyd erscheinende Metall durch Titration bestimmt. Zur Bestimmung des Calciums, dessen Hydroxyd das am wenigsten lösliche unter den Hydroxyden der alkalischen Erden ist, und dessen Amalgam am schwersten zu zersetzen ist, verfährt man nach Th. P. McCutcheon<sup>1)</sup> in folgender Weise:

Man saugt Flüssigkeit und Niederschlag aus dem inneren Raume mittels Pipette oder Heber ab und wäscht die innere Glaswand, sowie die Quecksilberoberfläche vollkommen mit Wasser. Alsdann bringt man den ganzen Inhalt der Krystallierschale in ein weites Becherglas und rührt das Quecksilber mit einem Glasstabe, dessen Ende mit einem Stück Gummischlauch überzogen ist, gut durch, wodurch die vollständige Zersetzung des Calciumamalgams beschleunigt wird. Danach fügt man normale oder  $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure im Überschuß hinzu und titriert den Überschuß mit normalem oder  $\frac{n}{10}$ -Natriumcarbonat unter Zusatz von Methylorange zurück<sup>2)</sup>).

Derselbe Autor hat auch durch Anwendung höherer Spannung die Trennung des Calciums vom Magnesium erzielt.

Eine Lösung, welche 0,1 g  $MgCl_2$  und 0,0771 g  $CaCl_2$  enthielt, wurde durch einen Strom von 9 Volt und 0,3 Amp., der zuletzt auf 0,02 Amp. herabging, in 3 Stunden vollständig zerlegt, so daß das Calcium im äußeren Raume in der soeben angegebenen Weise bestimmt werden konnte. In das innere Gefäß wurde zur Erleichterung der Zersetzung von Zeit zu Zeit ein Tropfen Salzsäure gegeben.

McCutcheon hat noch folgende Trennungen ausgeführt;

**Natrium von Uran:** Angewandt 0,1 g Uranylchlorid, 0,1172 g NaCl; 3 Volt, 0,3 Amp.; Dauer 3 Stunden, wonach die Stromstärke auf 0,02 Amp. gesunken, die Spannung auf 5 Volt gestiegen war.

**Kalium von Uran:** Angewandt 0,1 g  $UO_2Cl_2$ , 0,1467 g KCl; Anfangsspannung 3 Volt, Endspannung 5 Volt; Anfangs- und Endstromstärke 0,5, bzw. 0,01 Amp.; Dauer 2 Stunden.

**Lithium von Uran:** Angewandt 0,1 g  $UO_2Cl_2$ , 0,0846 g

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1445 (1907).

<sup>2)</sup> Dasselbe Titrierverfahren empfiehlt sich auch bei der Bestimmung des Bariums und Strontiums.

LiCl; Spannung 5 Volt; Anfangs- und Endstromstärke 0,03, bzw. 0,02 Amp.; Dauer 2 Stunden.

Barium von Uran: Angewandt 0,1 g  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , 0,104 g  $\text{BaCl}_2$ ; Spannung 5 Volt; Anfangs- und Endstromstärke 0,15 bzw. 0,01 Amp.; Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (siehe vorhin); Dauer 1 Stunde.

Strontium von Uran: Angewandt 0,1 g  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , 0,1456 g  $\text{SrBr}_2$ ; Spannung 5 Volt; Stromstärke 0,4 bzw. 0,02 Amp.; Dauer 2 Stunden.

Unter ähnlichen Bedingungen wurden die Trennungen des Bariums von Thor, Cer, Lanthan und Neodym durchgeführt.

### Kalium, Ammonium (Stickstoff).

Zur Bestimmung von Kalium und Ammonium in ihren Salzen wird bekanntlich in der Art verfahren, daß man dieselben in Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid überführt und das Gewicht der bei  $110^\circ$  auf gewogenem Filter, oder im Goochtiigel getrockneten Niederschläge ermittelt. Die Wägung auf getrocknetem Filter ist aber im allgemeinen unsicher; es ist daher vorzuziehen, die Platinsalze in heißem Wasser zu lösen, das Platin elektrolytisch zu bestimmen und den Gehalt an Kalium, bzw. an Ammonium zu berechnen. Hierzu verfährt man, wie S. 158 angegeben wurde.

O. Schumm<sup>1)</sup> hat diese Methode zur indirekten Bestimmung des Kaliums im Blut mit Vorteil benutzt.

### Tellur.

Die Abscheidung des Tellurs bei ruhendem Elektrolyten hat G. Pellini<sup>2)</sup> unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Lösung von 0,1 bis 0,2 g Tellurdioxyd in 5 ccm konzentrierter Salzsäure wird mit 100 bis 120 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniumtartrat versetzt und auf 170 ccm verdünnt; die auf  $55$  bis  $60^\circ$  erwärmte Lösung wird mit einem Strome von 0,02, später von 0,014 Amp. und 1,85 bis 2,2 Volt elektrolysiert. Als Kathode dient eine mattierte Platinschale. Wenn eine Probe der Lösung beim Erhitzen mit etwas Salzsäure und Stannochlorid nur eine ganz geringe Bräunung zeigt, wäscht man, ohne den Strom zu

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 385 (1901).

<sup>2)</sup> Gazz. Chim. Ital. **34**, I, 128 (1904).

unterbrechen, mit sauerstofffreiem Wasser aus. Letzteres wird erhalten, indem man ausgekochtes Wasser im Kohlendioxidstrome erkalten läßt. Man spült mit Alkohol nach und trocknet das metallische Tellur 15 Minuten lang bei 90 bis 100°.

### Schnellfällung des Tellurs.

Größere Mengen (0,6 bis 1,2 g) von Tellur lassen sich nach demselben Autor in heftig bewegtem Elektrolyten niederschlagen. Geht man vom metallischen Tellur aus, so verdampft man die durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Lösung, löst die tellurige Säure in 10 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade und fügt 30 bis 40 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumhydrotartrat hinzu. Man verdünnt mit der selben Lösung auf 250 ccm und elektrolysiert die auf 60° erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,12$  bis 0,09 Amp. bei 1,8 bis 1,2 Volt Badspannung. Die vom Autor benutzte Kathode bestand aus einem im Inneren matten Platinzylinder. Die Rührergeschwindigkeit betrug 800 bis 900 Umdrehungen in der Minute. Auswaschen und Trocknen des Tellurs geschieht, wie vorhin angegeben.

### Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten.

Im Anschluß an die von Luckow gemachte Beobachtung, daß in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Alkalinitrats und unter Anwendung von Platinelektroden die Salpetersäure durch den Strom nicht in Ammoniak umgewandelt wird, daß jedoch vollständige Umwandlung erfolgt, wenn gleichzeitig Kupfersulfat sich in der Lösung befindet, hat G. Vortmann<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium die Bedingungen zur Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten ermittelt. Unter den erwähnten Bedingungen wird das Kupfer an der Kathode abgeschieden und die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert, so daß schließlich der gesamte Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat in der Lösung vorhanden ist, vorausgesetzt, daß ein genügender Überschuß an freier Schwefelsäure zugegen war. Man destilliert die Flüssigkeit unter Zusatz eines großen Überschusses von Natronlauge, fängt das Ammoniak in einer gemessenen Menge titrierter Schwefelsäure auf und findet durch Rücktitrierung der freien Schwefelsäure die durch Elektrolyse gebildete Menge

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 23, 2798 (1890).

Ammoniak und aus dieser durch Rechnung die Salpetersäuremenge.

Im Laufe der Zeit hat die Methode einige Abänderungen erfahren. K. Ulsch<sup>1)</sup> fand, daß die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak auch in der Weise erreicht wird, daß man als Kathode einen schraubenförmig gewundenen Kupferdraht benutzt, welcher vor jeder Analyse ausgeglüht und in Wasser abgekühlt wird. Der Zusatz von Kupfersulfat fällt hierbei fort. Versetzt man ferner, nach Ulsch, die Lösung des Nitrats mit einer gemessenen Menge titrierter Schwefelsäure, so kann man durch direktes Zurücktitrieren der noch freien Säure die Menge des gebildeten Ammoniaks ermitteln und somit die Destillation umgehen. Man hat hierbei zu berücksichtigen, daß nur die Hälfte der während der Elektrolyse neutralisierten Schwefelsäure an Ammoniak, die andere Hälfte an Kalium (s. weiter unten) gebunden wird. Außerdem wird vorausgesetzt, daß das Nitrat neutral war. Diese Vereinfachung wurde schon von Vortmann vorgeschlagen und später von L. H. Ingham<sup>2)</sup> wieder benutzt; dieser Autor hat auch die Bewegung des Elektrolyten eingeführt und dadurch eine weitere Verkürzung der Operation erzielt. Auch W. H. Easton<sup>3)</sup> hat sich mit Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen bei ruhendem Elektrolyten befaßt.

Bislang ist die Methode indes fast nur an reinem Kaliumnitrat erprobt worden; es wären daher noch Versuche nötig, um festzustellen, ob das Verfahren auch auf beliebige Produkte, wie sie beispielsweise im landwirtschaftlichen Laboratorium zur Untersuchung kommen, anwendbar ist. Vor allem wäre dabei der Einfluß zu untersuchen, welchen die Gegenwart der gewöhnlich in den Nitraten vorkommenden Verunreinigungen (Chloride u. a.) auf das Resultat ausübt. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit, welche der Methode noch anhaftet, und ihre beschränkte Anwendbarkeit sollen hier nur die von Easton als zweckmäßig gefundenen Arbeitsbedingungen angeführt werden.

Man löst 0,1 bis 0,5 g Kaliumnitrat und gleiche Gewichtsmengen Kupfervitriol in Wasser, fügt 30 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,062) hinzu, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert unter Anwendung einer Platinkathode mit einem Strome von

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 546 (1897).

<sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1251 (1904).

<sup>3)</sup> Ibid. **25**, 1042 (1903).

$ND_{100} = 1$  Amp. bei gewöhnlicher Temperatur. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden ist alles Kupfer in festhaftender Form abgeschieden und alle Salpetersäure in Ammoniumsulfat umgewandelt. Danach wird die Lösung abgegossen, nebst dem Waschwasser durch Verdampfen konzentriert und auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge destilliert. Schließlich wird der Überschuß der vorgelegten Schwefelsäure in bekannter Weise zurücktitriert<sup>1)</sup>.

R. Böttger<sup>2)</sup> hat die Brauchbarkeit der elektroanalytischen Bestimmung von Nitraten untersucht und gefunden, daß die von den obengenannten Autoren angegebene Methode nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen richtige Resultate ergibt. So führt z. B. die nicht zu vermeidende Bildung und der Zerfall von Hydroxylamin zu Stickstoffverlusten. Die hierdurch bedingte Unsicherheit steht der Einführung der Methode zweifellos sehr im Wege.

---

<sup>1)</sup> Bei der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Kjeldahlschen Methode haben G. Budde und C. Schou [Zeitschr. f. anal. Chem. **38**, 344 (1899)] versucht, die organische Substanz in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Hilfe des Stromes zu zersetzen ohne Anwendung der bei der gewöhnlichen Kjeldahlschen Methode üblichen Zusätze. Dieses Verfahren hat sich jedoch einer allgemeinen Anwendung nicht fähig gezeigt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 698 (1910).

# Trennungen der Metalle.

## Kupfer.

### Trennung des Kupfers von Silber.

In salpetersaurer Lösung. — Die Trennung beruht darauf, daß Silber bei einer gewissen niedrigen Spannung abgeschieden werden kann, bei welcher Kupfer noch nicht gefällt wird. Von der größten Wichtigkeit ist es jedoch, diese Spannung während der ganzen Dauer der Silberabscheidung innezuhalten. Die von Küster und v. Steinwehr angegebene Arbeitsweise wurde S. 131 ausführlich beschrieben.

Ist die das Kupfer enthaltende Lösung durch das Waschwasser zu sehr verdünnt worden, so konzentriert man sie durch Eindampfen und fällt alsdann das Kupfer in der salpetersauren Lösung nach S. 114.

In schwefelsaurer Lösung. Nach dem Prinzip der begrenzten Spannung läßt sich das Silber vom Kupfer auch in schwefelsaurer Lösung trennen. Um ein durchaus festhaftendes Metall zu erhalten, darf die Badspannung nach O. Brunck<sup>1)</sup> 1,37 Volt nicht übersteigen. Dieser Wert entspricht einem Edisonakkumulator oder angenähert einem ausgeruhten Leclanchéelement, weshalb Brunck vorschlägt, die Trennung der beiden Metalle mittels dieser Stromquellen ohne Vorschaltwiderstand durchzuführen. Bei einer Badtemperatur von 80 bis 90° erhält man, ohne eine Stromregulierung, einen völlig festhaftenden Niederschlag von metallischem Silber, unter Benutzung der Elektrodenanordnung nach Winkler.

Zur Ausführung des Versuches löst man die betreffende Silberlegierung, die bis 1 g Silber enthalten kann, in Salpetersäure, setzt etwas konzentrierte Schwefelsäure zu und dampft bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe ein. Man ver-

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1993 (1911).

dünnt auf 100 bis 150 ccm, erwärmt auf die angegebene Temperatur und schließt die Stromquelle kurz. In etwa einer Stunde ist das Silber quantitativ abgeschieden. Bei größeren Einwagen jedoch ist darauf zu achten, daß die Stromstärke 0,2 Amp./100 ccm nicht übersteigt. Unter Umständen muß alsdann der Strom durch einen Widerstand reguliert werden.

Die Methode erlaubt es, das Silber außer von Kupfer auch von Blei, Arsen, Antimon, Zink, Nickel und Kobalt zu trennen und diese Metalle in dem entsilberten Elektrolyten ohne größere Operationen abzuscheiden. Bei der Trennung des Silbers von Blei wird letzteres durch Schwefelsäure gefällt und das Silber in Gegenwart von Bleisulfat niedergeschlagen. Das Bleisulfat selbst wird alsdann filtriert und als solches gewogen. Das Trennungsverfahren ist an Reichblei kontrolliert. In der entsilberten Flüssigkeit läßt sich das Kupfer nach Förster gemäß S. 109 abscheiden.

Die beschriebene Trennung von Silber und Kupfer ist derart einfach, schnell und genau, daß Brunck sie als einen geeigneten Ersatz für die Gay-Lussacprobe bei den Untersuchungen von Münzlegierungen ansieht. Franz Fischer und E. Stecher<sup>1)</sup> trennen das Silber und Kupfer in gleicher Weise, jedoch mit schwacher Elektrolytbewegung, wodurch die Abscheidung des Silbers nur  $\frac{1}{4}$  Stunde beansprucht.

Auch von Arsen und Antimon läßt sich nach dem Brunck-schen Verfahren Silber trennen. Arsen kann sowohl in 3- wie 5 wertiger Form vorliegen, während Antimon einen geringen Zusatz von Weinsäure verlangt, um nicht mit auszufallen.

In cyankalischer Lösung. Nach E. F. Smith und L. K. Frankel<sup>2)</sup>. Enthält die Lösung 0,1 bis 0,2 g Silber und etwa 0,2 g Kupfer, so genügt ein Zusatz von 2 g reinen Cyankaliums; ist mehr Kupfer vorhanden, z. B. 0,5 g, so vermehrt man die Cyankaliummenge bis auf 4 g. Die auf etwa 125 ccm verdünnte und auf 65 bis 75° erhitzte Lösung wird mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,03$  bis 0,07 Amp. bei einer Badspannung von 1 bis 1,4 Volt elektrolysiert. Je nach der Menge von Silber kann die Fällung 4 bis 8 Stunden dauern. Die Abscheidung des Kupfers siehe weiter unten.

Die drei vorhin beschriebenen Trennungsmethoden beruhen auf zwei verschiedenen Grundlagen. Während nach den beiden ersten Methoden die Trennung dadurch erzielt wird, daß man das

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 809 (1912).

<sup>2)</sup> E. F. Smith, Electro-chemical Analysis. 4. Aufl. (1907).

Silber bei einer Spannung abscheidet, bei welcher das Kupfer in der salpetersauren resp. schwefelsauren Lösung nicht ausfällt, macht man bei der letzten Methode von dem Prinzip Gebrauch, beide Metalle in komplexe Cyanidionen überzuführen, aber so, daß das eine Ion einen festeren Komplex bildet als das andere. Wie nun bei den ersten Methoden die Spannung genau innegehalten werden muß, wenn das Kupfer in Lösung bleiben soll, so muß bei Ausführung der letzten Methode dafür gesorgt werden, daß das Cuprocyanidion seinen stark komplexen Charakter bis zur vollständigen Abscheidung des Silbers beibehält, daß, mit anderen Worten, die Dissoziation des Cuprocyanidions praktisch gleich Null bleibt. Im Grunde genommen, beruhen die drei Trennungsmethoden auf Anwendung verschiedener Spannungen; denn diese bildet, wie S. 84 erörtert wurde, das allgemeine Prinzip der elektroanalytischen Trennungen.

Für die Trennung in cyankalischer Lösung ergibt sich nach dem Gesagten, sowie nach S. 50 die Notwendigkeit eines starken Cyankaliumzusatzes, um das stark komplexe Cuprocyanidion zu bilden. Da nun aber das Cyankalium durch den Strom zersetzt wird, so hat man doppelten Grund, eine genügende Menge dieses Salzes hinzuzufügen. O. Brunck<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß es ausreicht, außer der zur Bildung der komplexen Salze notwendigen Menge Cyankalium noch 2 g auf je 100 ccm Flüssigkeit hinzuzusetzen. Unter diesen Umständen gelingt die Trennung selbst kleiner Silbermengen neben sehr viel Kupfer, weil man dabei Spannungen anwenden kann, welche weit oberhalb der Zersetzungsspannung des Kupfers in normaler Kupferionenlösung liegen. So hat Brunck unter folgenden Arbeitsbedingungen in 2 bis 3 Stunden sehr genaue Silberbestimmungen erzielt. Man neutralisiert die salpetersaure Lösung, welche 0,24 g Ag und 0,08 g Cu bis 0,05 g Ag und 0,43 g Cu enthalten kann, mit Kalilauge, fügt 3 bis 4 g reines Cyankalium und 0,5 g Kaliumhydroxyd hinzu, verdünnt auf etwa 100 ccm und elektrolysiert die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von Drahtnetzelektroden mit einem Strome von 2,5 bis 4 Volt. Die Stromdichte ist dabei  $ND_{100} = 0,45$  bis 0,25 Amp.

Wenn die Menge des Kupfers im Verhältnis zur Silbermenge groß ist, so empfiehlt es sich, nicht über 0,25 Amp. hinauszugehen oder einen entsprechend größeren Zusatz von Cyankalium anzuwenden, um die Dissoziation des Cuprocyanids

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1607 (1901).

zurückzudrängen. Der kleine Zusatz von Kaliumhydroxyd soll bei Anwendung stärkerer Ströme verhindern, daß sich an der Anode Paracyan ausscheidet; das frei werdende Cyan wird in Gegenwart von Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumisocyanat gebunden. Sollte infolge ungenügenden Zusatzes von Cyankalium oder Anwendung zu starker Ströme sich gegen Ende der Operation etwas Kupfer ausscheiden, so gibt sich dies an der rötlichen Färbung des Silberniederschlages zu erkennen. Man braucht dann den Strom nur auf einige Minuten zu unterbrechen, wobei das Kupfer sich im Cyankalium wieder löst, und danach auf Zusatz von etwas Cyankalium noch einige Zeit zu elektrolysieren, um in Lösung gegangene Spuren von Silber wieder auszufällen.

Nach beendeter Abscheidung des Silbers hebt man beide Elektroden, ohne den Strom zu unterbrechen, aus der Flüssigkeit heraus und taucht sie schnell in destilliertes Wasser, worauf man den Strom unterbrechen kann.

Die Fällung des Kupfers in der stark cyankalischen Lösung ist nicht zweckmäßig; besser ist es, die Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure zu verdampfen, bis alles Cyankalium zerstört ist, und nach Zusatz von Salpetersäure das Kupfer nach S. 114 abzuscheiden.

### Schnelltrennung des Kupfers von Silber.

In cyankalischer Lösung der beiden Metalle kann das Silber nach Julia Langneß<sup>1)</sup> unter nachstehenden Bedingungen in 15 bis 20 Minuten abgeschieden werden. Man versetzt die Lösung der Metalle, welche in 125 ccm etwa 0,12 g Silber und dieselbe Menge Kupfer enthalten kann, mit 2 g Cyankalium, erwärmt und elektrolysiert unter Anwendung der Platinschale und der etwa 600 Touren machenden Spiral- oder Siebanode (Fig. 15, 22) mit einem Strom von 0,4 bis 0,1 Amp. bei 2,5 Volt Spannung.

In der vom Silber befreiten Lösung zerstört man das Cyankalium, wie vorhin angegeben, und fällt das Kupfer nach S. 107 oder S. 114.

In siedender Acetatlösung hat Sand (S. 41) die Abscheidung des Silbers neben Kupfer bewirkt, sowohl unter Begrenzung des Kathodenpotentials auf 0,3 Volt (mittels der Hilfselektrode S. 37), als auch einfach durch Regulierung der Badspannung auf höchstens 1,25 Volt. Diese Spannung darf nach Abscheidung des Silbers auch nicht während der kurzen

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 471 (1907).

Zeit überschritten werden, in welcher man das Becherglas wegzieht und den Niederschlag auswäscht. Man muß vielmehr die Badspannung entsprechend regulieren.

Die Lösung, welche etwa 0,5 g Silber und 0,1 bis 0,25 g Kupfer enthielt, wurde mit 4 bis 5 ccm konzentrierter Salpetersäure (oder 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure) und 25 g Natriumacetat versetzt und mit einer Anfangsbadspannung von 1 Volt (entsprechend 2,8 Amp.) im siedend heißen Zustande 7 Minuten lang elektrolysiert, wonach die Spannung auf 1,2 Volt gestiegen, die Stromstärke auf 0,5 bis 0,8 Amp. gefallen und alles Silber abgeschieden war.

Beim Arbeiten mit der Hilfselektrode enthielt die Lösung etwa 0,27 g Silber, 0,59 g Kupfer, 4 ccm konzentrierte Salpetersäure und 25 g Natriumacetat. Das Kathodenpotential wurde auf 0,3 Volt gehalten: die Stromstärke betrug anfangs 2,7, zuletzt 0,4 Amp.

Die übrigbleibende Kupferlösung wird am besten durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure in die entsprechende Lösung umgewandelt und das Kupfer nach S. 109 oder S. 114 gefällt.

### Trennung des Kupfers von Cadmium.

Hierzu können drei Methoden mit Erfolg benutzt werden: die Abscheidung des Kupfers 1. in salpetersaurer, 2. in schwefelsaurer Lösung und 3. die Abscheidung des Cadmiums in cyanalischer Lösung.

#### 1. Abscheidung des Kupfers in salpetersaurer Lösung.

Nach E. F. Smith und Wallace<sup>1)</sup> säuert man die 100 ccm betragende Lösung der beiden Metalle mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) an, erwärmt auf 50<sup>0</sup> und fällt das Kupfer mit einem Strome von 2,5 Volt Spannung und  $ND_{100} = 0,1$  Amp. Die Abscheidung von 0,1 g Kupfer dauert unter diesen Umständen etwa 3 Stunden.

#### 2. Abscheidung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung.

Bei der im hiesigen Laboratorium durch Heidenreich vorgenommenen Prüfung der Angaben Freudenbergs, welche sich auf Trennung der beiden Metalle mittels Abstufung der Spannung beziehen, wurde gefunden, daß die Trennung am besten gelingt, wenn man dafür sorgt, daß die Spannung

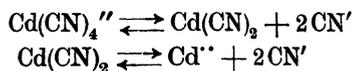
<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 870 (1897).

1,85 Volt nicht überschreitet. Man versetzt die Lösung der beiden Sulfate mit 15 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,09) und scheidet das Kupfer mit einem Strome von 1,7 bis 1,8 Volt Spannung und einer Stromdichte von  $ND_{100} = 0,07$  bis 0,05 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur ab. Da die vollständige Fällung des Kupfers durch einen so schwachen Strom längere Zeit beansprucht, so läßt man sie zweckmäßig über Nacht vor sich gehen (s. auch S. 226).

### 3. Abscheidung des Cadmiums in cyankalischer Lösung.

Die unter 1. und 2. beschriebenen Trennungsmethoden beruhen auf der Tatsache, daß der Zersetzungswert der Kupfersalze in den sauren Lösungen niedriger ist als der Zersetzungswert der Cadmiumsalze; das Kupfer scheidet sich deshalb vor dem Cadmium ab.

Die Abscheidung des Cadmiums vor dem Kupfer gründet sich auf die verschiedene Komplexität der beiden Cyanide. Durch Zusatz von Cyankalium werden zwar beide Metalle in komplexe Ionen übergeführt, allein das Cadmiumcyanidion  $Cd(CN)_4^{''}$  ist weniger komplex oder weniger beständig als das Cuprocyanidion  $Cu_2(CN)_8^{''''}$ , dieser Unterschied in der Beständigkeit ist so groß, daß in der cyankalischen Kupferlösung das Kupfer nicht einmal durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann, weil praktisch keine Kupferionen in der Lösung vorhanden sind. Die cyankalische Cadmiumlösung wird dagegen durch Schwefelwasserstoff gefällt, weil das Cadmiumcyanidion relativ stark in seine Komponenten dissoziiert ist, weil die Lösung also freie Cadmiumionen enthält:



Die Anwesenheit von Cadmiummetallionen ermöglicht daher auch die Abscheidung des Cadmiums durch den Strom, um so mehr, als in der cyankalischen Lösung das Abscheidungspotential des Metalls unter demjenigen des Wasserstoffs in der alkalischen, d. h. an H<sup>-</sup>ionen armen Cyankaliumlösung liegt.

Zur Ausführung der Trennung fällt man die, wenn nötig, mit Kalilauge neutralisierte Lösung der beiden Metalle mit Cyankalium, löst den Niederschlag der Cyanide in mehr Cyankalium auf, fügt noch einen Überschuß von 3 bis 4 g Cyankalium hinzu und verdünnt. Die Spannung soll 2,6 bis 2,7 Volt nicht übersteigen.

Die von Cadmium befreite Lösung wird behufs Fällung des Kupfers am besten in eine salpetersaure umgewandelt (vgl. S. 223).

### Schnelltrennung des Kupfers von Cadmium.

Nach D. S. Ashbrook<sup>1)</sup> läßt sich die Abscheidung von etwa 0,27 g Kupfer, frei von Cadmium, in 20 Minuten erreichen, wenn man die mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,43) angesäuerte Lösung der beiden Metalle unter Anwendung der Platinschale als Kathode und einer 300 bis 400 Umdrehungen in der Minute machenden Platinspirale als Anode mit einem Strome von  $ND_{100} = 3$  Amp. und 4 bis 5 Volt Spannung elektrolysiert.

P. Denso<sup>2)</sup> verfährt in folgender Weise. Aus der Lösung der Sulfate von etwa 0,13 g Kupfer und 0,1 g Cadmium, welche durch Zusatz von Schwefelsäure 2 n-sauer ist, wird zuerst das Kupfer mit einer Spannung von 2 Volt abgeschieden. Diese Maximalspannung wird dadurch erzielt, daß man die Elektroden direkt an die Pole eines einzigen Akkumulators anlegt. Als Kathode dient ein Drahtnetzzyylinder (Fig. 24), und als Anode benutzt Denso einen schraubenförmig gewundenen, platinieren (Fig. 25) Platindraht: diesen befestigt er an dem Klöppel einer elektrischen Klingel, welche der Anode eine schnelle Hin- und Herbewegung erteilt (die Glocke wird entfernt). Dieselbe Wirkung wird man ohne Zweifel durch die Bewegung des Elektrolyten mittels einer rotierenden Anode oder eines Rührers erzielen. Die Fällung des Kupfers dauert etwa 1 Stunde.

In der vom Kupfer befreiten Lösung, zu welcher die (wenn nötig, durch Verdampfen konzentrierten) Waschwasser hinzugefügt werden, scheidet man das Cadmium mit einem Strome von 2,6 Volt und 0,57 Amp. ohne Bewegung des Elektrolyten ab. Hierzu reicht natürlich ein einziger Akkumulator nicht mehr aus. Jede Fällung dauert etwa 1 Stunde.

### Trennung des Kupfers von Quecksilber.

Als Elektrolyt für diese Trennung kommt nur die cyanalische Lösung in Betracht. Man fügt zu der Lösung, welche etwa 0,12 g Quecksilber und ebensoviel Kupfer enthalten kann, 2 bis 3 g Cyankalium, verdünnt auf 125 ccm und elektrolysiert die auf ungefähr 65° erwärmte Lösung mit einem Strome von 2,5 Volt und 0,06 bis 0,08 Amp. Die Dauer der Analyse wird, wie E. F. Smith und Spencer gefunden haben, durch Er-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1285 (1904).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 469 (1903).

wärmen der Lösung auf etwa 65° bedeutend abgekürzt, so daß die genannte Menge Quecksilber in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 3 Stunden ausgefällt werden kann. Bezüglich des Erwärmens ist indes das S. 142 Gesagte zu berücksichtigen, wonach Verluste durch Verflüchtigung des Metalls vorkommen können.

### Schnelltrennung des Kupfers von Quecksilber.

H. J. S. Sand<sup>1)</sup> hat die Fällung des Quecksilbers in 6 Minuten in salpetersaurer Lösung der beiden Metalle unter Benutzung seiner drehenden Netzanode und der Hilfselektrode ausgeführt. Die angewandten Mengen waren ca. 0,58 g Hg und ca. 0,25 g Cu; die Stromstärke betrug anfangs 10 Amp. und fiel gegen Ende auf 0,2 Amp., während mittels der Hilfselektrode das Kathodenpotential auf 0,15 Volt gehalten wurde. Die Anode machte etwa 600 Umdrehungen in der Minute.

### Trennung des Kupfers von Blei.

Nach dem, was S. 120 über die Abscheidung des Bleies in Form von Superoxyd in salpetersaurer Lösung und S. 114 über die Abscheidung des Kupfers ebenfalls in salpetersaurer Lösung gesagt wurde, erscheint es im Prinzip möglich, beide Metalle gleichzeitig in einer salpetersauren Lösung zu fällen; das Blei als Superoxyd an der Anode und das Kupfer als Metall an der Kathode. Um zu verhindern, daß sich ein Teil des Bleies als Metall an der Kathode abscheidet, muß der Lösung eine große Menge Salpetersäure zugesetzt werden. Unter diesen Umständen wird aber die vollständige Abscheidung des Kupfers sehr verzögert. Man verzichtet daher am besten auf die gleichzeitige vollständige Abscheidung der beiden Metalle und führt die Bestimmung in zwei getrennten Operationen in folgender Weise aus.

Man verdünnt die mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) versetzte Lösung auf nur 75 ccm und elektrolysiert die auf etwa 60° erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von 1,1 bis 1,2 Amp. (entsprechend  $ND_{100} = 1,5$  bis 1,7 Amp.), indem man die mattierte Platinschale als Anode benutzt. Als Kathode dient eine durchlöcherete, mattierte Platinscheibe oder eine Drahtnetzelektrode von geeigneter Form, deren Gewicht vorher bestimmt wird. Nach etwa 1 Stunde ist die ganze oder die

<sup>1)</sup> Quelle s. S. 41.

größte Menge Blei (98 bis 99<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, wenn bis 0,5 g in Lösung war) als Superoxyd auf der Schale abgeschieden, während die als Kathode fungierende Scheibe nur wenig oder noch kein Kupfer aufweist. Man unterbricht nun den Strom und überträgt die Flüssigkeit in eine andere tarierte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser, welches der Kupferlösung hinzugefügt wird, und behandelt den Niederschlag weiter nach S. 121 ff.

Zur elektrolytischen Fällung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte tiefblaue Kupferlösung entsteht, und fügt alsdann etwa 5 ccm Salpetersäure hinzu. Zur Aufnahme des Kupfers macht man die Platinschale nunmehr zur Kathode und benutzt zur Aufnahme eines etwa noch vorhandenen Restes von Blei die vorhin erwähnte Scheibe oder Drahtnetzelektrode, gleichgültig, ob sich auf derselben schon Kupfer befindet oder nicht; denn im ersteren Falle würde sich das Kupfer bei der jetzigen Operation alsbald anodisch wieder auflösen. Nach völligem Erkalten der auf 120 bis 150 ccm verdünnten Lösung elektrolysiert man mit einem Strome von 1 bis 1,2 Amp., wodurch nach 3 bis 4 Stunden das Kupfer (bei etwa 0,25 g) und gleichzeitig der Rest von Blei abgeschieden werden.

Diese Methode gestattet eine schnelle und sichere quantitative Abscheidung beider Metalle, unabhängig von ihren Mengenverhältnissen.

Wenn in der Lösung der beiden Metalle Bleisulfat ausgeschieden ist, z. B. infolge der Oxydation schwefelhaltiger Erze, so nimmt dessen Auflösung in heißer Salpetersäure, je nach der dichten Beschaffenheit des Niederschlages, oft mehr Zeit in Anspruch als die Analyse selbst. Ich habe früher vorgeschlagen, die Flüssigkeit in diesem Falle zunächst mit Ammoniak in geringem Überschuß zu versetzen und einige Zeit zu erwärmen, wodurch das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd übergeführt wird. Diese Flüssigkeit gießt man nach und nach in die Platinschale, welche etwa 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält, und rührt beständig mit der Elektrode um. Das zurückgebildete Bleisulfat löst sich nun entweder sofort (es hängt dies von der Menge ab) oder zum größten Teil, so daß der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäß, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und alsdann mit Wasser gereinigt.

Nun hat aber H. J. S. Sand gefunden, daß es überflüssig ist, das Bleisulfat in Lösung zu bringen, und daß bei Gegenwart

des Bleisulfatniederschlags elektrolysiert werden kann, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt bewegt wird. Man verfährt in folgender Weise.

### Schnelltrennung des Kupfers von Blei.

Unter Benutzung seiner Netzelektroden, deren innere als Anode fungierte und 300 bis 600 Touren machte, erzielte Sand<sup>1)</sup> eine sehr genaue Trennung von etwa 0,14 g Blei und 0,25 g Kupfer in einer Lösung, in welcher sich ein Teil des Bleies in Form eines Bleisulfatniederschlags befand. Die Lösung wurde mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, erhitzt und 5 Minuten lang mit einem Strome von 2 Amp. elektrolysiert. Während dieser Zeit löste sich der Sulfatniederschlag, unter Abscheidung des Bleies als Superoxyd, allmählich auf. Danach wurde der Strom auf 10 Amp. verstärkt und dadurch alles Kupfer niedergeschlagen. Obschon das Bleisuperoxyd nicht sehr fest haftete, entstand doch kein Verlust durch Waschen.

Bemerkenswert ist, daß trotz des geringen Gehaltes der Lösung an Säure kein metallisches Blei abgeschieden wird, wenn nur die Menge Kupfer so groß ist, daß alles Blei an der Anode gefällt ist, lange bevor die Ausfällung des Kupfers beginnt (vergl. S. 123 und den Artikel Handelszink).

Ist das Verhältnis der Kupfermenge zur Bleimenge derart, daß das Blei vorwiegt, so reicht die von Sand angegebene Menge Salpetersäure nicht aus, um die Ausscheidung von metallischem Blei zu verhindern. In solchen Fällen muß mehr Salpetersäure hinzugefügt werden.

A. Fischer hat im hiesigen Laboratorium 0,15 g Blei von 0,27 g Kupfer in 15 bis 20 Minuten unter folgenden Bedingungen getrennt. Die Lösung in der als Anode dienenden Platinschale betrug 120 ccm und enthielt 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3. Die Temperatur war 95°, die Stromstärke 6 bis 7 Amp., die Spannung 3,8 bis 3,9 Volt, und die Scheibenkathode machte 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute.

Zur Schnellbestimmung des Kupfers wurde die größte Menge der Salpetersäure mit Ammoniak neutralisiert und die Fällung nach S. 117 vorgenommen.

### Trennung des Kupfers von Arsen.

Elektrolysiert man eine arsenhaltige Kupferlösung nach den gewöhnlichen Methoden, so beobachtet man gegen Ende

<sup>1)</sup> Vgl. S. 41, 71.

der Fällung das Auftreten von schwarzen Flecken auf dem hellroten Kupferniederschlag; ist die Arsenmenge bedeutend, so bedeckt sich der ganze Kupferniederschlag mit einem schwarzen Hauche. Da fast sämtliche Kupfererze, Kupferlegierungen und Rohkupfer arsenhaltig sind, so ist die elektrolytische Fällung des Kupfers in arsenhaltiger Lösung von der größten Bedeutung. Von den verschiedenen Methoden, die vorgeschlagen worden sind, um das Arsen in Lösung zu halten, haben die folgenden sich am besten bewährt.

1. In schwefelsaurer Lösung. — **Freudenberg**<sup>1)</sup> fand, daß die Trennung in einer Lösung, welche 10 bis 20 ccm verdünnte Schwefelsäure enthält, sich sehr gut bewerkstelligen läßt, wenn man mit der Spannung nicht über 1,9 Volt hinausgeht. Es können auf diese Weise über Nacht bis zu 0,3 g Kupfer neben ebensoviel Arsen, gleichgültig, ob als Trioxyd oder Pentoxyd vorhanden, arsenfrei niedergeschlagen werden.

2. In salpetersaurer Lösung. — Liegt das Kupfer in salpetersaurer Lösung vor, wie es häufig der Fall ist (bei der Analyse von Legierungen, Schwarzkupfer usw.), so kann man es auch in dieser Lösung arsenfrei abscheiden, wenn man, nach Perkin, die auf 100 ccm etwa 5 ccm Salpetersäure enthaltende Lösung auf 50 bis 60° erwärmt und mit einer Maximalspannung von 1,9 Volt elektrolysiert. Bei gewöhnlicher Temperatur dauert die Fällung länger und wird am besten über Nacht ausgeführt.

Solange das Arsen im fünfwertigen Zustande, d. h. als Arsensäure in der Lösung vorhanden ist, wird es durch den Strom nicht abgeschieden, weil es in diesem Zustande nur als komplexes Anion  $\text{AsO}_4'''$  vorkommt. Wird die Arsensäure jedoch durch die Wirkung des Stromes teilweise zu arseniger Säure reduziert, so befinden sich, wenn auch in sehr geringer Menge, dreiwertige Arsenkationen in der Lösung, und die Möglichkeit ist gegeben, daß sich Arsen als solches auf der Kathode niederschlägt. Um nun diese Reduktion zu verhindern, empfehlen **A. Hollard** und **L. Bertiaux**<sup>2)</sup> der Lösung etwa 0,1 g Ferrisulfat zuzusetzen (das Nähere s. unter „Handelskupfer“).

3. In ammoniakalischer Lösung. — Daß arsenfreie Kupferniederschläge in ammoniakalischer Lösung (vgl. S. 114) erhalten werden, scheint zuerst von **Le Roy W. McCay**<sup>3)</sup> be-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 117 (1893).

<sup>2)</sup> Bull. de la Soc. Chim. [3] 31, 900 (1904).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 14, 509 (1890).

obachtet worden zu sein. Nach E. P. Smith versetzt man die etwa 0,2 g Kupfer enthaltende Lösung mit 20 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) und mit 2,5 g Ammoniumnitrat, verdünnt auf ungefähr 125 ccm und elektrolysiert die auf 50 bis 60° erwärmte Lösung mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,5$  Amp. und 3,5 Volt; nach etwa 3 Stunden ist das Kupfer frei von Arsen gefällt.

Die Tatsache, daß in ammoniakalischer Lösung selbst durch einen so starken Strom kein Arsen gefällt wird, gleichgültig, ob es als Arsenit oder als Arsenat zugegen ist, beruht darauf, daß in dieser Lösung keine Arsenionen vorhanden sind; das fünfwertige Arsen ist immer als komplexes Anion  $AsO_4'''$  in Lösung (s. unter 2), und das dreiwertige, welches in wässriger und salzsaurer Lösung in geringer Menge als Kation  $As'''$  bestehen kann, ist in alkalischer Lösung ebenfalls nur als komplexes Anion  $AsO_3'''$  enthalten.

Freudenberg versetzt die salpetersaure Lösung der Metalle mit Ammoniak, so daß etwa 30 ccm einer 10%igen Ammoniaklösung im Überschuß vorhanden sind, und elektrolysiert mit einer Spannung von 1,9 Volt bis zur völligen Entfärbung der Lösung, was in 6 bis 8 Stunden erreicht ist.

### Schnelltrennung des Kupfers von Arsen.

D. S. Ashbrook<sup>1)</sup> hat mit Hilfe von Exners Elektroden, d. h. der Platinschale als Kathode und einer 300 bis 400 Umdrehungen in der Minute machenden Platindrahtspirale als Anode, in 20 Minuten etwa 0,27 g Kupfer von fast derselben Menge Arsen getrennt, indem er die mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,43) versetzte Lösung, deren Volumen etwa 125 ccm betrug, mit einem Strome von  $ND_{100} = 3$  Amp. und einer Spannung von 4 bis 5 Volt elektrolysierte.

Die Bedingungen für die Schnelltrennung in ammoniakalischer Lösung waren folgende. Der Elektrolyt enthielt in 125 ccm die vorher angegebenen Mengen Metall, 25 ccm Ammoniak und 2,5 g Ammoniumnitrat. Die Fällung des Kupfers mit einem Strome von  $ND_{100} = 5$  Amp. und 7 Volt war in 15 Minuten vollständig.

Die von Ashbrook angegebenen Bedingungen sind insofern ungenau, als sie nichts darüber enthalten, in welcher Wertigkeitsstufe das Arsen vorliegen muß.

Nach Burton P. Richardson<sup>2)</sup> gelingt die Trennung des

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1235 (1904).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorgan. Chem. 84, 277 bis 317 (1914).

Kupfers in salpetersaurer Lösung von fünfwertigem Arsen, wenn man die 50° warme Flüssigkeit bei einem Gesamtvolumen von 70 ccm mit einer Stromstärke von 2 Amp. elektrolysiert. Als Kathode dient die Netzelektrode nach Winkler, innerhalb der eine Netzelektrode nach Perkin<sup>1)</sup> rotiert. Die Säuremenge beträgt 0,6 ccm Salpetersäure (1,4), die Abscheidungsdauer 20 Minuten.

Wie A. Sieverts und W. Wippelmann<sup>2)</sup> zeigten, lassen die von Richardson angegebenen Bedingungen dem Analytiker zu wenig Spielraum, indem Stromstärke, Temperatur und Dauer eng eingehalten werden müssen.

Weit zuverlässiger ist, wie vorauszusehen, der ammoniakalische Elektrolyt, in dem das Kupfer auch bei wesentlicher Überschreitung der Fällungsdauer frei von Arsen ausfällt. Die von diesen Autoren für das Doppelnetz aufgestellten Versuchsbedingungen sind: 6 g Ammoniak und 2 g Ammoniumnitrat auf 125 ccm Gesamtvolumen, Temperatur 90°, Tourenzahl des gitterförmigen Glasrührers 500 bis 550, 5 Amp. Stromstärke, Gesamtdauer der Fällung 15 Minuten. Das Auswaschen hat unter Stromdurchgang stattzufinden. In der kupferfreien Lösung wird das Arsen nach dem Konzentrieren der Lösung mittels Magnesiainmixtur gefällt.

### **Trennung des Kupfers von Aluminium, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium und den Alkalimetallen.**

1. In salpetersaurer Lösung. — Die S. 114 angegebenen Arbeitsbedingungen zur Bestimmung des Kupfers sind auch gültig in Gegenwart der Salze obengenannter Metalle.

2. In schwefelsaurer Lösung. — Wegen der Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit der Sulfate der drei Erdalkalimetalle kommt deren elektrolytische Trennung in schwefelsaurer Lösung nicht in Betracht. Die Fällung des Kupfers in Gegenwart von Aluminium, Magnesium und den Alkalimetallen erfolgt unter den S. 109 angegebenen Bedingungen ebensogut wie in deren Abwesenheit.

<sup>1)</sup> Chem. News 101, 52 (1910).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorgan. Chem. 87, 169 bis 174 (1914).

### Schnelltrennung des Kupfers von den vorhin genannten Metallen.

1. In salpetersaurer Lösung. — Nach Ashbrook<sup>1)</sup>, welcher nur die Trennung von Aluminium und von Magnesium ausgeführt hat, gelingt dieselbe in salpetersaurer Lösung in 20 Minuten, wenn man die etwa 0,27 g Kupfer und ungefähr dieselbe Menge Aluminium oder Magnesium enthaltende Lösung mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure ansäuert, auf 125 ccm verdünnt und mit einem Strome von  $ND_{100} = 3$  Amp. und 4 bis 5 Volt elektrolysiert; der Spiralanode (s. S. 54) erteilt man eine Geschwindigkeit von 300 bis 400 Umdrehungen in der Minute.

2. In schwefelsaurer Lösung, welche statt der Salpetersäure 0,1 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, erfolgt die Fällung der vorhin angegebenen Kupfermenge mit  $ND_{100} = 4$  bis 5 Amp. und 1 bis 4,8 Volt<sup>2)</sup> in 10 Minuten.

### Trennung des Kupfers von Wismut.

Die beiden Metalle stehen in der Spannungsreihe sehr nahe zusammen, woraus sich die Unmöglichkeit einer elektrolytischen Trennung in saurer Lösung ergibt. Auch in komplexen Lösungen ist die Trennung mit Schwierigkeiten verknüpft. Für die Elektroanalyse kommt bis jetzt nur der Fall in Betracht, wo sich in Kupferlösungen (aus Erzen oder Rohkupfer erhalten) geringe Mengen von Wismut befinden, deren Abscheidung man bei der Kupferfällung verhindern will. Hierzu haben A. Hollard und L. Bertiaux eine einfache Methode angegeben, welche darin besteht, der zu analysierenden Substanz (Kupfer, Legierung usw.) bei der Behandlung mit Salpetersäure eine geringe Menge sehr fein gepulverten Bleisulfats zuzusetzen. Der an der Anode sich bildende, festhaftende Überzug von Bleisuperoxyd bewirkt, daß das sich ebenfalls dort abscheidende Wismutperoxyd festgehalten und somit kein metallisches Wismut an die Kathode geführt wird.

Es ist nicht ratsam, das schwere Bleisulfatpulver mit dem in der Bildung begriffenen Kupferniederschlag in dauernder Berührung zu lassen; man führt die Elektroanalyse deshalb

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1286 (1904).

<sup>2)</sup> Diese in der Originalabhandlung angegebene Voltzahl beruht jedenfalls auf einem Irrtum; E. F. Smith gibt in seinem Buche 14 bis 8 Volt an, was wohl ebenfalls nicht richtig ist.

besser mit bewegtem Elektrolyten aus (das Nähere s. unter „Handelskupfer“).

Sind geringe Mengen von Antimon in der Lösung, so werden sie ebenfalls im oxydierten Zustande vom Bleisuperoxyd festgehalten.

### Trennung des Kupfers von Chrom.

Es gelten hierfür dieselben Bedingungen wie für die Trennung des Kupfers von Aluminium (S. 232), sowohl für das Arbeiten mit ruhendem wie mit bewegtem Elektrolyten.

Bei der Schnelltrennung in schwefelsaurer Lösung empfiehlt Ashbrook, die Fällung mit 3 Amp. zu beginnen und den Strom allmählich auf 5 Amp. zu verstärken.

Bei der Schnelltrennung in salpetersaurer Lösung fallen die Resultate etwas zu hoch aus, wenn die Stromstärke über 3 Amp. steigt.

### Trennung des Kupfers von Antimon.

Während geringe Mengen von Antimon bei der Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung (S. 118) gelöst bleiben, muß zur Trennung von größeren Mengen eine andere Methode benutzt werden. E. F. Smith und D. L. Wallace<sup>1)</sup> fügen zu der Lösung, welche etwa 0,1 g von jedem der beiden Metalle, oder selbst die doppelte Menge Antimon, und zwar das Antimon im fünfwertigen Zustande, enthält, 8 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) und elektrolysieren diese auf 150 ccm verdünnte, stark alkalische Lösung bei 50° mit einem Strom von  $ND_{100} = 0,08$  bis 0,1 Amp. bei 1,8 bis 2 Volt Spannung.

Die vom Kupfer befreite Antimonlösung wird, nach der Neutralisation mit Natronlauge, durch Zusatz von Schwefelnatrium in die Sulfosalzlösung umgewandelt, in welcher das Antimon nach S. 149 bestimmt wird<sup>2)</sup>.

Über Abscheidung von reinem Kupfer in Gegenwart von Antimon vgl. „Handelskupfer“.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 273 (1893); vgl. auch S. C. Schmucker, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 5, 199 (1894).

<sup>2)</sup> Ein anderes Verfahren zur Trennung des Kupfers von Antimon haben N. A. Puschin und R. M. Trechzinsky in der Elektrochem. Zeitschr. 14, 47 (1907) veröffentlicht.

### Trennung des Kupfers von Zinn<sup>1)</sup>.

In neuerer Zeit ist es geglückt, Kupfer und Zinn in einer gemeinsamen Lösung ihrer Salze zu trennen.

Die Normalpotentiale beider Metalle liegen mindestens um 0,5 Volt auseinander, so daß eine elektrolytische Trennung in einer Lösung der einfach dissoziierenden Salze möglich erscheint.

Die Schwierigkeit einer solchen Trennung liegt nach A. Fischer<sup>2)</sup>, der die elektrolytische Trennung beider Metalle zuerst bearbeitet hat, nur darin, einen geeigneten, haltbaren Elektrolyten zu finden. Da anorganische Säuren mit einfachen Elektrodenvorgängen für die Herstellung einer haltbaren Lösung beider Metalle ohne weiteres nicht in Frage kommen, benutzt er als Elektrolyt ein Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure, das sich für die Fällung des Kupfers allein nach H. I. S. Sand<sup>3)</sup> sehr eignet und dem Abscheidungspotential zufolge keine merkliche Komplexbildung bewirkt, Letztere tritt erst bei Gegenwart von freiem Alkali in die Erscheinung, wie die Eigenschaften der Fehlingschen Lösung beweisen<sup>4)</sup>.

Zur Ausführung der Trennung bringt man bis 0,3 g Kupfer als Kupfersulfat oder Kupfernitrat und bis 0,4 g Zinn als Zinnammoniumchlorid in eine Auflösung von 3 ccm Salpetersäure (1,4), 5 bis 7 g Weinsäure und 3 bis 5 g Natriumhydroxyd und verdünnt auf 100 bis 120 ccm Gesamtvolumen. Man elektrolysiert hierauf die 85 bis 90° heiße Lösung mit Hilfe des Doppelnetzes bei einem Kathodenpotential von 0,55 bis 0,90 Volt, bezogen auf die Merkursulfat-2-n-Schwefelsäureelektrode, bei einer Tourenzahl des Glasgitterrührers von 800 bis 1000 pro Minute. Die Stromstärke setzt mit 2,0 Amp. ein und ist im Maße der Kupferfällung schließlich auf 0,10 Amp. herabzusetzen. In 20 bis 25 Minuten ist das gesamte Kupfer als hellrotes Metall abgeschieden. Die Lösung ist sehr instabil und neigt bei größerem Kupfergehalt zum Auftreten kolloidalen Kupfers. Verunreinigungen, z. B. Spuren von Fett oder Öl am Becherglase begünstigen diese Erscheinung, weshalb größte Reinheit der Gefäße erforderlich ist.

Zur Bestimmung des Zinns konzentriert man die entkupferte Lösung auf etwa 120 ccm, neutralisiert durch Ammo-

<sup>1)</sup> S. auch S. 243.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 591 (1909). Eine neue Methode zur Analyse von Bronzen durch Elektrolyse.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 113.

<sup>4)</sup> Vgl. Handb. d. anorgan. Chemie von Abegg und Auerbach II, 1, 547 bis 549 (1908).

niak, versetzt mit Schwefelammonium und elektrolysiert unter den bei Zinn (S. 153) angegebenen Bedingungen.

Die beschriebene Methode eignet sich für die Analyse von Bronzen (vgl. S. 311), zu welchem Zwecke sie ursprünglich ausgearbeitet wurde. Der Aufgabe, eine bessere Methode als die rein chemische für die Analyse von Bronzen zu finden, verdankt auch ein von E. P. Schoch und P. J. Brown<sup>1)</sup> empfohlenes Trennungsverfahren für Kupfer und Zinn seine Entstehung.

Diese Autoren entschließen sich zur Anwendung einer salzsauren Lösung, die man in der Elektroanalyse bisher wegen des Auftretens von Chlor tunlichst vermieden hat. Um das an der Anode gebildete Chlor zu zerstören, setzen sie dem Elektrolyten salzsaures Hydroxylamin zu. Die Trennung wird gleichfalls mit Messung des Kathodenpotentials unter Anwendung der Doppelnetze von Sand oder Fischer bewerkstelligt, wobei die n-Kalomelektrode als Hilfselektrode dient. Vorhandene Salpetersäure in kleinen Mengen ist ohne schädliche Wirkung.

Zur Elektrolyse versetzt man die Chloride von Kupfer und Zinn mit 8 bis 12 ccm konzentrierter Salzsäure (1,20) und mit ebensoviel Wasser und fügt 2 g salzsaures Hydroxylamin hinzu. Man erwärmt auf 70° und verdünnt alsdann auf 150 bis 200 ccm. Hierauf elektrolysiert man die 75° warme Flüssigkeit bei einem Kathodenpotential von 0,4 bis 0,5 Volt. Die Stromstärke ist so zu regeln, daß keine Wasserstoffentwicklung eintritt. Das Ende der Fällung wird durch tieferes Eintauchen der Kathode erkannt, wobei noch in Lösung befindliches Kupfer sich durch die rote Färbung frisch benetzter Platinstellen der Kathode zu erkennen gibt.

Zur Bestimmung des Zinns wird die Kupferkathode nach erfolgter Wägung erneut eingetaucht und das Zinn mit einer Stromstärke von 1,2 Amp. bei 30 bis 70° abgeschieden. Die salzsaure Lösung soll sich nach Schoch und Brown auch für die Fällung von Antimon, Blei und Zinn sowie Wismut und Cadmium eignen und einige Trennungen innerhalb der Kupfer-Zinngruppe ermöglichen. Die Trennung von Zinn und Blei ließ sich jedoch damit nicht durchführen<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 36, 1278 (1912); ferner Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1660 bis 1681 (1913); Chem. Zentralbl. II, 1073 (1916).

<sup>2)</sup> Ein Urteil über die Brauchbarkeit der Salzsäure zu den besagten Fällungen und Trennungen ist erst nach Prüfung der betreffenden Angaben möglich.

### Trennung des Kupfers von Eisen.

In salpetersaurer Lösung erfolgt die Abscheidung des Kupfers, frei von Eisen, unter den S. 114 angegebenen Bedingungen. Sind größere Mengen von Eisen in Lösung, so wirkt das Ferrinitrat lösend auf das abgeschiedene Kupfer ein; die Fällung wird also in jedem Falle verzögert. Da auch große Mengen von Salpetersäure die Abscheidung des Kupfers verhindern, so empfehlen Hollard und Bertiaux, überschüssige Salpetersäure durch Zusatz einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zu reduzieren; hierbei muß ein Überschuß von schwefliger Säure vermieden werden, weil sonst eine Fällung von Kupfersulfid stattfinden kann<sup>1)</sup>.

Zur Bestimmung des Eisens dampft man die von Kupfer befreite Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure ein, neutralisiert die freie Schwefelsäure mit Ammoniak, fügt 8 g Ammoniumoxalat hinzu und verfährt im übrigen, wie S. 169 angegeben.

In schwefelsaurer Lösung verläuft die Trennung glatter, weil hierbei das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird, und somit der vorhin erwähnte Übelstand fortfällt<sup>2)</sup>.

Die Eisenbestimmung geschieht in der durch Eindampfen konzentrierten Lösung, wie vorhin angegeben.

In ammoniakalischer Lösung läßt sich Kupfer von größeren Mengen Eisen nach G. Vortmann<sup>3)</sup> in der Art trennen, daß man das Eisen in der durch Salpetersäure oxydierten Lösung, nach Zusatz von Ammoniumsulfat, mit einem Überschuß von Ammoniak fällt und, ohne das Ferrihydroxyd abzufiltrieren, das Kupfer mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,1$  bis 0,6 Amp. abscheidet. Es empfiehlt sich indes, in diesem Falle, wie überhaupt, wenn Fällungen in Gegenwart von suspendierten Stoffen gemacht werden, anstatt der Schalenkathode

<sup>1)</sup> Vgl. auch den Artikel Bestimmung des Kupfers in stark eisenhaltigen Materialien.

<sup>2)</sup> Dies gilt jedoch nur für das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur. Bewirkt man die Abscheidung des Kupfers mit einer Spannung von 4 Volt (S. 109) und bei einer Temperatur von 75°, so können schon 0,15 g Eisen in 100 ccm Lösung die quantitative Fällung des Kupfers verhindern, weil nämlich bei der höheren Temperatur das an der Anode gebildete Ferrisalz sehr schnell an die Kathode diffundiert und hier leichter zu Ferrosalz reduziert wird als das Cuprisalz zu Kupfer. Bei gewöhnlicher Temperatur schaden dagegen 0,6 g Eisen in 100 ccm der Abscheidung von 0,15 g Kupfer nicht, weil in diesem Falle die Diffusion langsamer erfolgt [F. Foerster, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1895 (1906)].

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 14, 552 (1893).

eine konische oder zylindrische Kathode zu benutzen, weil die längere Berührung des festen Körpers mit dem abgeschiedenen Metall Anlaß zu Ungenauigkeiten geben kann<sup>1)</sup>. Sehr zweckmäßig erweist sich hierbei das Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten.

Die in früheren Auflagen von mir empfohlene Trennung in einer mit Ammoniumoxalat versetzten und mit Oxalsäure, Weinsäure oder Essigsäure angesäuerten Lösung bietet den vorhin beschriebenen Methoden gegenüber keine Vorzüge.

### Schnelltrennung des Kupfers von Eisen.

Nach D. S. Ashbrook gelten hierfür dieselben Bedingungen wie für die Trennung des Kupfers von Aluminium in salpetersaurer und in schwefelsaurer Lösung (s. S. 233).

Um die verzögernde Wirkung der Salpetersäure zu verhindern, setzt A. Fischer, auf Grund von im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen, etwa 5 Minuten vor Beendigung der Elektrolyse 0,5 bis 1 g Hydrazinsulfat zum Elektrolyten. Fischers Versuchsbedingungen, bei Anwendung der Schalenkathode und der 1000 bis 1200 Umdrehungen in der Minute machenden Scheibenanode sind: 1 ccm konzentrierte Salpetersäure; Temperatur 95°; Volumen 125 ccm; 3,5 bis 4 Amp., 6,3 bis 8,5 Volt. Unter diesen Umständen lassen sich ca. 0,27 g Kupfer in 20 bis 25 Minuten von etwa 0,2 g Eisen trennen.

In cyankalischer Lösung. — Wie die vorhin beschriebene Trennung des Kupfers von Eisen in ammoniakalischer Lösung darauf beruht, daß die Ferriionen durch Fällung aus der Lösung entfernt werden, so beruht die Trennung in cyankalischer Lösung darauf, daß man die Ferro- oder Ferriionen in die äußerst beständigen Ferro- oder Ferricyanidionen überführt. Es sind also auch in diesem Falle keine Eisenionen in der Lösung. Die sich gleichzeitig bildenden Cuprocyanidionen unterscheiden sich von den komplexen Eisenionen durch ihre geringere Beständigkeit. Die Lösung enthält demnach einen Teil des Kupfers in Form von Kupferionen, deren Menge um so größer ist, je weniger Cyankalium man zusetzt (vgl. S. 225). Da außerdem das Cyankalium durch den Strom zersetzt wird, so findet genügende Nachbildung von Kupferionen aus den komplexen statt, während das stark komplexe Kaliumferro- bzw. -ferricyanid durch den Strom nicht zerlegt wird. Wendet man

<sup>1)</sup> B. Neumann hat bereits auf die durch suspendiertes Ferrihydroxyd veranlaßten Ungenauigkeiten hingewiesen, und A. Thiel hat dessen Angaben bestätigt [Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 205 (1908)] (s. S. 181).

überdies wenig Cyankalium an, so tritt auch der von F. Spitzer<sup>1)</sup> beobachtete Angriff dieses Salzes auf die Anode und demgemäß eine Abscheidung von Platin zusammen mit dem Kupfer nicht ein. Ein solcher Angriff durch Cyankalium wird ferner durch einen Zusatz von Ammoniak verhindert.

Auf Grund dieser Tatsachen hat A. L. Flanigen<sup>2)</sup> die Trennung des Kupfers von Eisen unter folgenden Bedingungen mit Erfolg durchgeführt. Man fügt zu der Lösung, welche etwa 0,2 g Kupfer enthält, 1,5 g reines Cyankalium, 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,93), erwärmt auf 65° und fällt das Kupfer mit einem Strome von  $ND_{100} = 8$  bis 10 Amp. und 10 Volt unter Anwendung einer etwa 400 Touren machenden Anode. Die Fällung dauert 10 Minuten, und es ist gleichgültig, ob die Menge des Eisens kleiner oder größer ist als diejenige des Kupfers.

Handelt es sich um Bestimmung des Eisens, so wird die Methode dadurch umständlicher, daß man genötigt ist, das komplexe Eisensalz durch Eindampfen der Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure vollständig zu zerstören.

### **Trennung des Kupfers von Mangan.**

Die gleichzeitige Abscheidung des Kupfers auf der Kathode und des Mangans als Superoxyd auf der Anode gibt unsichere Resultate, weil einerseits unter den für die Fällung des Mangans günstigen Bedingungen (S. 189) das Kupfer schlecht abgeschieden wird, anderseits aber Mineralsäuren, welche die Abscheidung des Kupfers begünstigen, je nach ihrer Menge die vollständige Fällung des Mangansuperoxyds verhindern. Man fällt daher das Kupfer nach S. 109 und muß alsdann, falls man das Mangan elektrolytisch bestimmen will, die Lösung in die dazu erforderliche Form umwandeln.

### **Trennung des Kupfers von Magnesium.**

Siehe Trennung des Kupfers von Aluminium.

### **Trennung des Kupfers von Kobalt und von Nickel.**

Diese für die Analyse des Neusilbers (Cu, Ni, Zn) wichtige Trennung kann bei ruhendem Elektrolyten sowohl in schwefel-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 407 (1905).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 455 (1907).

saurer als in salpetersaurer Lösung ausgeführt werden; bei der Schnellanalyse sind jedoch nur in salpetersaurer Lösung gute Resultate erhalten worden.

Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer oder aus salpetersaurer Lösung. — Man versetzt die Lösung, welche etwa 0,25 g Kupfer und etwa 0,2 g Kobalt oder Nickel enthalten kann, mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure oder mit 5 ccm Salpetersäure, verdünnt auf 150 ccm und scheidet das Kupfer, ohne die Lösung zu erwärmen, mit einem Strome von 1 Amp. ab, was  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden in Anspruch nimmt (s. a. S. 109 ff.).

In der vom Kupfer befreiten schwefelsauren oder salpetersauren Lösung kann Nickel oder Kobalt nach S. 179 gefällt werden.

Nach P. Denso<sup>1)</sup> kann man das Kupfer in Gegenwart von Nickel oder Kobalt auch unter Einhaltung einer begrenzten Kathodenspannung abscheiden. Man macht die Metalllösung, welche etwa 0,13 g Kupfer und 0,1 g Ni in Form von Sulfaten enthält, mit Schwefelsäure 0,2 n-sauer und benutzt einen Strom, dessen Spannung über 2 Volt nicht hinausgehen kann, also z. B. den Strom eines einzigen Akkumulators (vgl. S. 110). Denso empfiehlt dabei die Anwendung einer platinirten und bewegten Anode. Nach etwa  $2\frac{3}{4}$  Stunden ist die Abscheidung des Kupfers beendet.

Das Nickel oder Kobalt kann in der kupferfreien Lösung entweder nach Übersättigung mit Ammoniak bestimmt werden; oder man neutralisiert die Lösung annähernd mit Natriumcarbonat, so daß sie nur noch schwach sauer reagiert, und läßt nun einen Strom von etwa 4 Volt (2 in Serie geschaltete Akkumulatoren) einwirken. Platinierung und Bewegung der Anode sind auch hier von Vorteil.

### Schnelltrennung des Kupfers von Nickel.

Diese Methode gibt, wie schon bemerkt, nur in salpetersaurer Lösung gute Resultate. F. F. Exner<sup>2)</sup> führt die Trennung in folgender Weise aus. Man versetzt die 125 ccm betragende Lösung der Sulfate, welche etwa 0,25 g von jedem Metall enthält, mit 0,25 ccm konzentrierter Salpetersäure, fügt 3 g Ammoniumnitrat hinzu und elektrolysiert unter Anwen-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 469 (1903).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 905 (1903).

dung der Schale und der spiralförmigen Anode (etwa 600 Umdrehungen) mit einem Strome von  $ND_{100} = 4$  Amp. und 5 Volt; die Fällung des Kupfers dauert ungefähr 15 Minuten. Die angegebene Menge Salpetersäure hat sich als die günstigste ergeben. Die Lösung wird vor Beginn der Elektrolyse fast zum Sieden erhitzt, der starke Strom erhält die Lösung ohne äußere Zufuhr von Wärme genügend heiß.

A. Fischer hat im hiesigen Laboratorium die Angaben Exners bestätigen können, hält aber zur Verhinderung der Abscheidung des Nickels eine größere Tourenzahl (1000) für besser.

### **Trennung des Kupfers von Molybdän und von Wolfram.**

Die Abscheidung des Kupfers in Gegenwart eines der beiden Metalle läßt sich in cyankalischer Lösung bewerkstelligen. Man löst etwa 1,5 g Cyankalium in der 150 ccm betragenden Lösung auf, erwärmt auf  $60^{\circ}$  und elektrolysiert mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,28$  Amp. und 4 Volt. Nach 5 bis 6 Stunden ist alles Kupfer gefällt.

### **Trennung des Kupfers von Palladium und von Platin.**

Fügt man zu der Lösung 1,5 g Cyankalium und 5 g Ammoniumcarbonat, verdünnt auf annähernd 125 ccm und elektrolysiert die auf  $70^{\circ}$  erwärmte Lösung mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,2$  Amp. und 2 bis 2,5 Volt, so ist das Kupfer nach 5 bis 6 Stunden abgeschieden.

### **Schnelltrennung des Kupfers von Platin.**

J. Langneß<sup>1)</sup> hat mit Hilfe einer etwa 600 Touren machenden Spiralanode 0,13 g Kupfer frei von Platin in 30 bis 35 Minuten unter folgenden Bedingungen abgeschieden. Die Lösung wurde mit 3 g Cyankalium und 10 ccm Ammoniak (vgl. S. 238) versetzt, erhitzt und mit einer Stromstärke von 3 bis 3,5 Amp, unter 5 Volt Spannung elektrolysiert.

### **Trennung des Kupfers von Selen (E. F. Smith)<sup>2)</sup>.**

In schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung. — Man fügt zu der Lösung, welche etwa 0,08 g Kupfer und 0,25 g

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 471 (1907).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 895 (1903).

Natriumselenat in 150 ccm enthält, 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure, erwärmt auf etwa  $65^{\circ}$  und fällt das Kupfer mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,05$  bis 0,1 Amp. und 2,25 Volt Spannung.

In cyankalischer Lösung, welche in 150 ccm 1 g Cyankalium enthält, wird ein Strom angewandt von  $ND_{100} = 0,2$  Amp. und 4 Volt. In beiden Fällen dauert die Abscheidung des Kupfers etwa 5 Stunden.

### Trennung des Kupfers von Tellur.

In salpetersaurer Lösung (D. L. Wallace). — Man fügt zu 100 ccm der Lösung, welche etwa 0,15 g Kupfer und 0,11 g Tellur enthält, 0,5 ccm konzentrierte Salpetersäure und elektrolysiert die auf ungefähr  $70^{\circ}$  erwärmte Lösung mit  $ND_{100} = 0,1$  Amp. und 2,06 Volt. Die Fällung des Kupfers dauert 5 Stunden.

In schwefelsaurer Lösung hat E. F. Smith<sup>1)</sup> die Abscheidung des Kupfers unter folgenden Bedingungen in 6 Stunden ausgeführt. Angewandt 0,074 g Kupfer, 0,2 g Natriumtellurat, 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure; Volumen 150 ccm; Temperatur  $65^{\circ}$ ;  $ND_{100} = 0,05$  bis 0,1 Amp., 2 bis 2,25 Volt.

### Trennung des Kupfers von Wolfram

siehe Trennung von Molybdän S. 241.

### Trennung des Kupfers von Uran.

In salpetersaurer Lösung. — Das Kupfer wird in 3 Stunden unter folgenden Bedingungen abgeschieden. Volumen 150 ccm, 0,5 ccm konzentrierte Salpetersäure; Temperatur  $60^{\circ}$ ;  $ND_{100} = 0,14$  bis 0,27 Amp., 2 bis 2,4 Volt.

In schwefelsaurer Lösung. — Volumen 150 ccm; 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure; Temperatur etwa  $55^{\circ}$ ;  $ND_{100} = 0,16$  Amp., 2 Volt; Dauer 4 Stunden.

### Schnelltrennung des Kupfers von Uran.

In salpetersaurer und in schwefelsaurer Lösung erfolgt die Abscheidung des Kupfers unter denselben Bedingungen wie bei der Trennung des Kupfers von Aluminium (Ashbrook S. 233),

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 895 (1903).

### Trennung des Kupfers von Zink.

In salpetersaurer Lösung. — M. Heidenreich<sup>1)</sup> hat die von E. F. Smith und Wallace angegebenen Bedingungen im hiesigen Laboratorium nachgeprüft und folgende als zweckmäßig befunden. Volumen 120 ccm; Zusatz von etwa 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3); Badspannung 1,4 Volt, die nicht überschritten werden darf; Dauer 18 bis 20 Stunden.

In schwefelsaurer Lösung läßt sich die Abscheidung des Kupfers unter ähnlichen Bedingungen wie bei dessen Trennung von Aluminium oder von Nickel (S. 232, 239) ausführen.

Die Trennung in oxalsaurer Lösung hat keine Vorzüge vor den vorhergehenden.

### Schnelltrennung des Kupfers von Zink.

In salpetersaurer Lösung. — Nach Exner sind dieselben Bedingungen gültig wie für die Trennung des Kupfers von Nickel (S. 240), mit dem Unterschiede, daß die Spannung 9 Volt beträgt.

In schwefelsaurer Lösung hat D. S. Ashbrook<sup>2)</sup> die Trennung unter nachstehenden Bedingungen erzielt: Angewandt 0,29 g Cu, 0,25 g Zn; Volumen 125 ccm; 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure;  $ND_{100} = 3$  Amp., allmählich auf 5 Amp. verstärkt, 5 Volt; Dauer 10 Minuten. Die Lösung wird vorher erhitzt. Benutzt wurde die Platinschale und die Spiralanode mit einer Geschwindigkeit von etwa 600 Touren in der Minute.

### Trennung des Kupfers von Zinnsäure<sup>3)</sup>.

Mit einer Lösung, die beide Metalle enthält, hat man es selten zu tun; in der Regel befindet sich das Zinn, infolge der Behandlung des Versuchsobjekts (Legierung, Erz) mit Salpetersäure, in Form von unlöslicher Metazinnsäure in der Kupfernitratlösung. In diesem Falle braucht die Lösung nicht filtriert zu werden. Will man mit ruhendem Elektrolyten arbeiten, so läßt man die Zinnsäure in der Wärme sich absetzen und scheidet das Kupfer auf dem Konus oder auf der Drahtnetzelektrode nach S. 114 ab.

Bekanntlich hält die in Gegenwart von Kupfer durch Behandeln mit Salpetersäure gebildete Zinnsäure eine geringe

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 28, 1585 (1895).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1287 (1904).

<sup>3)</sup> S. auch S. 235.

Menge Kupfer zurück. Um die Zinnsäure davon zu befreien, empfiehlt A. Hollard, die Kathode nach der Abscheidung des Kupfers aus der Flüssigkeit herauszuziehen (man kann sie, ohne abzuwaschen, auf einem Uhrglase beiseite stellen), die Zinnsäure in der Flüssigkeit aufzurühren und, nachdem sie sich in der Wärme abgesetzt hat, die Kathode wieder einzusetzen und den Rest von Kupfer niederzuschlagen.

Für technische Analysen von Bronze genügend reine Zinnsäure erhält man, wenn man nach Busse<sup>1)</sup> 1 g der Legierung mit 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) übergießt und nach und nach 3 ccm Wasser zuzießen läßt, so daß das Metall nur allmählich angegriffen wird. Zuletzt erhitzt man zum Sieden, verdünnt mit 50 ccm siedendem Wasser und läßt die Zinnsäure sich absetzen (vgl. übrigens den Artikel Bronzen).

Für die Abscheidung des Kupfers in Gegenwart von Zinnsäure empfiehlt sich auch die Anwendung von Netzelektroden unter Bewegung der Anode oder eines Rührers, damit die suspendierte Zinnsäure sich nicht auf dem Kupfer ablagert und Anlaß zu Einschlüssen gibt.

## Cadmium.

### Trennung des Cadmiums von Aluminium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und den Alkalimetallen.

Die Trennung kann in schwefelsaurer Lösung nach den S. 124 ff. angegebenen Methoden vorgenommen werden, selbstredend nach dem Abfiltrieren der etwa vorhandenen unlöslichen Sulfate der alkalischen Erden.

### Schnelltrennung des Cadmiums von Aluminium.

In schwefelsaurer Lösung hat Ashbrook 0,27 g Cadmium von annähernd derselben Menge Aluminium in 10 Minuten getrennt, indem er, außer den S. 243 angegebenen allgemeinen Bedingungen für die Schnellanalyse, folgende Verhältnisse anwandte: Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,83); die Lösung, deren Volumen 125 ccm betrug, wurde vorher fast bis zum Sieden erhitzt; Strom  $ND_{100} = 5$  Amp., 5 Volt. Die Niederschläge waren, obgleich etwas schwammig, sonst von brauchbarer Beschaffenheit.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 53 (1878).

### **Trennung des Cadmiums von Antimon.**

Diese beiden Metalle können nach Schmucker in stark ammoniakalischer Lösung getrennt werden wie Kupfer und Antimon S. 234.

### **Trennung des Cadmiums von Arsen.**

In ammoniakalischer Tartratlösung. — Auch diese Trennung läßt sich nach Schmucker wie die vorhergehende bewirken.

In cyankalischer Lösung, welche nur wenig überschüssiges Cyankalium enthält, fällt Cadmium nach H. Freudenberg<sup>1)</sup> arsenfrei aus, wenn Arsen im fünfwertigen Zustande zugegen ist und die Spannung 2,6 bis 2,7 Volt nicht überschreitet.

Die Trennung beruht darauf, daß das Cadmium als schwach komplexes, das Arsen als stark komplexes Salz vorliegt (vgl. S. 230).

### **Trennung des Cadmiums von Wismut.**

Sand hat die Abscheidung des Wismuts unter Anwendung der Hilfselektrode, also unter Kontrolle des Kathodenpotentials, und folgenden Bedingungen ausgeführt (vgl. S. 39). Die Trennung beruht darauf, daß Cadmium erst abgeschieden wird, wenn das Potential der Hilfselektrode<sup>2)</sup> höher ist als 1 Volt; hält man dasselbe unter diesem Wert, so fällt Wismut allein aus.

Die Lösung, welche etwa 0,38 g Wismut und die gleiche Menge Cadmium enthält, wird mit 2,5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 18 g Weinsäure versetzt, auf 80° erhitzt und das Potential der Hilfselektrode auf 0,43 Volt eingestellt. Die Badspannung beträgt annähernd 1,7 Volt und die Anfangsstromstärke 3 Amp.; das Potential der Hilfselektrode läßt man allmählich auf 0,53 Volt steigen, und nach 10 Minuten ist das Wismut gefällt, wobei die Stromstärke bis auf 0,2 Amp. abnimmt.

Zur Fällung des Cadmiums wird die von Wismut befreite Lösung mit 17 g Natriumhydroxyd alkalisch gemacht und die kalte Lösung mit einem Strome von 2 Amp. bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 122 (1893).

<sup>2)</sup> Dieser Ausdruck wird hier u. a. a. O. der Einfachheit halber benutzt; s. hierüber S. 41.

2,7 Volt Badspannung elektrolysiert; diese Bestimmung dauerte 18 Minuten.

### Trennung des Cadmiums von Kobalt.

In schwefelsaurer Lösung gelang H. Freudenberg<sup>1)</sup> die Abscheidung des Cadmiums unter folgenden Bedingungen. Die Lösung enthielt 0,2 g Cadmium, 3 bis 4 ccm konzentrierte Lösung von Ammoniumsulfat und 2 bis 3 ccm verdünnte Schwefelsäure. Die angewandte Maximalspannung war 2,8 bis 2,9 Volt.

In cyankalischer Lösung hat derselbe Autor die Fällung des Cadmiums in Gegenwart von überschüssigem Cyankalium mit einer Spannung von 2,6 bis 2,7 Volt bewirkt<sup>2)</sup>.

### Trennung des Cadmiums von Eisen.

In schwefelsaurer Lösung unter denselben Bedingungen wie die Trennung des Cadmiums von Kobalt.

In cyankalischer Lösung. — Nach W. Stortenbeker<sup>3)</sup> löst man die Sulfate der beiden Metalle in 100 ccm Wasser, das vorher durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wurde, fügt 2 bis 3 g reines Cyankalium hinzu und erwärmt, bis die Lösung klar geworden ist. Dauert es zu lange, bis die Lösung die gelbe Farbe des Kaliumferrocyanids annimmt, so fügt man einige Tropfen Kalilauge hinzu. Man verdünnt auf 200 ccm und elektrolysiert mit einem Strom von  $ND_{100} = 0,05$  bis 0,1 Amp. Die Fällung wird am besten in der kalten Flüssigkeit über Nacht vorgenommen; sie läßt sich jedoch auch durch Anwendung von 0,4 Amp. beschleunigen.

Enthält die Lösung der Metalle eine große Menge Ferrisalz, so bildet sich immer eine kleine Menge Ferrihydroxyd, die im Cyankalium ungelöst bleibt. Obschon der Niederschlag die Cadmiumfällung nicht beeinträchtigt, ist es doch besser, das Ferrisalz vor dem Zusatz des Cyankaliums durch Natriumsulfit in schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Ferrosalz zu reduzieren.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 122 (1893).

<sup>2)</sup> Die Schnelltrennung der beiden Metalle hat bis jetzt weder in schwefelsaurer noch in cyankalischer Lösung gute Resultate ergeben; vgl. D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1288 (1904); A. L. Davison, ibid. 27, 1286 (1905).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 409 (1898).

### **Schnelltrennung des Cadmiums von Eisen.**

Hierzu kann dieselbe Methode wie zur Trennung des Cadmiums von Aluminium in schwefelsaurer Lösung angewandt werden (Ashbrook, S. 244).

In cyankalischer Lösung hat A. L. Davison<sup>1)</sup> unter Benutzung der Schale und einer 700 Touren machenden Spiralanode etwa 0,26 g Cadmium neben 0,25 g Eisen in 25 Minuten unter folgenden Bedingungen abgeschieden. Der Elektrolyt wurde hergestellt wie vorhin durch Zusatz von 12 g Cyankalium und 2 g Natriumhydroxyd zur Lösung der Metalle und, nach vorheriger Erhitzung bis zum Siedepunkt, mit einem Strome von  $ND_{100} = 5$  Amp. und 5 Volt elektrolysiert.

### **Trennung des Cadmiums von Blei.**

Siehe Trennung des Bleies von anderen Metallen S. 251.

### **Trennung des Cadmiums von Mangan.**

Nach E. F. Smith führt man die gleichzeitige Abscheidung von Cadmium auf der Kathode und von Mangansuperoxyd auf der Anode in folgender Weise aus. Man säuert die Lösung mit 2 bis 3 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,09) an, verdünnt auf 125 ccm, macht die mattierte Schale zur Anode und elektrolysiert, unter Erwärmen auf 65°, mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,08$  Amp. und 2,6 Volt.

### **Trennung des Cadmiums von Quecksilber.**

In schwefelsaurer Lösung. — In der 125 ccm betragenden, auf 65° erwärmten Lösung, zu welcher 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt wird, fällt man das Quecksilber mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,5$  Amp. und 3,5 Volt und wäscht den Niederschlag in der Schale ohne Unterbrechung des Stromes aus.

In der durch Eindampfen konzentrierten Lösung kann das Cadmium direkt oder, nach der Umwandlung, in cyankalischer Lösung gefällt werden (S. 126).

In cyankalischer Lösung. — Man versetzt die Lösung der beiden Metalle mit 2,5 g reinem Cyankalium und fällt in der auf 125 ccm verdünnten und auf 65° erwärmten Flüssig-

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1286 (1905).

keit mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,018$  Amp. und 1,7 Volt zuerst das Quecksilber aus, was ungefähr 7 Stunden in Anspruch nimmt. Bei niedrigerer Temperatur und bei höherer Stromdichte wird Cadmium mitgefällt (L. G. Kollock<sup>1)</sup>.

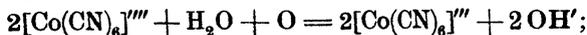
Darauf wird das Cadmium mit stärkerem Strome nach S. 126 abgeschieden.

### Trennung des Cadmiums von Nickel.

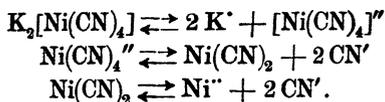
In schwefelsaurer Lösung erfolgt die Fällung des Cadmiums unter den bei der Trennung dieses Metalls von Mangan angegebenen Bedingungen (s. oben).

Die Schnelltrennung kann ähnlich wie die Trennung von Aluminium bewirkt werden.

In cyankalischer Lösung. — Während die Trennung des Cadmiums von Kobalt in cyankalischer Lösung dank der geringen Beständigkeit des komplexen Cadmiumsalzes (vgl. S. 225) ohne Schwierigkeit gelingt, ist die Trennung von Nickel anfangs vergeblich versucht worden, sowohl von E. F. Smith und L. K. Frankel als von H. Freudenberg<sup>2)</sup>. Dieser Unterschied im Verhalten des Kobalts und Nickels findet seine Erklärung in der bekannten Tatsache, daß das Kobaltocyanidion leicht durch Oxydation in das sehr beständige Kobalticyanidion übergeht:



das Nickelocyanidion besitzt eine ähnliche Eigenschaft nicht, sondern zerfällt leichter rückwärts in Nickelion und Cyanion:



Die Anwesenheit von Nickelionen erklärt die von Smith und Frankel gemachte Beobachtung, daß die Cadmiumniederschläge immer Nickel enthielten.

Den genannten Autoren ist es indes gelungen, durch Zusatz von etwas Kalilauge die Trennung zu bewerkstelligen. Dieser Zusatz hat die Wirkung, die Dissoziation des Kaliumnickelocyanids zurückzudrängen. Man verfährt in folgender Weise.

Zur Lösung, welche etwa 0,17 g Cadmium und 0,16 g Nickel

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 919 (1899).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 122 (1893).

enthält, fügt man 3 g Cyankalium und 2 g Kalium- oder Natriumhydroxyd, verdünnt auf 175 ccm und elektrolysiert bei  $40^{\circ}$  mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,03$  bis  $0,04$  Amp. und 2,25 bis 3 Volt Spannung.

Um in der von Cadmium befreiten Lösung das Nickel nach der allgemein als die beste anerkannten Ammoniakmethode zu fällen, zersetzt man die Cyanide durch Kochen mit Schwefelsäure, neutralisiert mit Ammoniak und verfährt nach S. 179.

### Trennung des Cadmiums von Silber.

Das Silber läßt sich in salpetersaurer Lösung nach der S. 139 angegebenen Methode mit einer Maximalspannung von 1,35 bis 1,38 Volt abscheiden.

Die salpetersaure Lösung des Cadmiums kann zur Fällung dieses Metalls in eine essigsäure umgewandelt werden, dadurch, daß man eine zur Bindung der Salpetersäure genügende Menge von Natriumacetat hinzufügt. In dieser auf  $50^{\circ}$  erhitzten Lösung wird das Cadmium durch einen Strom von  $ND_{100} = 0,05$  bis  $0,06$  Amp. bei 3,5 Volt Spannung gefällt. Das Auswaschen geschieht ohne Unterbrechung des Stromes.

Das Silber kann auch in cyankalischer Lösung abgetrennt werden, indem man zu der etwa 0,15 g von jedem Metalle enthaltenden Lösung 2 g Cyankalium hinzufügt, auf 125 ccm verdünnt und die auf rund  $70^{\circ}$  erhitzte Flüssigkeit mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,02$  Amp. und 2,1 Volt elektrolysiert. — Die cyankalische Lösung des Cadmiums kann man nach S. 126 zur Fällung dieses Metalls weiter behandeln.

### Trennung des Cadmiums von Zink.

In schwefelsaurer Lösung. — Die Werte für die Zersetzungsspannungen der Sulfatlösungen beider Metalle liegen weit genug auseinander (in normaler Lösung:  $CdSO_4$  2,24 Volt,  $ZnSO_4$  2,54 Volt), um auf diesen Umstand eine Trennung der beiden Metalle mittels begrenzter Badspannung gründen zu können. Diese Trennung kann außerdem infolge der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Cadmium in ziemlich stark saurer Lösung vorgenommen werden, wodurch es möglich wird, Cadmium selbst von verhältnismäßig großen Mengen Zink zu trennen. Nach P. Denso<sup>1)</sup> macht man die Lösung, welche

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 470 (1903).

etwa 0,1 g Cadmium und dieselbe Menge Zink enthält, mit Schwefelsäure 0,2 n-sauer ( $1\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) und elektrolysiert unter Anwendung von Drahtnetzelektroden die etwa 100 ccm betragende Lösung mit einem Strome von nicht mehr als 2,6 Volt<sup>1)</sup>, was einer Stromstärke von 0,08 Amp. entspricht. Die Fällung des Cadmiums ist bei gewöhnlicher Temperatur nach 6 Stunden beendet.

Aus einer Lösung, welche neben etwa 0,2 g Cadmium 9 g Zink enthielt und durch zugefügte Schwefelsäure normal sauer gemacht war, wurde das Cadmium mit einer Spannung von 2,6 bis 2,88 Volt (0,22 Amp.) über Nacht quantitativ gefällt.

Diese Trennung in schwefelsaurer Lösung durch begrenzte Spannung ist deshalb vorteilhaft, weil auch das Kupfer, welches häufig mit Cadmium und Zink zusammen vorkommt, nach demselben Prinzip in schwefelsaurer Lösung abgeschieden werden kann (vgl. S. 109).

In der vom Cadmium befreiten Lösung kann man das Zink nach Neutralisation der freien Säure in alkalischer Lösung fällen (S. 171).

In essigsaurer Lösung. — Man versetzt die 100 ccm betragende Lösung der beiden Metalle mit etwa 3 g Natriumacetat und einigen Tropfen freier Essigsäure und fällt das Cadmium in der auf annähernd  $70^\circ$  erwärmten Lösung mit einem Strome von  $\text{ND}_{100} = 0,10$  Amp. und 2,2 Volt. Die Abscheidung von 0,2 g Metall erfordert rund 4 Stunden (A. Yver<sup>2)</sup>.

Im Laboratorium der technischen Hochschule München ist die vorstehende Methode in folgender Weise abgeändert worden. Zu der schwefelsauren Lösung der beiden Metalle fügt man Natronlauge, bis ein bleibender Niederschlag auftritt, löst denselben in möglichst wenig Schwefelsäure, verdünnt auf ca. 70 ccm und reduziert das Cadmium mit einem Strome von  $\text{ND}_{100} = 0,07$  Amp. Ist die größte Menge des Metalls gefällt, so neutralisiert man die freie Schwefelsäure mit Natronlauge, fügt 3 g Natriumacetat hinzu und elektrolysiert die auf etwa  $45^\circ$  erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von 0,03 Amp. Die Badspannung hält man auf etwa 2,4 Volt.

In Oxalatlösung. — Nach den im hiesigen Laboratorium

<sup>1)</sup> Die Badspannung muß etwas größer sein als die Zersetzungsspannung, um den Ohmschen Widerstand des Elektrolyten zu überwinden (s. S. 30).

<sup>2)</sup> Bull. de la Soc. Chim. de Paris **34**, 18 (1880).

von S. Eliasberg<sup>1)</sup> und A. Waller<sup>2)</sup> ausgeführten Versuchen sind die günstigsten Bedingungen folgende. In der etwa 120 ccm betragenden Lösung der Chloride von Cadmium und Zink löst man 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat, erwärmt auf 80 bis 85° und fällt das Cadmium mit einem Strome von 0,01 bis 0,03 Amp., wobei die Spannung nicht über 2,4 Volt gehen darf.

Das Auswaschen geschieht bei Stromdurchgang, wodurch die Zinklösung stark verdünnt wird. Man konzentriert sie durch Eindampfen und fällt das Zink nach S. 178 in der mit Weinsäure sauer zu haltenden Lösung.

## Blei.

### Trennung des Bleis von anderen Metallen.

Wie S. 120 erörtert wurde, scheidet man das Blei in allen Fällen nur in der Form von Superoxyd auf der Anode ab. Die große Menge von Salpetersäure, welche der Elektrolyt zu diesem Zweck enthalten muß, ermöglicht eine Trennung des Bleis von fast allen anderen Metallen, ohne daß es indes immer gelingt, das Bleisuperoxyd und ein anderes Metall gleichzeitig abzuscheiden. Das Verfahren zur gleichzeitigen Abscheidung geringer Mengen von Blei neben Kupfer ergibt sich nach S. 227; wie bei größeren Mengen von Blei zu verfahren ist, wurde an derselben Stelle beschrieben.

Nach den von G. Vortmann<sup>3)</sup> 1907 veröffentlichten Versuchen ist eine genaue Trennung des Bleis nur möglich von Kupfer. Bei Gegenwart anderer Metalle sollen Anteile derselben in den Bleisuperoxydniederschlag übergehen. Diese Angaben sind bislang von keiner Seite bestätigt worden. Es wird sich jedoch bei genauen Bestimmungen bis dahin empfehlen, das erhaltene Bleisuperoxyd in Salpetersäure unter Zusatz von wenig Oxalsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Bei Gegenwart von Arsen, Tellur, Silber, Wismut und Chloriden fallen die Resultate, wie hier und anderwärts bestätigt wurde, zu hoch aus.

In einer Lösung, welche 15 bis 20% Salpetersäure von der S. 121 angegebenen Stärke enthält, kann das Blei von den nachstehend aufgeführten Metallen unter den S. 121 aufgestellten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 548 (1885).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 241 (1897).

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 351, 283 (1907).

Versuchsbedingungen getrennt werden: Alkalimetalle, Aluminium, Barium, Beryllium, Chrom, Eisen, Cadmium, Calcium, Kobalt, Magnesium, Nickel, Quecksilber, Strontium, Uran, Zink, Zirkonium.

### Trennung des Bleis von Antimon.

Eine Trennung der beiden Metalle auf elektroanalytischem Wege ist nicht bekannt. Jedoch läßt sich nach H. Nissenson und B. Neumann<sup>1)</sup> leicht eine Trennung auf gewöhnlichem Wege erzielen, worauf jedes Metall einzeln bestimmt werden kann. Handelt es sich z. B. um die Analyse von Hartblei (Buchdruckerlettern usw.), so bringt man 2,5 g der zerkleinerten Legierung in einen 250 ccm-Kolben, fügt 10 g Weinsäure, 15 ccm Wasser und 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu und löst unter Erwärmen auf. Die klare Lösung wird mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Das ausgeschiedene Bleisulfat ist dank der großen Menge von Weinsäure vollständig frei von Antimon, wovon die Autoren sich überzeugt haben. Man filtriert durch ein trockenes Filter, macht 50 ccm des Filtrats mit Natronlauge stark alkalisch, kocht nach Zusatz von 50 ccm gesättigter Natriumsulfidlösung auf, filtriert sofort und wäscht Filter und Niederschlag (häufig aus Kupfersulfid bestehend) aus. Die Fällung des Antimons geschieht auf Zusatz von Cyankalium in der heißen Lösung nach S. 144.

Kommt es auch auf die Bestimmung des Bleis an, so ist die aus einer Einwage von 2,5 g erhaltene Menge Bleisulfat zu groß für eine elektrolytische Bestimmung nach S. 229. Man wäscht alsdann das abfiltrierte Sulfat mit Wasser, dem auf 250 ccm etwa 10 g Weinsäure und 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt werden, bis zur vollständigen Verdrängung der Antimonlösung aus, verdrängt Weinsäure und Schwefelsäure durch Alkohol und bestimmt das Bleisulfat durch Wägung.

## Silber.

### Trennung des Silbers von Aluminium.

Bei der Fällung des Silbers in salpetersaurer Lösung nach S. 139 bleibt Aluminium in Lösung.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 19, 1142 (1895).

### Schnelltrennung des Silbers von Aluminium.

Ashbrook erhielt mittels der rotierenden Spiralanode (s. S. 226) wohl quantitative Fällung des Silbers, aber die Niederschläge haften schlecht und waren schwierig ohne Verlust zu waschen. Die Bedingungen für die Abscheidung von 0,26 g Silber neben 0,25 g Aluminium waren: Volumen 125 ccm; 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,43);  $ND_{100} = 3$  Amp., 3,5 Volt; Dauer 15 Min.

Unter denselben Bedingungen läßt sich Silber trennen von Blei, Chrom, Eisen, Cadmium, Kobalt, Magnesium, Mangan, Nickel, Zink.

### Trennung des Silbers von Antimon.

Die von H. Freudenberg<sup>1)</sup> auf Einhaltung einer Maximalspannung sich gründenden Methoden sind von A. Fischer<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium durchgeprüft und in folgender Weise ergänzt worden.

#### 1. Abscheidung des Silbers in salpeter-weinsaurer Lösung.

Der zur Lösung des Antimons erforderliche Zusatz von Weinsäure wirkt insofern günstig, als diese Säure den Badwiderstand bedeutend vermehrt und die Zersetzungsspannung des Silbers in einer solchen Lösung um etwa 0,3 Volt höher liegt als in einer nur Salpetersäure enthaltenden Lösung. Man kann daher bei Ausfällung der letzten Silbermengen die Badspannung unbedenklich auf 1,45 Volt erhöhen, ohne daß Schwambildung eintritt. Man verfährt in folgender Weise: Die Lösung, welche 0,24 bis 0,29 g Silber und 0,18 bis 0,34 g Antimon, und zwar in fünfwertigem Zustande enthalten kann, wird mit 5 g Weinsäure und 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt, auf 160 ccm verdünnt und auf 50 bis 60° erwärmt. Man elektrolysiert zunächst 3 Stunden lang mit einer Spannung von 1,35 Volt, entsprechend 0,12 Amp., wonach die Hauptmenge des Silbers abgeschieden ist, danach erhöht man die Spannung auf 1,4 bis 1,45 Volt. Nach 8 bis 9 Stunden ist das Silber vollständig und frei von Antimon gefällt, weil dieses unter den vorhandenen Bedingungen erst bei einer Spannung zwischen 1,5 und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 109 (1893).

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 3345 (1903).

1,6 Volt zu Metall reduziert wird. Die Stromstärke geht dabei bis auf 0,02 Amp. zurück. Die Weinsäure verhindert infolge ihrer reduzierenden Wirkung die Bildung von Silbersuperoxyd, so daß der sonst zu demselben Zwecke dienende Alkoholzusatz unnötig ist. Elektrolysiert man bei gewöhnlicher Temperatur, so dauert die Fällung bis 18 Stunden. Das Auswaschen muß bei Stromdurchgang vorgenommen werden.

Zur Herstellung des Elektrolyten für die Bestimmung des Antimons braucht man die Lösung nur durch Eindampfen zu konzentrieren und, nach der Neutralisation mit Natronlauge, mit 80 ccm einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid zu versetzen. Man fügt noch etwas Cyankalium hinzu (vgl. S. 149) und elektrolysiert mit 1 bis 1,5 Amp. bei 1,3 bis 1,6 Volt und 60 bis 70°.

## 2. Abscheidung des Silbers in cyankalischer Lösung.

Auch bei dieser Methode muß das Antimon im fünfwertigen Zustande in der Lösung sein. Der Grund hierfür liegt in folgenden Verhältnissen. In einer etwa 0,3% Silber und etwas Weinsäure enthaltenden Lösung von Kaliumsilbercyanid beginnt die Abscheidung des Metalls bei einer Spannung zwischen 1,9 und 2 Volt. Diese muß jedoch zuletzt auf 2,5 bis 2,6 Volt erhöht werden, wenn die Ausfällung des Silbers nicht zu sehr verzögert werden soll. Die Antimonabscheidung beginnt in derselben Lösung erst oberhalb 2,6 Volt, wenn das Antimon fünfwertig ist, dagegen schon zwischen 2 und 2,1 Volt bei dreiwertigem Antimon. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit der Abscheidung von antimonfreiem Silber neben fünfwertigem und die Unmöglichkeit einer solchen neben dreiwertigem Antimon.

Zur Ausführung der Trennung verfährt man wie folgt: Die Lösung muß in 150 bis 180 ccm 0,5 bis 1 g Weinsäure und 3 bis 5 g Cyankalium enthalten. Man erwärmt auf 40 bis 50° und elektrolysiert mit einem Strome, dessen Spannung 2,5 Volt beträgt, aber 2,6 Volt nicht übersteigen kann. Die Stromstärke ist anfangs 0,18 Amp. und fällt gegen Ende auf etwa 0,04 Amp. Die Fällung dauert ungefähr 8 Stunden (bei gewöhnlicher Temperatur 19 bis 20 Stunden). Das Auswaschen des Niederschlags kann bei schneller Ausführung nach Unterbrechung des Stromes erfolgen.

In der durch Verdampfen eingedampften und mit noch etwas Cyankalium versetzten Lösung kann das Antimon, wie vorhin beschrieben, bestimmt werden.

Was die Wahl der einen oder anderen der beiden Trennungsmethoden betrifft, so dürfte sich die Cyankaliummethode wegen der beschränkten Löslichkeit der Antimoniate in den Fällen empfehlen, wo weniger Antimon als Silber zugegen ist.

Das anzuwendende Cyankalium muß ganz rein und frei von Cyanat sein und vor jeder Operation frisch gelöst werden. Unreines Präparat gibt Anlaß zur Bildung unschöner, gelbgrüner Silberniederschläge, deren Gewicht zu hoch gefunden wird.

### Trennung des Silbers von Arsen.

Die Abscheidung des Silbers gelingt in cyankalischer Lösung unter den vorhin angegebenen Bedingungen für die Trennung des Silbers von Antimon, vorausgesetzt, daß das Arsen im fünfwertigen Zustande vorliegt.

### Trennung des Silbers von Blei.

Während nach S. 139 zur guten Abscheidung des Silbers schwacher Säuregehalt der Lösung und schwache Badspannung erforderlich sind, gelingt die gute Abscheidung des Bleisuperoxyds nach S. 121 nur in stark saurer Lösung durch hohe Spannung. Diese entgegengesetzten Eigenschaften benutzen Arth und Nicolas<sup>1)</sup> zur Bestimmung kleiner Mengen Silber neben großen Mengen von Blei. Da in diesem Falle das Volumen der Lösung, der großen Einwage entsprechend, ziemlich bedeutend ist, so benutzt man als Elektrolysiergefäß ein Becherglas und wendet die Netzelektroden an (S. 59). Je nach dem Silbergehalt wägt man 2,5 bis 100 g des silberhaltigen Bleis in Salpetersäure, muß aber, da es auf den richtigen Gehalt des Elektrolyten an freier Säure ankommt, die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen bis zur Trockne verjagen. Den Salzrückstand löst man in Wasser und bemißt das Volumen der Lösung ungefähr so, daß auf 2,5 g Einwage 130 ccm, auf 5 bis 20 g etwa 300 ccm, auf 40 bis 100 g dagegen 500 ccm Gesamtvolumen kommen. Hierzu fügt man 1 Volumprozent konzentrierte Salpetersäure und 6 ccm Alkohol von 95° (vgl. S. 139). Bei einem geringeren Gehalt an Säure könnte sich etwas Blei mit dem Silber abscheiden. Die Lösung wird auf 55 bis 60° erwärmt und mit einem Strome von der Maximalspannung 1,1 Volt elektrolysiert. Höhere Spannung kann

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. Chim. de Paris [3], 29, 633 (1903).

schwammförmige Abscheidung zur Folge haben. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Abscheidung verzögert oder unvollständig. In etwa 7 Stunden ist die Fällung des Silbers beendet. Ist das Flüssigkeitsvolumen ziemlich groß, so muß man den Strom etwas länger einwirken lassen und auch die Lösung häufig durchrühren, um die Zuwanderung des Silbers zur Kathode zu beschleunigen.

Die Autoren geben für die Brauchbarkeit der Methode zahlreiche Belege, bei denen die Mengenverhältnisse der beiden Metalle abwechseln zwischen 0,011 g Ag auf 2,5 g Pb und 0,001 g Ag auf 100 g Pb. Handelt es sich um die Bestimmung von noch geringeren Silbermengen, so wägt man größere Mengen Metall ein, muß dann aber auch das Volumen der Lösung vermehren, immer unter Einhaltung des genannten Prozentsatzes an Säure. In konzentrierten Lösungen scheidet sich zuweilen Bleisuperoxyd an der Anode ab, was ohne Bedeutung für die Operation ist. Sollte die Gewichtszunahme der Kathode zu gering sein, um mit Sicherheit bestimmt werden zu können, so kann man dieselbe Kathode wieder in eine neue Lösung oder nacheinander in mehrere Lösungen einstellen.

Geringe Mengen von Kupfer oder Wismut, die sich in einem Handelsblei befinden können, stören die Analyse nicht, weil sie bei der niedrigen Spannung nicht abgeschieden werden.

### Schnelltrennung des Silbers von Blei.

Der Übelstand, welcher die Trennung größerer Mengen Silbers von Blei ungenau macht, ist die Abscheidung von Silbersuperoxyd zusammen mit dem Bleisuperoxyd. Das Silbersuperoxyd ist jedoch in der Siedehitze in stark saurer Lösung sehr unbeständig, und auf diese Eigenschaft gründet Sand (Quelle, S. 41) die Trennung, d. h. die Abscheidung des Bleis. Die Lösung enthielt in 85 ccm etwa 0,28 g Blei und 0,27 g Silber; sie wurde mit 10 bis 15 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und während der ganzen, 10 Minuten dauernden Operation im Sieden erhalten. Als Anode zur Aufnahme des Bleisuperoxyds dient die äußere Drahtnetzelektrode (S. 71), und die innere (Kathode) machte 300 bis 600 Umdrehungen in der Minute. Die Badspannung betrug 1,6 bis 1,7 Volt, die Stromstärke 3 bis 4 Amp.

Bevor man zur Fällung des Silbers in der von Blei befreiten Lösung schreitet, muß die geringe Menge Silber, welche sich während der Abscheidung des Bleisuperoxyds stets auf

der Kathode ansetzt, in der säurehaltigen Flüssigkeit in Lösung gebracht werden. Darauf wird die Lösung behufs Fällung des Silbers in Acetatlösung umgewandelt.

### Trennung des Silbers von Wismut.

Wismut steht in der elektrischen Spannungsreihe dem Kupfer sehr nahe. Es gelang daher schon H. Freudenberg<sup>1)</sup>, durch seine auf Spannungsunterschiede gegründeten Methoden das Silber unter ähnlichen Bedingungen von Wismut zu trennen, wie er Silber von Kupfer getrennt hatte. Die besten Bedingungen für die Abscheidung des Silbers neben Kupfer nach dieser Methode sind von Küster und v. Steinwehr (S. 139) ausgearbeitet worden. Die Trennung des Silbers von Wismut ist nach demselben Verfahren auszuführen.

### Schnelltrennung des Silbers von Wismut.

Diese kann nach Sand in derselben Weise bewerkstelligt werden wie die Trennung des Silbers von Kupfer S. 224.

### Trennung des Silbers von Platin.

Nach L. G. Kollock<sup>2)</sup> läßt sich aus einer Lösung, welche in etwa 125 ccm ungefähr 0,2 g von jedem Metall und 1,25 g reines Cyankalium enthält, bei 70° das Silber mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,04$  Amp. und 2,5 Volt in ca. 3 Stunden abscheiden.

Zur Schnelltrennung kann man wie bei der Trennung des Silbers von Kupfer (S. 223) verfahren. Etwa 0,12 g Silber werden in Gegenwart von 1,5 g Cyankalium mit einem Strome von 3 Volt Spannung in 20 Minuten gefällt. Die Stromstärke sinkt von anfangs 0,25 schließlich auf 0,05 Amp. (Julia Langneß).

### Trennung des Silbers von Selen.

Da Silberselenit zu seiner Lösung eine größere Menge Salpetersäure erfordert, als mit einer guten Silberabscheidung verträglich ist, so benutzte J. Meyer<sup>3)</sup> gelegentlich der Bestimmung des Atomgewichtes des Selens eine cyankalische Lösung als

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 108 (1893).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 911 (1899).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 31, 391 (1902).

**Elektrolyt.** Das Silberselenit wird in etwa 100 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Cyankalium und Erwärmen auf 60 bis 70° gelöst und mit einer Spannung von 2,25 Volt, die gegen Schluß auf 3,65 Volt gesteigert wird, elektrolysiert. Die genannte Temperatur wird während der ganzen Dauer der Operation (etwa 6 Stunden) beibehalten. Mit Hilfe einer Thermosäule oder der S. 205 beschriebenen Anordnung hat man es in der Hand, die Badspannung konstant zu halten. Als Elektroden können Platinschale und Scheibenanode dienen.

Eine elektrolytische Bestimmung des Selen ist nicht bekannt. Man versetzt die cyankalische Lösung mit einem sehr geringen Überschuß von Salzsäure, darauf mit 1 bis 2 g Hydrazinsulfat<sup>1)</sup> und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Selen in die schwarze Modifikation übergegangen und die überstehende Lösung klar ist. Das Selen wird auf einem Asbestfilter (Röhrchen oder Goochtiegel) abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen bei 100 bis 110° gewogen.

### Trennung des Silbers von Zink.

Nachdem E. F. Smith und Spencer gefunden hatten, daß die Trennungen in cyankalischer Lösung beim Erwärmen des Elektrolyten bedeutend schneller erfolgen als bei gewöhnlicher Temperatur, hat der erstere Autor gemeinsam mit D. L. Wallace<sup>2)</sup> die genaueren Bedingungen für diese Methode ermittelt, aber ohne Rücksicht auf die Spannung zu nehmen. In diesem Punkte wurde das Verfahren im hiesigen Laboratorium durch M. Heidenreich vervollkommnet; er fand, daß die Trennung am besten bei einer Temperatur von 60 bis 70° und einer Badspannung von 1,9 bis 2 Volt gelingt. Die Lösung enthielt in 120 ccm 0,2 bis 0,25 g Silber, 0,16 g Zink und 2 bis 2,5 g Cyankalium. Als Elektroden dienten die mattierte Schale und Scheibenkathode; mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,05$  bis 0,02 Amp. dauerte die Fällung des Silbers  $6\frac{1}{2}$  Stunden.

Fügt man nur 1 g Cyankalium zu einer Lösung, welche etwa 0,1 g von jedem Metall enthält, so beansprucht die Fällung des Silbers mit  $ND_{100} = 0,032$  bis 0,038 Amp. und 2,76 Volt nach L. G. Kollock<sup>3)</sup> nur 3 Stunden.

<sup>1)</sup> P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2393 (1898).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 312 (1895).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 911 (1899).

### Schnelltrennung des Silbers von Zink.

Diese hat J. Langneß in einer 0,12 g Silber und 2,5 g Cyankalium enthaltenden Lösung mit 3 Volt und 0,35 Amp. (gegen Ende 0,08) in 20 Minuten ausgeführt. Die übrigen Bedingungen sind die bei der Trennung des Kupfers von Silber (S. 223) angegebenen.

## Quecksilber.

### Trennung des Quecksilbers von Aluminium.

Die Trennung kann unter denselben Bedingungen ausgeführt werden wie die Fällung des Quecksilbers in salpetersaurer Lösung (S. 143).

### Trennung des Quecksilbers von Antimon, Arsen, Zinn.

In ammoniakalischer Tartratlösung läßt sich Quecksilber sowohl von jedem einzelnen der drei anderen Metalle als auch von allen zusammen trennen. Eine Lösung, welche etwa 0,1 g von jedem der vier Metalle enthält, wird mit 8 g Weinsäure und 30 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Ammoniak versetzt, auf 175 ccm verdünnt und bei 60° mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,05$  Amp. und 1,7 Volt elektrolysiert, wodurch das Quecksilber in 6 Stunden gefällt wird.

Ist nur eines der drei letzteren Metalle zugegen, so genügt der Zusatz von 5 g Weinsäure und 15 bis 20 ccm Ammoniak (S. C. Schmucker).<sup>1)</sup>

### Trennung des Quecksilbers von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und den Alkalimetallen.

Dieselben Bedingungen gelten wie für die Trennung von Aluminium, also auch wie für die Bestimmung des Quecksilbers in salpetersaurer Lösung.

### Trennung des Quecksilbers von Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen.

Auch diese Trennungen lassen sich in salpetersaurer Lösung in derselben Weise ausführen wie die Trennung von Aluminium.

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 15, 204 (1893).

In cyankalischer Lösung kann Quecksilber von Cadmium getrennt werden, wenn man zu der etwa 0,12 g Quecksilber und 0,22 g Cadmium enthaltenden Lösung 2,5 g Cyankalium fügt, auf 125 ccm verdünnt und mit einem Strom von  $ND_{100} = 0,018$  Amp. und 1,7 Volt elektrolysiert. Die Fällung des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur dauert etwa 7 Stunden.

### Trennung des Quecksilbers von Mangan.

In schwefelsaurer Lösung erhält man das Quecksilber als Metall an der Kathode und das Mangan als Superoxyd an der Anode (Schale). Jedoch haftet das Mangan nicht immer genügend fest, besonders nicht, wenn mehr als 0,06 g Mangan zugegen ist. Daß auch von Quecksilber nicht größere Mengen vorhanden sein dürfen, ergibt sich aus dem Umstande, daß hier die Scheibe als Kathode benutzt wird, auf deren kleiner Oberfläche nur wenig Metall, ohne abzutropfen, niedergeschlagen werden kann. Wenn es sich um größere Mengen handelt, wendet man zweckmäßig Drahtnetzelektroden an.

Nach B. Neumann säuert man die Lösung mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und elektrolysiert mit  $ND_{100} = 0,4$  bis 0,6 Amp. und 4 Volt Spannung.

### Trennung des Quecksilbers von Selen.

E. F. Smith<sup>1)</sup> hat diese Trennung in einer cyankalischen Lösung (vgl. S. 144), welche etwa 0,13 g Quecksilber, 0,25 g Natriumselenat und 1 g Cyankalium enthielt, ausgeführt. Das Volumen betrug 150 ccm, die Temperatur 60<sup>0</sup><sup>2)</sup>, und nach 5 bis 6 Stunden war das Quecksilber durch einen Strom von 0,03 Amp. und 3 Volt abgeschieden. Über die Bestimmung des Selens vgl. S. 257.

### Trennung des Quecksilbers von Tellur.

Diese gelang Smith (s. vorhin) in cyankalischer Lösung nicht, dagegen wohl in salpetersaurer Lösung. Die Bedingungen waren: Quecksilber ca. 0,13 g, Natriumtellurat 0,25 g, Schwefelsäure (spez. Gew. 1,43) 3 ccm, Volumen 150 ccm, Tem-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc, 25, 894 (1903).

<sup>2)</sup> Über die Möglichkeit eines Verlustes an Quecksilber vgl. S. 142.

peratur  $60^{01}$ ),  $ND_{100} = 0,04$  bis  $0,05$  Amp., Spannung 2 bis 2,25 Volt; Dauer 5 Stunden.

### Trennung des Quecksilbers von Zink.

In cyankalischer Lösung hat L. G. Kollock<sup>2)</sup> diese Trennung unter folgenden Bedingungen erreicht: Quecksilber ca. 0,11 g, Zink 0,1 g, Cyankalium 1,5 bis 2 g, Volumen 125 cm, Temperatur  $60^{01}$ ),  $ND_{100} = 0,02$  bis  $0,05$  Amp., Spannung 2,5 bis 3 Volt, Dauer 4 Stunden.

### Schneltrennung des Quecksilbers von Wismut.

Diese kann nach Sand in gleicher Weise wie die Trennung des Quecksilbers von Kupfer vorgenommen werden (s. S. 227).

## Antimon.

### Trennung des Antimons von Zinn.

Die quantitative Scheidung des Antimons von Zinn, welche bekanntlich auf gewöhnlichem gewichtsanalytischem Wege nicht geringe Schwierigkeiten bietet und unsichere Resultate liefert, läßt sich durch Elektrolyse ebenso leicht wie genau ausführen. Die quantitative Fällung des Antimons bei Gegenwart von Zinn gelingt aus einer konzentrierten Lösung von Natriummonosulfid, welcher eine gewisse Menge von reinem Natriumhydroxyd beigegeben ist. Es mag hierbei bemerkt werden, daß seit der Aufstellung dieser Methode<sup>3)</sup> bis heute keine andere in Vorschlag gebracht worden ist.

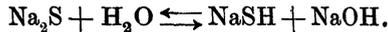
Das käufliche Natriummonosulfid des Handels ist, wie schon S. 153 bemerkt wurde, genügend rein (namentlich frei von Aluminium, Eisen). Das Natriumhydroxyd muß ebenfalls chemisch rein sein; es empfiehlt sich daher, das aus Natriummetall hergestellte Präparat zu verwenden. Ein Zusatz von Natriumhydroxyd, welcher bei der Abscheidung des Antimons in Abwesenheit von Zinn entbehrlich ist (S. 148), ist bei der Trennung durchaus erforderlich, und zwar zu dem Zweck, die Anwesenheit von Natriumhydroxydsulfid vollständig unmöglich zu machen. Dieses Salz hat nämlich nicht

<sup>1)</sup> Siehe Note <sup>2)</sup> auf S. 260.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 919 (1899).

<sup>3)</sup> A. Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 17, 2245 (1884); 18, 1110 (1885); 28, 2060 (1895).

allein den Nachteil, die Abscheidung des Antimons zu verzögern, sondern auch den, die Mitfällung des Zinns zu begünstigen. Etwas Natriumhydrosulfid könnte von vornherein in der Lösung des Monosulfids enthalten sein und würde also durch das zugesetzte Hydroxyd in Monosulfid umgewandelt. Es kann sich aber auch Hydrosulfid durch Hydrolyse aus dem Monosulfid bilden:



Diese Zersetzung wird durch Vermehrung der Natriumhydroxydkonzentration vermindert oder ganz verhindert.

Zur Reduktion der Polysulfide, wenn die Lösung gelb gefärbt sein sollte, sowie zur Verhinderung der Bildung solcher im Verlaufe der Elektrolyse muß dem Elektrolyten eine gewisse Menge Cyankalium zugesetzt werden (s. S. 147). Die Abwesenheit von Polysulfiden hat nun aber zur Folge, daß die Reduktionswirkung an der Kathode energischer ist als bei Gegenwart von Polysulfiden; denn in letzterem Falle entfällt ein Teil der Reduktionswirkung auf die Reduktion der Polysulfide, während im ersteren Falle, also bei Abwesenheit von Polysulfiden, ein Teil der Stromarbeit auf Abscheidung von Wasserstoff, oder, bei Anwesenheit von Zinn, auf die Abscheidung dieses Metalls verwandt wird. Weil man nun die Abscheidung von Zinn nicht dadurch verhindern kann, daß man die Badspannung herabsetzt — denn diese muß zur vollständigen Fällung des Antimons wenigstens 0,8 Volt betragen —, so bleibt nur übrig, die Temperatur des Bades unter einer gewissen Grenze zu halten. Als solche hat sich 30° als das günstigste Temperaturmaximum ergeben, wobei die Spannung bis 1,1 Volt betragen kann.

Die von A. Fischer<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium ermittelten günstigsten Versuchsbedingungen für die Trennung des Antimons von Zinn sind folgende: Die Lösung der Salze, oder auch die festen Salze oder Sulfide der beiden Metalle, mit einem Gehalte von etwa 0,3 g Antimon und 0,3 bis 0,5 g Zinn, wird mit einer bei 30° gesättigten Lösung von Natriummonosulfid versetzt, ferner mit 5 bis 15 ccm einer 30%igen Lösung von Cyankalium<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 42, 363 (1907).

<sup>2)</sup> Holland und Bertiaux weisen in ihrem Buche „Analyse des métaux par électrolyse“ (1906) darauf hin, daß der Zusatz von Cyankalium auch den Vorteil biete, geringe Mengen von Kupfer in Lösung zu halten (vgl. S. 147). Sie gehen von der Annahme aus, daß die Antimonfällung in Natriumsulfhydrat, in welchem Kupfersulfid etwas löslich ist, vorgenommen werde. Dieser Fall kann bei der einfachen Antimonbestimmung nur dann eintreten, wenn das Natriummonosulfid einen Gehalt an Hydrosulfid besitzt. Im Falle der Trennung des Antimons

und mit einer konzentrierten Lösung von rund 2 g Natriumhydroxyd. Dann wird, wenn nötig, noch so viel Monosulfid hinzugefügt, daß der ganze, 110 bis 120 ccm betragende Elektrolyt bei 30° mit Monosulfid gesättigt ist, denn eine vollständige Sättigung ist Hauptbedingung für den Erfolg. Der Strom wird auf 1,0 bis 1,1 Volt Badspannung eingestellt, wobei die Stromstärke 0,35 bis 0,64 Amp. beträgt. Der angegebene Zusatz von Cyankalium hat sich nach der Stromstärke in der Art zu richten, daß bei größerer Stromstärke mehr Cyankalium zugefügt wird. Man hält die angegebene Badspannung und die Temperatur von 30° während der ganzen Dauer der Operation bei. Nach 7 bis 8 Stunden ist die Fällung des Antimons beendet, wobei die Stromstärke auf 0,24 bis 0,57 Amp. gesunken ist. Über die Endreaktion und das Behandeln des Niederschlages wurde S. 150 das Nötige gesagt<sup>1)</sup>.

Es wurde schon bei der Bestimmung des Antimons S. 148 darauf hingewiesen, daß bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalihydroxyden die Resultate für Antimon zu hoch ausfallen. Nach den in jüngster Zeit durch Dr. Scheen hier ausgeführten Versuchen hat eine Menge von ca. 2 g Natriumhydroxyd keinen schädlichen Einfluß. Kommt es indes auf zuverlässig genaue Resultate an, so empfiehlt es sich, das abgeschiedene Antimon in Alkalipolysulfid zu lösen, die Lösung in eine andere tarierte Schale zu bringen, die erforderliche Menge Cyankalium hinzuzufügen und alsdann die Elektrolyse zu wiederholen.

### Bestimmung des Zinns nach der Abscheidung des Antimons.

Es wurde S. 151 angedeutet, daß die Abscheidung des Zinns in der Lösung eines Sulfosalzes keine Vorzüge vor der Abscheidung in der Oxalatlösung bietet. Dies gilt um so mehr für den vorliegenden Fall. Denn da eine vollständige Abscheidung des Zinns nur in Ammoniumsulfidlösung möglich ist, so müßte die nach der Fällung des Antimons übrig bleibende Natriumsulfidlösung vorher in Ammoniumsulfidlösung umgewandelt werden. Diese

---

von Zinn kann überhaupt kein Kupfer gelöst sein, weil hier infolge des Zusatzes von Natriumhydroxyd die Anwesenheit von Hydrosulfid unmöglich ist und das Natriummonosulfid kein Kupfer auflöst.

<sup>1)</sup> Will man den Antimonniederschlag auf einen Gehalt an Zinn prüfen, so braucht man nur eine kleine Menge Salzsäure in der Schale umherlaufen zu lassen und die Flüssigkeit sofort zu einer Lösung von Mercurichlorid zu fügen; etwa gelöstes Stannochlorid gibt sich durch eine Trübung von Mercurochlorid zu erkennen.

Operation, welche schon früher, ehe man Cyankalium zum Elektrolyten setzte, umständlich war, ist noch zeitraubender geworden infolge der Notwendigkeit, das Cyankalium, welches die schwammförmige Abscheidung des Zinns begünstigt, vollständig zu zerstören.

Man verfährt daher am einfachsten in der Weise, daß man die Lösung durch Essigsäure zersetzt, die Flüssigkeit erhitzt, bis aller Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> und die Blausäure verjagt sind, und das ausgeschiedene Zinnsulfid abfiltriert. Nachdem man den Niederschlag durch Waschen von der Hauptmenge der Salzlösung befreit hat, breitet man das Filter auf dem Boden einer kleinen Krystallisierschale aus und bringt das Zinnsulfid durch Erwärmen mit 20 g Oxalsäure und Wasser in Lösung. Die Lösung wird in das Elektrolysiergefäß übergeführt, noch mit etwa 10 g Ammoniumoxalat versetzt und, wie S. 151 angegeben, elektrolysiert. Da hier von vornherein ein großer Überschuß von Oxalsäure zugegen ist, so bedarf es keines Zusatzes von Schwefelsäure (vgl. S. 151).

### **Schnelltrennung des Antimons von Zinn unter Kontrolle des Kathodenpotentials<sup>2)</sup>.**

Durch Anwendung einer hohen Temperatur und des höchst zulässigen Kathodenpotentials von 1,75 Volt während des gesamten Verlaufes der Elektrolyse gelangt man zu einer relativ hohen Stromstärke, so daß die Dauer der Abscheidung des Antimons von 7 bis 8 Stunden auf 1 bis 1 $\frac{1}{2}$  Stunden herabgesetzt wird. Um eine Mitfällung des Zinns zu verhüten, muß die Menge des Natriumsulfides allerdings bedeutend erhöht werden. Man braucht zur Trennung ca. 80 g krystallisiertes Natriumsulfid auf ein Volumen von 120 ccm.

Zur Ausführung des Trennungsversuches löst man das Schwefelnatrium am besten in seinem eigenen Krystallwasser unter Erwärmen auf, bringt 0,05 bis 0,2 g Antimon als Natriumsulfantimoniat und 0,5 bis 0,6 g Zinn als Zinnammoniumchlorid oder Schwefelverbindung hinzu und löst darin 2,5 g Kaliumcyanid und 2 g Natriumhydroxyd auf. Man elektrolysiert hierauf die auf 50 bis 60<sup>0</sup> erwärmte Flüssigkeit mit Hilfe des Doppelnetzes bei dem angegebenen Kathodenpotential mit einem Strom von 1,2 bis 0,05 Amp. wobei die Klemmenspannung 1,3 bis 0,9 Volt beträgt. Der Strom-

<sup>1)</sup> Zinnsulfid ist in schwefelwasserstoffhaltiger Flüssigkeit nicht ganz unlöslich.

<sup>2)</sup> Nach A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 231.

ist so zu regulieren, daß das Nullinstrument des Kompensationsapparates immer ein wenig nach der Seite des geringeren Potentials ausschlägt. Der Giterrührer darf nur langsam, nämlich mit 300 bis 400 Touren pro Minute rotieren. Das Ende der Fällung wird durch etwas tieferes Eintauchen der Elektroden in bekannter Weise bestimmt. Falls die Flüssigkeit während der Elektrolyse schwach gelb wird, fügt man Kaliumcyanid in sehr kleinen Mengen als Pulver zum Elektrolyten hinzu und wartet einige Zeit, bevor man weiteres Salz hinzugibt, da die Reduktion zu Monosulfid einige Zeit benötigt. Bei Gegenwart von Sulfaten benutzt man statt Kaliumcyanid das Natriumsalz, da sich sonst schwer lösliches Kaliumsulfat abscheidet. Das Antimon wird nach Beendigung der Trennung gründlich gewaschen, wie üblich getrocknet und gewogen. Das erhaltene Gewicht wird nach K. Hallmann<sup>1)</sup> bei Antimonmengen kleiner als 0,1 g mit dem Faktor 0,967, bei solchen größer als 0,1 g mit 0,979 multipliziert, um dem Übergewicht infolge Einschlüssen Rechnung zu tragen.

### Trennung des Antimons von Arsen<sup>2)</sup>.

Daß sich Arsen durch den Strom in praktischer Weise nicht quantitativ abscheiden läßt, wurde S. 155 erwähnt. Eine Mitabscheidung des Arsens findet jedoch bei der Bestimmung mehrerer Metalle statt, und um diese zu verhindern und einen arsenfreien Metallniederschlag zu erzielen, bedarf es in jedem einzelnen Falle besonderer Maßregeln. Dieses gilt namentlich für die Bestimmung des Antimons in Gegenwart von Arsen, und auch in diesem Falle, wie in anderen, macht sich ein Unterschied im Verhalten des Arsens bemerkbar, je nachdem das Element im dreiwertigen oder im fünfwertigen Zustande vorhanden ist. In einer alkalischen Flüssigkeit wird die arsenige Säure durch den Strom zu Arsensäure oxydiert. Elektrolysiert man aber eine alkalische Flüssigkeit, welche neben arseniger Säure Antimon enthält, so scheidet sich ein Gemenge von metallischem Antimon mit Arsen ab. Anders verhält sich indes die Sache, wenn das Arsen sich als Arsensäure in Lösung befindet: in diesem Falle scheidet sich bei Gegenwart von freiem Alkali aus der konzentrierten Schwefelnatriumlösung nur das Antimon aus. Zur Tren-

<sup>1)</sup> Diss. aus dem hiesigen Laboratorium, Aachen 1911.

<sup>2)</sup> A. Classen und Ludwig, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19, 323 (1886).

nung der beiden Metalle muß demnach das Arsen, wenn es als arsenige Säure in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, zu Arsensäure oxydiert werden. Zu diesem Zweck erwärmt man die Substanz entweder mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Königswasser, entfernt die überschüssige Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade und bringt den Rückstand durch Übergießen mit 80 ccm einer bei 30° gesättigten Lösung von Natriummonosulfid in Lösung. Nachdem man noch die S. 262 angegebene Menge Cyankalium und Natriumhydroxyd hinzugefügt hat, elektrolysiert man genau so wie bei der Trennung des Antimons von Zinn.

Um das Arsen in der von Antimon befreiten Flüssigkeit zu bestimmen, säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt im Wasserbade zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure, filtriert und löst den ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelarsen in Salzsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat. Aus dieser Lösung fällt man nach Übersättigen mit Ammoniak die Arsensäure mit Magnesia-mischung als Ammoniummagnesiumarsenat. Über die weitere Behandlung dieses Niederschlages siehe meine „Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie“ I, 123.

### Trennung des Antimons von Zinn und Arsen.

Da das Arsen durch elektrolytische Methoden nicht von Zinn getrennt werden kann, so muß man es vor der elektrolytischen Fällung des Zinns auf gewöhnlichem analytischem Wege aus der Lösung entfernen. Hierzu eignet sich am besten die Destillation auf Zusatz gewisser Reduktionsmittel, wobei das Arsen in Form von Arsenrichlorid in die Vorlage übergeht. Man kann nun entweder das Arsen durch Destillation von den beiden anderen Metallen trennen, oder man scheidet zuerst das Antimon durch den Strom ab und unterwirft die nur Zinn und Arsen enthaltende Lösung der Destillation. Das zweite Verfahren setzt behufs elektrolytischer Trennung des Antimons von Arsen voraus, daß das Arsen in Form von Arsenat in der Lösung enthalten ist (s. S. 265); es muß also in den meisten Fällen eine Oxydation vorausgehen. Bei der nachfolgenden Destillation des Arsens in Gegenwart von Zinn muß dann das Arsen wieder zur dreiwertigen Form reduziert werden. Für die Ausführung des ersten Verfahrens, d. h. der Destillation des Arsens in Gegenwart der beiden anderen Metalle, ist es gleichgültig, ob das Arsen in der drei- oder in der fünf-

wertigen Form vorliegt; denn auf alle Fälle wird so viel Reduktionsmittel zugesetzt, daß etwa vorhandenes Arsenat reduziert wird. Man wird daher am zweckmäßigsten das erste Verfahren einschlagen, also das Arsen zuerst aus der Gesamtlösung entfernen und darauf Antimon und Zinn elektrolytisch trennen und bestimmen. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich um so mehr, als das von Piloty und Stock vorgeschlagene Reduktionsmittel, Schwefelwasserstoff, keine fremde feste Substanz in die Metalllösung hineinbringt, während man früher Ferrochlorid zur Reduktion des Arsenats benutzte. Man war daher genötigt, den arsenfreien Destillationsrückstand mit Schwefelwasserstoff zu versetzen, um das Zinn, oder Antimon und Zinn, vom Eisen zu trennen; die Sulfide von Zinn und Antimon wurden schließlich zum Zweck der Elektroanalyse in die Sulfosalze umgewandelt.

Die Destillation des Arsens in Gegenwart von Antimon und Zinn findet sich ausführlich in meinen „Ausgewählten Methoden“ I, 130, 175 beschrieben. Den Destillationsrückstand braucht man nur nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, wenn nötig, zu konzentrieren, mit Natronlauge zu neutralisieren und durch Zusatz von Natriummonosulfid, Cyankalium und Natriumhydroxyd in den zur Trennung von Antimon und Zinn geeigneten Elektrolyten umzuwandeln (S. 261).

Liegen die drei Metalle in Form von Schwefelmetallen vor, so bringt man das Gemisch der Sulfide durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung, verjagt das überschüssige Chlor und spült die Lösung mit Salzsäure in den Destillationskolben.

### Trennung des Antimons von Wismut.

Die beiden Metalle können in ähnlicher Weise getrennt werden wie Kupfer und Antimon (S. 234). S. C. Schmucker<sup>1)</sup> versetzt die Lösung mit 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak und elektrolysiert die auf 175 ccm verdünnte und auf 50° erwärmte Lösung mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,022$  Amp. und 1,8 Volt. Nach etwa 6 Stunden ist das Wismut gefällt.

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 15, 203 (1893).

## Zinn.

### Trennung des Zinns von Wolfram.

Die gravimetrischen Methoden zur Trennung des Zinns und Wolframs<sup>1)</sup> sind außerordentlich zeitraubend.

W. D. Treadwell<sup>2)</sup> hat daher die Bedingungen für die elektroanalytische Trennung beider Metalle ermittelt. Die oxalsaure Lösung eignet sich nicht besonders zu diesem Zwecke, da sich aus derselben während der Elektrolyse blaues Wolframoxyd ausscheidet, welches ein Mehrgewicht an Zinn hervorruft. Deshalb vollzieht Treadwell die Trennung in der Sulfosalzlösung, die infolge ihrer alkalischen Reaktion die Abscheidung von Wolframoxiden unmöglich macht. Schwefelammonium- und Schwefelnatriumlösung sind für die eigentliche Trennung gleich geeignet, doch neigt das Zinn in ersterer etwas mehr zur Aufnahme von Schwefel als in letzterer. Da Schwefelnatrium außerdem während der Elektrolyse weniger Schwefelwasserstoff entwickelt als Schwefelammonium, wird es von Treadwell bevorzugt.

Die Trennungsbedingungen sind für Schwefelnatriumlösung folgende. Der Elektrolyt enthält 5 g Natriumhydroxyd, 6 g Natriumsulfid, 10 ccm Natriumbisulfidlösung, 1 g Natriumwolframat (krystallisiert) auf 0,05 bis 0,1 g Zinn<sup>3)</sup>. Letzteres wird in Form einer Stannichloridlösung angewandt. Als rotierende Kathode wird ein Drahtnetz von 35 mm Durchmesser und 49 mm Höhe benutzt, das konzentrisch von einem Anoden-Zylinder aus Platinfolie von 41 mm Durchmesser umschlossen ist. Die Elektrodenanordnung ist in ihrer Wirkung mit derjenigen von H. J. S. Sand und A. Fischer sehr übereinstimmend. Die 60° warme Flüssigkeit wird ohne künstliche Flüssigkeitsbewegung mit 1,0 bis 0,4 Amp. bei einer Badspannung von ca. 2,3 Volt elektrolysiert, bei Bewegung mit 1,7 bis 0,7 Amp. bei 1,8 bis 2,0 Volt. Die Fällung dauert ohne Bewegungen vier, mit rotierender Kathode eine Stunde.

Die Schwefelammoniumlösung enthält 5 bis 10 ccm konz. Ammoniak, 15 bis 25 ccm Ammoniumsulfid und 15 bis

<sup>1)</sup> Vgl. A. Classen, *Ausgew. Methoden d. anal. Chemie* 1901, S. 225, sowie A. Classen, *Quant. Analyse*, 6. Aufl. 1912 S. 349, ferner H. Angenot, *Zeitschr. angew. Chem.* **19**, (1906) 140.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* **19**, (1913) 381.

<sup>3)</sup> Das Volumen der Flüssigkeit ist nicht angegeben, jedoch nach der Versuchsanordnung zu dem üblichen Betrage von 120 ccm anzunehmen.

25 ccm Natriumbisulfidlösung und wird unter Bewegen mit 0,7 bis 1,2 Amp. Stromstärke und einer Badspannung von 1,6 bis 2,3 Volt bei 50 bis 60° elektrolysiert. Die Abscheidung aus dieser Lösung dauert  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde. Wenn man die Elektrolyse sofort nach beendeter Metallfällung unterbricht, ist der durch die Schwefelaufnahme des Zinns bedingte Fehler zu vernachlässigen. Treadwell empfiehlt, das Zinn unmittelbar auf Platin niederzuschlagen, zur Reinigung mit Salzsäure abzulösen und die nach dem Lösen dunkel gefärbte Metalloberfläche durch Glühen mit der Gebläseflamme wieder zu glätten. Auf das in dieser Art gereinigte Platin soll sich das Zinn ebenso glatt wie auf einen Zinnüberzug niederschlagen.

Zur Trennung des Zinns von Molybdän läßt sich die Sulfosalzlösung bisher nicht verwenden.

## Gold.

### Trennung des Goldes von Platin.

Man versetzt die Lösung der beiden Metalle mit 1,5 g Cyankalium, verdünnt auf etwa 250 ccm und fällt das Gold in der auf 70° erwärmten Flüssigkeit mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,01$  Amp. und 2,7 Volt. Die Fällung des Goldes dauert 3 Stunden (L. G. Kollock<sup>1</sup>).

### Schnelltrennung des Goldes von Platin.

J. Langneß<sup>2</sup>) fällt mit Hilfe der rotierenden Platinspirale (500 bis 600 Touren) aus einer cyankalischen Lösung, welche 0,05 bis 0,1 g Gold und 0,04 bis 0,1 g Platin enthält, das Gold in 15 bis 20 Minuten unter folgenden Bedingungen aus: die Lösung der Chloride wird in der Platinschale mit 2 g Cyankalium versetzt, auf etwa 125 ccm verdünnt und in der Siedehitze mit 6 Volt und 2,5 Amp. elektrolysiert.

### Trennung des Goldes von Palladium.

Die Fällung des Goldes erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie bei Gegenwart von Platin: Cyankalium 2 g, Volumen 150 ccm, Temperatur 65°,  $ND_{100} = 0,03$  bis 0,06 Amp., 2,5 Volt. Die Dauer beträgt 5 Stunden.

<sup>1</sup>) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 923 (1899).

<sup>2</sup>) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 470 (1907).

### Schnelltrennung des Goldes von Palladium.

Die Bedingungen sind ähnlich wie die für die Schnelltrennung des Goldes vom Platin: Cyankalium 1 g, 6 Volt, 2 Amp. Die Fällung des Goldes nimmt 10 bis 30 Minuten in Anspruch.

## Platin.

### Trennung des Platins von Iridium.

Wie S. 158 erörtert wurde, läßt sich das Platin aus der sauren Lösung mit Hilfe eines Stromes von  $ND_{100} = 0,05$  Amp. bei 1,2 Volt Spannung in dichtem Zustande ausscheiden. Dieses Verhalten kann zur Trennung des Platins von Iridium benutzt werden, weil letzteres Metall bei den genannten Stromverhältnissen in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Platin enthält keine Spur von Iridium (Classen).

## Molybdän.

### Trennung des Molybdäns von Vanadin.

R. E. Myers<sup>1)</sup> hat mit Hilfe der von E. F. Smith beschriebenen Quecksilberkathode (S. 201) die Abscheidung des Molybdäns in Gegenwart von Vanadin unter folgenden Bedingungen mit gutem Erfolge durchgeführt. Die Lösung, welche 0,095 g Molybdän und 0,1 g Vanadin (1. Fall) oder auch 0,19 g Molybdän und 0,01 g Vanadin (2. Fall) in Form von Natriummolybdat und vanadat enthielt, wurde im 1. Falle mit 20, im 2. Falle mit 30 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und im 1. Falle mit einem Strome von 1,6 bis 2 Amp. und 5 bis 6,5 Volt Spannung, im 2. Falle mit 1,5 Amp. und 4,5 Volt elektrolysiert. Nach 15 oder 17 Stunden wurde die freie Schwefelsäure mit Kalilauge neutralisiert; dann wurden von neuem im 1. Falle 15, im 2. Falle 20 Tropfen Säure hinzugefügt, so daß der Säuregehalt des Elektrolyten gegen Ende der Operation geringer war als während der genannten Zeit. Diese Herabsetzung des Säuregehalts hat sich als vorteilhaft erwiesen, um die letzten Spuren von Molybdän schneller abzuschneiden. Unter diesen Bedingungen wurde dann der Strom noch 3 Stunden lang mit 1 bis 1,5 Amp. und 5 bis 5,5 Volt im 1. Falle, mit 1,2 bis 1,5 Amp. und 5,5 bis 6 Volt im 2. Falle durchgeleitet.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1130 (1904).

Wird der Säuregehalt der Lösung zu sehr vermindert, so tritt an der Anode Abscheidung von Vanadinoxyden auf.

Das Ende der Molybdänfällung gibt sich durch Grünfärbung der Lösung zu erkennen.

Das Molybdän scheidet sich in Form eines glänzend weißen Amalgams aus, welches mit Wasser, Alkohol und Äther, wie S. 201 angegeben, gewaschen, danach getrocknet und mit dem Elektrolyisiergefäß zusammen gewogen wird.

### Trennung des Molybdäns von Wolfram.

Wolfram und Molybdän sind sich in vielen Reaktionen so ähnlich, daß ihre scharfe Trennung auf rein chemischem Wege den größten Schwierigkeiten begegnet. Die Molybdänsäure findet sich im Gange der quantitativen Analyse stets als Beimengung der Wolframsäure vor. Die beste chemische Trennung ist noch die, beide Säuren in Ammoniak zu lösen, um das Molybdän nach Zusatz von Weinsäure mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Da die quantitative Fällung des Molybdänsulfides sehr schwierig durchzuführen ist, sind die Ergebnisse trotz des erheblichen Zeitaufwandes meist recht ungenau.

A. Fischer hat daher im Jahre 1914 im hiesigen Laboratorium<sup>1)</sup> beide Metalle elektroanalytisch getrennt. Das Prinzip der Trennung besteht darin, das Molybdän als Molybdänoxyd in essigsaurer Lösung bei begrenztem Kathodenpotential abzuscheiden und das Wolfram an seiner Ausfällung durch Komplexbildung zu verhindern.

Da sich Weinsäure als Komplexbildner nicht bewährt, wurde aus theoretischen Gründen Borsäure gewählt, die mit der Wolframsäure zu der komplexen Borwolframsäure  $(H_9[B(W_2O_7)_6])$  zusammentritt. Ihre Menge darf nicht zu groß sein, da sonst die Abscheidung des Molybdänoxydes sehr verlangsamt wird, ein Zeichen dafür, daß das Molybdän gleichfalls eine komplexe Verbindung mit der Borsäure bildet, jedoch von größerer Unbeständigkeit, als die entsprechende Wolframverbindung. Als Leitsalz bewährt sich am besten Ammoniumchlorid. Von gutem Einfluß ist ein kleiner Zusatz von Alkohol, der als sehr reaktionsfähiger Depolarisator anscheinend die Rückoxydation des 3-wertigen Molybdäns zu 6-wertigem Molybdän verhindert. Die

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 27, 331 (1914), sowie Chem. Ztg. 38, 746 (1914). Die grundlegenden Versuche wurden in Gemeinschaft mit Dr. M. Nakao angestellt und sind infolge der äußeren Umstände bisher nicht veröffentlicht.

Versuchsbedingungen, deren Nachprüfung Cl. Lageman im hiesigen Institute durchführte, sind folgende.

Der Elektrolyt enthält in einem Gesamtvolumen von 130 ccm 0,05 bis 0,15 g Molybdän als Ammoniummolybdat sowie 0,04 bis 0,12 g Wolfram als Ammoniumwolframat und erhält einen Zusatz von 1,5 g Ammoniumchlorid, 1 ccm Alkohol und 1 ccm Essigsäure (50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), sowie einen dem 10-fachen Gewicht des Wolframs entsprechenden Zusatz von 0,4 bis 1,2 g Borsäure B(OH)<sub>3</sub>.

Man elektrolysiert die 85 bis 90<sup>0</sup> warme Flüssigkeit mit 0,14 bis 0,09 Amp., einer Badspannung von 2,2 bis 1,9 Volt bei einer Tourenzahl der Scheibenanode von 400 bis 600 pro Minute. Die Stromstärke wird so reguliert, daß das Potential der Hils-elektrode<sup>1)</sup> 0,85 bis bis 0,95 Volt beträgt. In 2 bis 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden ist das Molybdänsesquioxid als schwarzer, glänzender Niederschlag auf der Platinschale abgeschieden. Das Ende der Reaktion wird durch Auffüllen der Schale mit etwas Wasser festgestellt. Das Molybdänoxid wird mit heißem Wasser ausgewaschen und im elektrischen Schalenofen bei 425<sup>0</sup> in Molybdäntrioxyd übergeführt.

## Uran.

### Trennung des Urans von Molybdän.

Die bei Uran für die Schnellfällung aus Ammoniumkarbonat-lösung (letzte Rubrik der Tabelle S. 196) angegebenen Versuchsbedingungen ermöglichten A. Fischer<sup>2)</sup> eine Trennung des Urans von Molybdän. Nach den in Gemeinschaft mit Dr. M. Nakao im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen hängt das Gelingen der Trennung in erster Linie von einer genauen Einstellung der Azidität der Lösung auf eine H-ionenkonzentration von 10<sup>-9</sup>- bis 10<sup>-11</sup>-Normalität ab. Da ihre Beobachtung mittels Farbstoffindikatoren zu langsam und nicht kontinuierlich genug vor sich geht, wurde die Azidität mittels einer Wasserstoffelektrode laufend gemessen. Die H-Elektrode muß möglichst klein gehalten sein, um sie in der Platinschale neben den übrigen Apparaten, wie Thermometer, Glaskreuz und Hilfselektrode noch unterbringen zu können. Sie besteht aus einem Glasrohr von 5 mm lichter Weite, 14 cm Länge, welches in senkrechter Lage in das Bad etwa 1 cm tief eintaucht.

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote S. 245.

<sup>2)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 27, 331 (1914); Chem. Ztg. 38, 746 (1914).

Die eigentliche Wasserstoffelektrode besteht aus einem zylindrisch gebogenen Platinblech oder einer entsprechend gewundenen Platinspirale mit guter Platinierung, die in ein Glasrohr eingeschmolzen sind, das mit einigen Tropfen Quecksilber angefüllt ist, um die Spannung der Elektrode durch einen eingeführten Draht messen zu können. Dieses Glasrohr ist am oberen Ende durch einen Gummistopfen hindurchgeführt, mit dessen Hilfe es in das vorbeschriebene weitere Glasrohr gasdicht eingesetzt werden kann. Letzteres besitzt am oberen Ende ein seitliches Ansatzrohr, von wo aus das zur Messung erforderliche Wasserstoffgas in langsamem Tempo eingeleitet wird. Um das Wasserstoffgas in halber Höhe der plattinierten Elektrode austreten zu lassen, besitzt das äußere Rohr etwa 6 mm vom unteren Ende entfernt, 4 symmetrisch angeordnete runde Öffnungen, aus denen das Wasserstoffgas seitlich in den Elektrolyten austreten kann.

Zur Messung der Azidität wird die Wasserstoffelektrode mit der zur Messung des Kathodenpotentials dienenden Hilfselektrode zu einem Element kombiniert, dessen Spannung mit Hilfe des Kompensationsapparates gemessen wird. Zur Einstellung auf die Azidität von beispielsweise  $10^{-10}$  H-ion hätte man die Kompensationsspannung rechnerisch auf 0,676 Volt (Potential der Merkursulfat-2n-Schwefelsäure-Elektrode) vermehrt um  $10 \cdot 0,058$  Volt (Potential der Wasserstoffelektrode gegen  $10^{-10}$  n-H-ionenkonzentration) gleich 1,256 Volt einzustellen. Experimentell fand sich für die durch Phenolphthalein geprüfte H-Ionenkonzentration von  $10^{-10}$  eine Spannung von 0,95 Volt. Während der Elektrolyse hält man die durch Zersetzung der Flüssigkeit sich ändernde Azidität durch Neutralisieren mit Essigsäure oder Ammoniak konstant. Um die Messung möglichst fehlerfrei zu machen, muß die Capillarspitze der Hilfselektrode gegen die Wasserstoffelektrode angedrückt werden, indem sie durch eine der beschriebenen Öffnungen hindurchgeführt wird<sup>1)</sup>.

Nach neueren, in Gemeinschaft mit S. Manz angestellten Versuchen gelingt es, die Trennung auch ohne Messung des Aziditätspotentials durchzuführen, indem man dem Elektrolyten auf je 0,1 g Uran 1,5 g krist. Na-borat hinzufügt und statt Ammoniumazetat Natriumazetat benutzt. Die übrigen in der Tabelle S 196 enthaltenen Bedingungen bleiben bestehen.

Die Abscheidung des Uranoxydes dauert etwa 1 Stunde.

<sup>1)</sup> Bei der spiralförmigen Wasserstoffelektrode wird die Capillarspitze zwischen den Windungen hindurch in das Innere der Spirale gebracht.

Das Ende der Fällung wird durch Auffüllen mit destilliertem Wasser, wie bei der Trennung Molybdän-Wolfram, festgestellt. Das Uranoxydhydrat wird mit heißem Wasser ausgewaschen und im elektrischen Schalenofen oder Gebläse bei 800 bis 1000° in  $U_3O_8$  übergeführt.

In der uranfreien Lösung wird das Molybdän nach dem Konzentrieren der Flüssigkeit und nach den bei Molybdän befindlichen Angaben bestimmt.

## Eisen.

### Trennung des Eisens von Kobalt und von Nickel.

Wie S. 167 erörtert wurde, werden aus tartrat- oder citrat-haltigen Elektrolyten kohlenstoffhaltige Eisenniederschläge erhalten, und nur die Oxalatmethode liefert kohlenstoffreies Eisen. Aus diesem Grunde sind die Methoden, welche sich behufs Trennung und Bestimmung des Eisens auf Anwendung von Tartrat- oder Citratlösung gründen, hier nicht aufgenommen worden.

G. Vortmann<sup>1)</sup> hat gefunden, daß das in ammoniakalischer Lösung suspendierte Ferrihydroxyd durch einen Strom bis zu 1,0 Amp. nicht zersetzt wird, während in der Lösung enthaltene Metalle, wie Kobalt, Nickel und Kupfer, quantitativ gefällt werden. Um das Eisen in die zur Fällung durch Ammoniak geeignete Oxydform überzuführen, erwärmt man die Lösung mit Bromwasser, setzt nach Verjagung des überschüssigen Broms 3 bis 6 g Ammoniumsulfat hinzu und fällt das Eisen mit Ammoniak in mäßigem Überschuß.

Der Einwand, den man etwa machen kann, daß die Berührung des Ferrihydroxyds mit dem abgeschiedenen Metall eine Fehlerquelle werden könnte, fällt fort, wenn man anstatt der Schale die S. 59 beschriebenen Drahtnetzelektroden benutzt und dem Rührer eine mäßige Geschwindigkeit erteilt, so daß der suspendierte Niederschlag nicht dazu kommen kann, sich auf die Kathode aufzulagern<sup>2)</sup>.

Mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,4$  bis  $0,8$  Amp. wird Nickel oder Kobalt bis zu Mengen von 0,1 g in 2 bis 3 Stunden gefällt, wobei Eisen bis zum vierfachen Betrage zugegen sein kann.

Die abgeschiedenen Metalle enthalten in der Regel Spuren

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **14**, 536 (1893).

<sup>2)</sup> Bezüglich Genauigkeit der Resultate bei Fällungen, die in Gegenwart von Suspensionen gemacht werden, vgl. S. 238.

von Eisen. Für genaue Bestimmungen löst man daher den Metallniederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von etwas Bromwasser und wiederholt die Fällung unter den vorhin angegebenen Bedingungen.

Zur Anstellung der Endreaktion prüft man eine Probe der klaren Lösung mit Schwefelammonium; tritt keine Braunfärbung mehr auf, so ist alles Kobalt oder Nickel abgeschieden<sup>1)</sup>.

### Trennung des Eisens von Zink.

Unterwirft man eine Lösung, welche komplexes Ammonium-eisenoxalat und Ammoniumzinkoxalat oder Kaliumzinkoxalat enthält, der Elektrolyse, so scheiden sich, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt, Eisen und Zink zusammen vollständig ab. Ist der Gehalt an Zink höher, so beobachtet man bei fortschreitender Elektrolyse, daß das Zink sich unter lebhafter Gasentwicklung wieder löst und gleichzeitig ein Eisenhydroxydniederschlag entsteht. Die Methode ist also nur einer beschränkten Anwendung fähig; bei der Ausführung kann man die zur Bestimmung des Eisens angegebenen Arbeitsbedingungen befolgen.

Nachdem man das Gesamtgewicht von Eisen und Zink festgestellt hat, löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und titriert das Eisen in der Platinschale mit Kaliumpermanganat.

G. Vortmann<sup>2)</sup> wandelt das Eisen, um es in Lösung zu halten, in das komplexe Ferrocyanidsalz um. Man versetzt die, wenn nötig, vorher durch schweflige Säure reduzierte Lösung der Metalle mit so viel Cyankalium, daß der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder löst, und fügt dann Natronlauge hinzu.

Ein zu großer Überschuß an Cyankalium würde die Fällung des Zinks beeinträchtigen. Man elektrolysiert in der verkupferten oder versilberten Platinschale (S. 179) mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,3$  bis  $0,6$  Amp. Wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Schwefelammonium keine Trübung mehr zeigt, ist alles Zink ausgefällt.

---

<sup>1)</sup> Über die Unzuverlässigkeit des Schwefelammoniums als Reagens auf Nickel in stark ammoniakalischer Lösung vgl. S. 184.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **14**, 549 (1893).

### Trennung des Eisens von Mangan.

Die meisten der bisher bekannten Methoden der Trennung des Eisens von Mangan sind von keinem praktischen Wert, weil sie zur Bestimmung des Eisens führen und nicht zu der des Mangans, um dessen Bestimmung es sich in den meisten Fällen bei der Analyse von Eisenerzen und Stahlsorten handelt. Die Abscheidung des Eisens aus oxalsaurer Lösung in Gegenwart von Mangan hat außerdem den Übelstand, daß, wenn sich gleichzeitig Mangansuperoxyd auf der Anode niederschlägt, dieses erhebliche Mengen von Ferrihydroxyd mit niederreißt. Daher sind alle Bestrebungen darauf gerichtet gewesen, die Abscheidung von Mangansuperoxyd zu verhindern oder doch möglichst lange zu verzögern.

Das zuerst hierzu vorgeschlagene Mittel bestand darin, einen großen Überschuß von Ammoniumoxalat anzuwenden und die Lösung auf 70° zu erwärmen (Classen). In der heißen Flüssigkeit findet eine starke Hydrolyse des Ammoniumoxalats statt, so daß sich freie Oxalsäure bildet, welche einerseits reduzierend auf Mangansuperoxyd einwirkt, andererseits die Bildung von Ammoniumkarbonat und somit von Ferrihydroxyd verhindert. Gute Resultate werden indes nur erhalten, wenn der Gehalt an Mangan nicht hoch ist.

A. Hollard und L. Bertiaux<sup>1)</sup> elektrolysieren in ammoniakalischer Citratlösung und fügen schweflige Säure als Reduktionsmittel hinzu. Das abgeschiedene Eisen ist indes, infolge der Anwendung von Zitronensäure und schwefliger Säure, kohlenstoff- und schwefelhaltig (s. S. 167).

J. Köster<sup>2)</sup> hat im hiesigen Laboratorium mit Erfolg die Anwendung von phosphoriger Säure als Reduktionsmittel versucht. Man verfährt in folgender Weise. Man stellt die Lösung der komplexen Eisen-Mangan-Ammoniumoxalate unter Anwendung von etwa 10 g Ammoniumoxalat her (vgl. S. 169) und elektrolysiert in der mattierten Platinschale bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von  $ND_{100} = 1,5$  bis 2 Amp. und 3 bis 4 Volt. Sobald an der Anode die Abscheidung von Mangansuperoxyd sichtbar wird, setzt man einige Kubikzentimeter einer 10prozentigen Lösung phosphoriger Säure hinzu, wonach das Superoxyd unter Rotfärbung der Flüssigkeit verschwindet. Dieser Zusatz ist, je nach dem Mangangehalte der

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 29, 926 (1903).

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2716 (1903).

Lösung, öfter zu wiederholen, jedoch ist die Menge der phosphorigen Säure nach Möglichkeit einzuschränken, weil sonst die Reduktion des Eisens verzögert wird. Wenn das Mangan 2 Stunden lang in Lösung gehalten wurde, so ist eine danach auftretende Abscheidung von Superoxyd für die Fällung der noch gelösten geringen Mengen von Eisen nicht mehr von Nachteil; man fügt also keine phosphorige Säure mehr hinzu. Meistens genügen 5 ccm der 10 prozentigen Lösung, um die Manganabscheidung hinreichend zu verzögern. Die Abscheidung des Eisens dauert dabei 5 bis 6 Stunden. Setzt man hingegen zu Beginn so viel phosphorige Säure hinzu, daß sich überhaupt kein Superoxyd ausscheidet (z. B. 15 ccm bei 0,6 bis 0,7 g Mangan), so dauert die Eisenfällung 7 bis 8 Stunden.

Nach Vollendung der Eisenabscheidung wird die Schale ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen und, wie S. 170 beschrieben, weiter behandelt. Etwa anhaftende Teilchen des Manganniederschlages können mittels eines weichen Haarpinsels entfernt werden.

In der von Eisen befreiten Lösung wird das Mangan am einfachsten als Sulfid gefällt.

Während die elektrolytische Zersetzung von Ferro- und Manganammoniumoxalat bei Gegenwart eines Überschusses von Ammoniumoxalat bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben gezeigt, der Hauptsache nach unter Abscheidung von metallischem Eisen verläuft, wobei sich nur wenig Mangansuperoxyd abscheidet, bildet sich nach H. Golblum und Helene Günther<sup>1)</sup> bei 80° vornehmlich Mangansuperoxyd neben ganz geringen Mengen Eisen. Hierauf gründen diese Autoren eine Trennung beider Metalle. Man löst die Sulfate von Eisen und Mangan, die in wechselnder Menge anwesend sein können, in einer Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in einer mattierten Platinschale auf und bringt die Flüssigkeit auf ein Volumen von 100 ccm. Man erwärmt auf 80° und elektrolysiert mit einem Strom von 2 Amp. bei 3 Volt Badspannung, wobei man die mehrfach durchlochte kapselförmige Kathode mit 700 Umdr./Min. rotieren läßt. Die Fällung des Mangans ist in 1 $\frac{1}{2}$  Stunden beendet. Ein kleiner Bruchteil des Eisens wird an der Kathode abgeschieden, während die Hauptmenge desselben in Lösung bleibt und in einer zweiten Platinschale quantitativ gefällt wird. Dem Gewicht des letzteren wird das auf der rotierenden Kathode befindliche Eisen hinzugerechnet. Das festhaftende Mangansuperoxyd enthält nur

<sup>1)</sup> Comptes rend. 155, 166; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1153.

Spuren von Eisen, nämlich höchstens 0,5 mg auf 0,1 g Mangan, die kolorimetrisch bestimmt werden können. Die ganze Analyse dauert nur 1 bis 1½ Stunden und ist nach den Autoren vorteilhafter als alle anderen Trennungsmethoden des Eisens und Mangans.

### Gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Mangansuperoxyd.

Unter Benutzung der mattierten Platinschale als Anode und der S. 57 beschriebenen siebförmigen Kathode ist es G. P. Scholl<sup>1)</sup> gelungen, aus einer Lösung, welche ca. 0,1 g Mangan als Sulfat und 0,1 g Eisen als Eisenammoniumalaun enthielt, in 5 Stunden alles Eisen als solches auf dem Sieb und alles Mangan als Superoxyd auf der Schale niederzuschlagen. Man fügt zu der Lösung der Metalle 5 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,06), 10 ccm Ammoniumacetatlösung (deren Gehalt nicht angegeben ist), verdünnt und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von  $ND_{100} = 1,1$  Amp. und 3,9 Volt. Nach etwa 5 Stunden sind Eisen und Mangan gefällt, wovon man sich durch Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus überzeugt. Die Niederschläge werden ohne Stromunterbrechung gewaschen und das Eisen nach dem Auflösen in Schwefelsäure mit Permanganat titriert. Die direkte Wägung würde nicht zum Ziele führen, weil das Eisen Kohlenstoff enthält. Nach dem Lösen in Schwefelsäure müssen die Kohlenwasserstoffe durch Kochen verjagt und etwa gebildetes Ferrisalz durch gleichzeitige Zugabe von granuliertem Zink reduziert werden. Die Weiterbehandlung des Manganniederschlages geschieht nach S. 190.

### Trennung des Eisens von Aluminium.

Unterwirft man eine mit einem großen Überschuß von Ammoniumoxalat versetzte Lösung, welche die genannten Metalle enthält, bei gewöhnlicher Temperatur der Elektrolyse, so scheidet sich das Eisen auf der Kathode ab, während das Aluminium in Lösung bleibt und sich in Form von Hydroxyd erst auszuscheiden beginnt, wenn die Menge des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats größer geworden ist als die des noch unzersetzten Ammoniumoxalats. Es muß daher vermieden

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1054 (1903).

werden, den Strom länger einwirken zu lassen, als zur vollständigen Abscheidung des Eisens erforderlich ist, und diese erkennt man leicht, wenn man von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Capillarrohres eine kleine Menge der Lösung, auf Zusatz von viel Salzsäure (vgl. S. 170), mit Rhodankalium prüft.

Zur Ausführung versetzt man die wässerige oder schwach saure, wenn nötig mit Ammoniak annähernd neutralisierte, Lösung der Sulfate (Chloride sind weniger geeignet) mit etwa 8 g Ammoniumoxalat. Wenn die Lösung nicht wärmer ist als etwa  $40^{\circ}$ , so kann sie sofort elektrolysiert werden, da sie sich im Laufe der Elektrolyse genügend abkühlt. Man wendet einen Strom von  $ND_{100} = 0,5$  bis 1,0 Amp. und 2,75 bis 3,8 Volt an, durch welchen etwa 0,1 g Eisen in 5 bis 6 Stunden gefällt wird. Stärkere Ströme und höhere Temperatur begünstigen die Abscheidung von Aluminiumhydroxyd.

Ist die Menge des Aluminiums nicht größer als die des Eisens, so gibt die Methode ohne weiteres gute Resultate. Bei einem großen Überschuß an Aluminium, oder auch, wenn man den Strom länger als notwendig hat einwirken lassen, kann ein Teil des Aluminiums als Hydroxyd gefällt werden und sich so fest auf das Eisen lagern, daß es schwer zu entfernen ist.

In einem solchen Falle setzt man, ohne den Strom zu unterbrechen, nach und nach Oxalsäure zum Elektrolyten, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und der Aluminiumniederschlag gelöst ist. Man gießt die Oxalsäure zweckmäßig auf das die Schale bedeckende Uhrglas, durch dessen mittlere Durchbohrung sie langsam in die Schale fließt. Man muß aber alsdann weiter elektrolysieren, bis alles Eisen ausgefällt ist.

Um das Aluminium in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit zu fällen, zersetzt man zunächst das noch vorhandene Ammoniumoxalat durch den Strom und erhitzt die Lösung schließlich in einer Porzellanschale zur Entfernung des Ammoniaks, filtriert den Niederschlag ab und führt das Hydroxyd durch Glühen in Aluminiumoxyd über<sup>1)</sup>.

### Schnelltrennung des Eisens von Aluminium.

A. Fischer hat im hiesigen Laboratorium unter Anwendung der Platinschale und der 600 Touren machenden Scheibenanode

<sup>1)</sup> Auch die Tatsache, daß Eisen in annähernd neutraler Sulfatlösung leicht von einer Quecksilberkathode aufgenommen wird, kann nach E. F. Smith benutzt werden, um Eisen quantitativ neben Aluminium zu bestimmen.

etwa 0,2 g Eisen von 0,2 g Aluminium in 35 Minuten geschieden. Die 125 ccm betragende Lösung enthält 7 g Ammoniumoxalat, war auf 70° erwärmt und wurde mit 7 Amp. bei 6 bis 7 Volt elektrolysiert.

Um geringe Mengen von Aluminiumhydroxyd, die sich auf das Eisen lagern, in Lösung zu bringen und zu entfernen, wäscht man die Schale nach dem gewöhnlichen Auswaschen noch mit einer verdünnten Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser nach.

### Trennung des Eisens von Uran.

Das Eisen wird unter denselben Bedingungen abgeschieden, wie in Gegenwart von Aluminium (S. 278). Im vorliegenden Falle hat das gebildete Ammoniumhydrocarbonat die günstige Wirkung, das Uran in Lösung zu halten. Der Strom darf daher nicht so stark sein, daß sich die Flüssigkeit stark erhitzt (über 40°), weil sonst das Hydrocarbonat zersetzt wird und Ammoniumuranat ausfällt.

In der vom Eisen befreiten Lösung zersetzt man durch weiteres Elektrolysieren das Oxalat vollständig und erhitzt schließlich die Lösung zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, worauf das Ammoniumuranat ausfällt. Dieser Niederschlag ist jedoch so fein verteilt, daß er sich schlecht filtrieren läßt; man löst ihn daher durch Erwärmen mit Salpetersäure und fällt das Ammoniumuranat durch Ammoniak aus. Die weitere Behandlung siehe in meinen „Ausgewählten Methoden“ I, 653.

### Trennung des Eisens von Chrom.

Eine mit Ammoniumoxalat im Überschuß versetzte Lösung eines Chromsalzes enthält das Chrom als Ammoniumchromioxalat. Unterwirft man eine solche Lösung der Elektrolyse, so geht das Chromsalz vollständig in Chromat über. Bei Anwesenheit von Eisen schlägt sich dieses Metall auf der Kathode nieder und zeichnet sich in diesem Falle durch besonders lebhaften Glanz aus. Man versetzt die Lösung der Metallsalze mit 8 g Ammoniumoxalat, verdünnt auf ca. 120 ccm und elektrolysiert die auf etwa 65° erwärmte Flüssigkeit mit einem Strom von  $ND_{100} = 1,5$  bis 2 Amp. bei 3 bis 3,4 Volt Spannung. Die Fällung von etwa 0,11 g Eisen dauert 4 bis 5 Stunden.

Nach beendeter Abscheidung des Eisens gießt man die Flüssigkeit vom Metallniederschlag ab, kocht sie zur Zersetzung

des Ammoniumhydrocarbonats und reduziert das Chromat durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol wieder zu Chromisalz. Aus der grünen Lösung fällt man mit Ammoniak das Chromhydroxyd, welches in bekannter Weise in Chromoxyd übergeführt und als solches bestimmt wird.

### Schnelltrennung des Eisens von Chrom.

Die Abscheidung von 0,2 g Eisen in Gegenwart einer gleichen Menge Chrom hat A. Fischer im hiesigen Laboratorium in 45 Minuten unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt. Volumen der Lösung 100 bis 120 ccm, Zusatz von 7,5 g Ammoniumoxalat, Temperatur 75 bis 80°, Stromstärke 6,9 bis 7,1 Amp., Spannung 5,6 bis 7 Volt. Als Kathode diente die mattierte Platinschale, als Anode die Wellblechscheibe (S. 69). Diese Form der Anode empfiehlt sich hier aus folgendem Grunde. Während der Elektrolyse findet starkes Schäumen und infolgedessen Aufspritzen von Flüssigkeitsteilchen statt. Benutzt man nun die gewöhnliche Scheibenanode und hält die Schale mit einem flach gewölbten Uhrglase bedeckt, so überzieht sich die untere Fläche des Glases mit verspritzter Lösung, aus der sich Ferrihydroxyd abscheidet, welches durch Oxalsäure nur schwer wieder in Lösung gebracht werden kann. Diesen Übelstand vermeidet man durch Anwendung der Wellblechanode und eines stark gewölbten Uhrglases, indem diese Anode schon bei mäßig geschwinder Bewegung die Flüssigkeit in beständige Berührung mit dem Deckglase bringt, wodurch das Absetzen von Ferrihydroxyd verhindert wird. Man setzt die Anode in Bewegung und gibt dann so viel Wasser hinzu, bis die untere Fläche des Deckglases mit der Lösung in Berührung ist.

### Trennung des Eisens von Aluminium und Chrom<sup>1)</sup>.

Man verfährt in derselben Weise wie bei der Trennung des Eisens von Aluminium allein; die dort angegebene niedrige Temperatur genügt zur Oxydation des Chroms und muß mit Rücksicht auf die Gegenwart des Aluminiums eingehalten werden.

Zur Bestimmung von Aluminium und Chrom elektrolysiert man die eisenfreie Lösung weiter bis zur vollständigen Zersetzung des Ammoniumoxalats (S. 202), kocht zur Verjagung des Ammoniaks und filtriert das Aluminiumhydroxyd ab. Im Fil-

<sup>1)</sup> Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 2771 (1881).

trate fällt man das Chrom wie S. 280 angegeben. Das Nähere siehe meine „Ausgewählten Methoden“ I, 563, 632.

### Trennung des Eisens von Chrom und Uran<sup>1)</sup>.

Die Trennung beruht, wie bei den vorhergehenden Methoden, auf Abscheidung des Eisens aus der Lösung der komplexen Ammoniumoxalate und auf Oxydation des Chromisalztes zu Chromat durch den Strom; das Uran bleibt in dem aus dem Oxalat entstandenen Ammoniumhydrocarbonat gelöst (S 280). Um die quantitative Trennung des Chroms von Uran zu ermöglichen, muß die Elektrolyse bis zur vollständigen Oxydation des Oxalats fortgeführt werden. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats gekocht und 6 Stunden stehen gelassen, damit der Niederschlag von Ammoniumuranat eine filtrierbare Form annehmen kann. In dem vom Uran befreiten Filtrate wird das Chrom, wie S. 280 angegeben, bestimmt.

### Trennung des Eisens von Beryllium<sup>2)</sup>.

Die Trennung beider bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man mit Hilfe von Ammoniumoxalat die löslichen komplexen Salze herstellt, für einen Überschuß an Ammoniumoxalat Sorge trägt und verfährt, wie bei der Trennung des Eisens von Aluminium angegeben ist (S. 278). Das Berylliumhydroxyd verhält sich gegen Ammoniumhydrocarbonat wie das Uranhydroxyd; um es in Lösung zu halten, sind also starke Ströme, überhaupt Temperaturerhöhung, zu vermeiden (S. 280).

Die Bestimmung des Berylliums in der von Eisen abgegossenen Flüssigkeit ist sehr einfach; nachdem man das gesamte Oxalat durch den Strom zersetzt hat, kocht man die Lösung zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats und setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht. Das Berylliumhydroxyd wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und durch Glühen im Platiniegel in Berylliumoxyd,  $\text{BeO}$ , übergeführt.

In schwefelsaurer Lösung hat R. E. Myers<sup>3)</sup> die Trennung des Eisens von Beryllium mit Hilfe der Quecksilberkathode

<sup>1)</sup> Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 2771 (1881); 17, 2488 (1884).

<sup>2)</sup> Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 2771 (1881).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1134 (1904).

(S. 201) unter folgenden Bedingungen ausgeführt. Gehalt der Lösung an Eisen 0,02 bis 0,2 g, an Berylliumoxyd 0,008 bis 0,16 g, an konzentrierter Schwefelsäure 2 Tropfen; Strom anfangs 0,4 bis 0,6 Amp. und 6,5 bis 8 Volt, gegen Ende 1,2 bis 0,8 Amp.; der Strom wird infolge der durch Zunahme der freien Säure erhöhten Leitfähigkeit der Lösung gegen Ende etwas stärker. Die Fällung dauert etwa 14 Stunden.

### **Trennung des Eisens von Beryllium und Aluminium<sup>1)</sup>.**

Man verfährt genau wie vorhin. Ist das Eisen reduziert, so gießt man die Flüssigkeit in eine andere Platinschale und setzt die Elektrolyse fort, bis alles Oxalat zersetzt und das Aluminium als Hydroxyd ausgefällt ist. Im Filtrate wird das Beryllium durch Kochen als Hydroxyd niedergeschlagen.

Ratsam ist es, das Aluminiumhydroxyd, welches mit geringen Mengen von Berylliumhydroxyd verunreinigt sein kann, nochmals in möglichst wenig Oxalsäure zu lösen, etwa 3 g Ammoniumoxalat hinzuzufügen und die Abscheidung des Aluminiumhydroxyds durch den Strom zu wiederholen.

### **Schnelltrennung des Eisens von Aluminium, Uran und seltenen Erden mit Hilfe einer Quecksilberkathode und rotierenden Anode.**

Durch Kombination einer Quecksilberkathode von kleinen Dimensionen und einer rotierenden Spiralanode haben L. G. Kollock und E. F. Smith<sup>2)</sup> die Trennung des Eisens von den genannten Körpern unter großer Zeitersparnis ausgeführt. Als Elektrolysegefäß dient ein Probierrohr von 3,5 cm Weite und 7,5 cm Höhe, in dessen abgeplatteten Boden ein Platindraht eingeschmolzen wird (Fig. 49). Die Anode wird aus einem 1 mm starken Platindraht gebildet, dessen unteres Ende zu einer Spirale von 1,5 cm Durchmesser geformt ist, und dessen oberes Ende in das Klemmfutter der rotierenden Achse eingespannt wird. Die eingefüllte Quecksilbermenge beträgt 40 bis 50 g und genügt für zwei oder drei Bestimmungen. Über das Wägen, Waschen und Trocknen des Quecksilbers allein und des Amalgams s. S. 201. Die von den Autoren angeführten Eisenbestimmungen wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Classen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 2771 (1881).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1255, 1527 (1905).

Als Salze dienen allgemein Sulfate oder Nitrate, die Spiralanode machte 520 bis 900 Umdrehungen in der Minute.

1. Eisen von Uran: Eisen 0,18 g, Uranylsulfat 0,2 g; Volumen 7 ccm; Schwefelsäure 2 Tropfen (30 Tropfen = 1 ccm); Stromstärke zu Beginn 2,5, gegen Ende 5 Amp., Spannung zu Beginn 7, gegen Ende 5 Volt; Dauer 15 Minuten.

2. Eisen von Aluminium: Aluminiumsulfat 0,2 g; Stromstärke 2 und 5 Amp. (s. vorhin), Spannung 9 und 7 Volt (s. vorhin); die übrigen Bedingungen wie unter 1.

3. Eisen von Thorium: Thoriumnitrat 0,2 bis 0,3 g; Stromstärke 3 und 4 Amp., Spannung 7 und 5 Volt; die übrigen Bedingungen wie unter 1.

4. Eisen von Lanthan: Eisen 0,12 g, Lanthansulfat 0,15 bis 0,25 g; Volumen 10 ccm; Schwefelsäure 2 Tropfen; Stromstärke 2 und 4 Amp., Spannung 8 und 6 Volt; Dauer 15 Minuten.

5. Eisen von Praseodym: Eisen 0,12 g, Praseodymsulfat 0,25 bis 0,3 g; Volumen 8 ccm; Stromstärke 3 und 5 Amp., Spannung 9 und 6 Volt, Dauer 20 Minuten; sonst wie unter 4.

6. Eisen von Neodym: Neodymsulfat 0,16 bis 0,24 g; Volumen 7 bis 8 ccm; Stromstärke 3 und 5 Amp., Spannung 9 und 5 Volt; Dauer 20 Minuten; sonst wie unter 4.

7. Eisen von Cerium: Cersulfat 0,12 bis 0,36 g; Volumen 8 bis 10 ccm; Stromstärke 2 und 4 Amp., Spannung 9 und 6 Volt; Dauer 20 Minuten; sonst wie unter 4.

8. Eisen von Zirkonium: Zirkoniumsulfat 0,2 bis 0,5 g; Volumen 7 bis 10 ccm; Stromstärke 2 und 5 Amp., Spannung 7 und 5 Volt; Dauer 20 bis 25 Minuten; sonst wie unter 4.

In ähnlicher Weise läßt sich Eisen von Titan und von Phosphorsäure trennen.

### Trennung des Eisens von Vanadin.

R. E. Myers<sup>1)</sup> hat die Abscheidung des Eisens neben Vanadin unter Anwendung einer Quecksilberkathode und einer ruhenden Anode (S. 201) unter folgenden Bedingungen in 14 Stunden erzielt. Eisen 0,1 bis 0,2 g, Vanadin 0,02 bis 0,1 g; konzentrierte Schwefelsäure 12 Tropfen bei der größeren Menge Eisen, 5 Tropfen bei der geringeren Menge; Stromstärke 0,3 bis 0,6 Amp., Spannung 7 Volt. Größere Mengen von Vanadin,

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1134 (1904).

z. B. 0,2 g, verhindern die vollständige Abscheidung des Eisens diese Schwierigkeit kann durch Verdünnen der Lösung und Elektrolysieren in getrennten Mengen überwunden werden.

### Trennung des Eisens von Blei.

Man scheidet das Blei als Superoxyd in Gegenwart von Salpetersäure nach S. 120 ab, wandelt die salpetersaure Lösung in schwefelsaure und diese in Oxalatlösung um und bestimmt das Eisen nach S. 169.

## Kobalt.

### Trennung des Kobalts von Zink.

Man löst unter Erwärmen 4 bis 6 g Seignettesalz in der Lösung der beiden Metalle auf und versetzt mit einem mäßigen Überschuß von 10 bis 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Natronlauge. Um die Abscheidung von Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  an der Anode zu verhindern, fügt man 1 bis 2 g Jodkalium hinzu; der an der Anode freierwerdende Sauerstoff oxydiert alsdann das Jodid zu Jodat, anstatt das Kobaltoxydul zu Oxyd.

Elektrochemisch erklärt sich diese Wirkung des Jodkaliums wie folgt: Das als Depolarisator wirkende Jodkalium vermindert die Spannung an der Anode, so daß bei dem verminderten Potentialabfall zwischen Anode und Lösung die bei der Anode eintretende positive Elektrizität weniger leicht die zweiwertigen Kobaltoionen in die dreiwertigen Kobaltionen überführen kann. Da sich aber immerhin etwas Kobaltoxyd bilden kann, so ist es notwendig, auch die Anode vorher zu wägen. Die auf 50 bis 60<sup>0</sup> erwärmte Flüssigkeit wird mit einem Strome von  $\text{ND}_{100} = 0,07$  bis 0,1 Amp. und 2 Volt elektrolysiert. Nach beendigter Analyse wird die Kathode wie gewöhnlich zur Wägung vorbereitet; man spült aber auch die Anode, falls sich ein Anflug von Kobaltoxyd darauf zeigt, vorsichtig mit Wasser ab, bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen bei 110<sup>0</sup> im Luftbade und addiert die dem Oxyd entsprechende Menge Kobalt zum Gewicht des abgeschiedenen Metalls. Diese von G. Vortmann<sup>1)</sup> angegebene Methode ist im hiesigen Laboratorium von A. Waller<sup>2)</sup> geprüft und als zuverlässig befunden worden.

<sup>1)</sup> Elektrochem. Zeitschr. 1, 6 (1894/95).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 243 (1897).

Zur Abscheidung des Zinks gießt man die mit dem Waschwasser vereinigte, von Kobalt befreite Lösung in ein Becherglas und elektrolysiert mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,3$  bis  $0,6$  Amp. mit Hilfe einer verkupferten oder versilberten Drahtnetzkatode.

### Trennung des Kobalts von Aluminium, Chrom, Uran.

Diese Trennungen lassen sich in derselben Weise bewerkstelligen wie die Trennungen des Eisens oder des Nickels von den drei letzten Metallen. Es ist aber auch hier, wie bei der Abscheidung des Nickels, zu berücksichtigen, daß das Kobalt kohlenstoffhaltig ausfällt und erst nach nochmaliger Fällung aus ammoniakalischer Lösung gewogen werden kann (vgl. S. 184).

### Trennung des Kobalts von Nickel.

Die quantitative Trennung dieser beiden Metalle nach den gewöhnlichen Methoden ist nicht allein eine zeitraubende, sondern auch eine schwierige Operation (vgl. meine „Ausgewählten Methoden“ I, 429). Der Grund für die Schwierigkeit liegt in der großen Ähnlichkeit, welche diese Metalle sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht zeigen. Da sie aber auch in ihrem elektrochemischen Verhalten einander so nahe stehen, so wurden Bemühungen, Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege voneinander zu trennen, meist als aussichtslos betrachtet, und es liegen nur wenige Versuche in dieser Richtung vor. Die von D. Balachowsky<sup>1)</sup> und den weiter unten angegebenen Autoren veröffentlichten Verfahren entsprechen wegen ihrer Umständlichkeit und wegen der mangelnden Schärfe in den Resultaten nicht den Anforderungen, die man an eine elektroanalytische Methode stellen muß. Dennoch soll in Anbetracht der Wichtigkeit der Frage die eine der Trennungsmethoden hier Platz finden.

A. Coehn und M. Gläser<sup>2)</sup> gründen die Abscheidung des Kobalts in der Form von Kobaltioxyd,  $Co_2O_3$ , in einer Nickel enthaltenden Lösung auf folgende Beobachtungen. Sie haben gefunden, daß in einer schwach sauren Lösung Kobalt als Oxyd an der Anode abgeschieden wird, Nickel dagegen nicht;

<sup>1)</sup> Compt. rend. **131**, 1492 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. **33**, 9 (1903).

in stark saurer Lösung geben auch Kobaltsalze keine Oxydbildung mehr.

Es wurde ferner festgestellt, daß unter bestimmten Stromverhältnissen eine quantitative Abscheidung des Kobalts an der Anode möglich ist, falls man dafür Sorge trägt, daß sich kein Kobalt in metallischem Zustande an der Kathode niederschlägt. Diese Tendenz, sich teils als Metall an der Kathode, teils als Superoxyd an der Anode niederzuschlagen, hat das Kobalt mit anderen Metallen, wie Blei, Wismut, Mangan, gemein.

Es gibt nun verschiedene Mittel, um zu verhindern, daß ein Metall sich an der Kathode abscheidet. Man kann erstens ein Ion zur Abscheidung bringen, dessen Entladungspotential niedriger ist als das des betreffenden Metalls; ein solches Ion ist z. B. der Wasserstoff in bezug auf Kobalt oder Blei. Man kann daher die Abscheidung des Kobalts einfach durch Einhaltung einer bestimmten Maximalspannung verhüten, indem man die Spannung so reguliert, daß sich eben nur Wasserstoff an der Kathode abscheidet. Unter diesen Umständen scheidet sich kein Kobalt ab, weil dessen Potential 0,22 Volt positiver ist als das des Wasserstoffs. Durch Anwendung einer platinirten Kathode kann man die Abscheidung des Wasserstoffs noch erleichtern. Allein unter den hierzu erforderlichen Strombedingungen (2,3 bis 2,4 Volt und 0,01 Amp. erfolgt die Abscheidung des Kobaltoxyds so langsam, daß 0,08 g Kobalt nach 20 Stunden noch nicht gefällt sind. Hierzu kommt noch der Übelstand, daß die Analyse während dieser langen Zeit einer Überwachung bedarf; da nämlich die Oxydschicht nur bis zu einer gewissen Stärke anwachsen kann, so ist ein mehrfaches Auswechseln der Anode erforderlich.

Beim Blei hat man es nun in der Hand, die Konzentration der Wasserstoffionen durch Zusatz einer starken Säure zu erhöhen und dadurch die Entladung der Wasserstoffionen zu erleichtern. Dieses Mittel ist beim Kobalt nicht anwendbar, weil, wie oben erwähnt, in stark saurer Lösung kein Kobaltoxyd ausfällt.

Zweitens: Anstatt Wasserstoff vor der Abscheidung des Metalls zur Entladung zu bringen, setzen einige Autoren bei der Bleibestimmung Kupferlösung zum Elektrolyten und bringen somit Kupferionen zur Entladung, deren Entladungspotential ja noch niedriger ist als das der Wasserstoffionen. Da es sich jedoch bei der Trennung von Kobalt und Nickel um nachträgliche Bestimmung des Nickels handelt, so kann von dem genannten Mittel eines Kupferzusatzes hier kein Gebrauch gemacht werden.

Endlich besteht noch ein Mittel, die Entwicklung des Wasserstoffs zu erleichtern und dadurch die Abscheidung des Metalls zu verhindern, darin, einen Depolarisator zum Elektrolyten zu fügen, d. h. eine Substanz, auf die der Wasserstoff im Entstehungszustande einwirken kann; wenn die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges so groß ist, daß auch bei höherer Stromdichte kein Gas auftritt, so ist der gewollte Zweck erreicht.

Als geeigneten Depolarisator setzen Coehn und Gläser Kaliumdichromat hinzu und verfahren wie folgt:

Die Lösung, welche etwa 0,08 g Kobalt und 0,02 bis 0,08 g Nickel enthalten kann, wird mit 0,1 bis 0,2 g Kaliumdichromat und, zur Erhöhung der Leitfähigkeit, mit 3 bis 4 g Kaliumsulfat versetzt; alsdann wird auf 500 ccm verdünnt, erwärmt und mit einer konstanten Spannung (s. S. 205) von 2,3 bis 2,4 Volt und einer Stromstärke von 0,1 bis 0,15 Amp. 10 Stunden lang elektrolysiert. Gegen Ende empfiehlt es sich, bis zum Kochen zu erhitzen. Als Kathode benutzen die Autoren ein platinirtes Platinblech (S. 87) von  $5 \times 9,5$  cm und als Anode ein ebenso großes feinmaschiges Platindrahtnetz. Man bedarf zweier solcher Netzanoden, welche nicht gewogen werden. Hat sich das Netz mit einem dunkeln Niederschlage überzogen, so nimmt man es unter Abspritzen heraus und ersetzt es durch das andere. Es bedarf in der genannten Zeit eines etwa fünfmaligen Wechsels der Anode; in der ersten Zeit, solange die Lösung noch konzentriert ist, wird man in kürzeren Zwischenräumen wechseln als gegen Ende der Operation. Wenn sich kein Anflug von Kobaltoxyd mehr bildet, ist die Abscheidung beendet.

Das Kobaltoxyd wird nach jedesmaligem Herausnehmen der Anode in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure gelöst, die schweflige Säure zuletzt durch Erwärmen der Lösung verjagt und das Kobalt nach S. 188 bestimmt.

Zur Abscheidung des Nickels reduziert man das noch in der kobaltfreien Lösung vorhandene Chromat durch Erwärmen mit schwefliger Säure, deren Überschuß verjagt wird, und verfährt weiter nach S. 179.

Aus dem Gesagten geht die Umständlichkeit der Methode zur Genüge hervor. Was nun die erzielten Resultate anlangt, so wird in jedem Falle eine quantitative Abscheidung des Kobalts erreicht. Allein in einigen Fällen konnten in der Auflösung des Kobaltniederschlages Spuren von Nickel nachgewiesen werden. Will man daher ganz sicher gehen, so muß

man die von der schwefligen Säure befreite Lösung des Kobaltoxyds mit Ammoniak übersättigen, den Überschuß davon verjagen und auf Zusatz von Dichromat usw. aufs neue elektrolysieren.

Die Methode hat auf alle Fälle einen Wert bei der qualitativen Prüfung von Nickellösungen auf einen Gehalt an Kobalt. Man versetzt die verdünnte Lösung der Neutralsalze mit Kaliumdichromat und Kaliumsulfat, erhitzt zum Sieden und elektrolysiert zwischen zwei Platindrähten einige Minuten lang bei einer Spannung von 2,3 bis 2,4 Volt. Färbt sich die Anode dunkel, so rührt der Anflug von Kobaltoxyd her, was leicht mit Hilfe der Boraxperle bestätigt werden kann.

## Nickel.

### Trennung des Nickels von Blei.

Man verfährt genau wie zur Bestimmung des Bleis, vgl. S. 120.

### Trennung des Nickels von Zink.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Nickel und Zink scheidet der Strom unter gewöhnlichen Umständen eine Legierung von beiden Metallen ab. A. Hollard und L. Bertiaux<sup>1)</sup> haben gefunden, daß bei einer Temperatur von 90° und bei Gegenwart von Sulfit nur Nickel, und zwar quantitativ, abgeschieden wird. Die Erklärung für die Möglichkeit, das Nickel frei von Zink bei der genannten hohen Temperatur abzuscheiden, gibt F. Foerster<sup>2)</sup> auf Grund von Messungen, welche F. Blankenberg über die Abscheidungspotentiale von Nickel und Zink in ammoniakalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen angestellt hat. Im Diagramm Fig. 52 bedeuten die Abszissen die Abscheidungspotentiale (um je 0,05 Volt wachsend), die Ordinaten stellen die Stromdichten in Ampere pro 100 qcm dar (um je 0,05 Amp. wachsend).

Die Kurve Zn 18° zeigt, daß, wenn in einer ammoniakalischen Zinklösung die Stromdichte von etwa 0,04 (a) bis auf etwa 0,45 (b) zunimmt, das Abscheidungspotential, nur etwa von 1,14 (a) bis auf 1,15 (b) steigt.

Die Kurve Zn 50° zeigt, daß, wenn in derselben, auf 50° erwärmten Lösung die Stromdichte von 0,04 (c) auf 0,45 (d),

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. **31**, 102 (1904).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 563 (1907).

also um dasselbe Intervall wie vorhin, steigt, das Potential von etwa 1,09 (c) auf 1,12 (d) steigt.

Allgemein ausgedrückt, ändert sich also das Abscheidungs-potential einer ammoniakalischen Zinklösung, sowohl bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur, unbedeutend, wenn die Stromdichten erhebliche Unterschiede zeigen.

Daß dieses für ammoniakalische Nickellösungen nicht der Fall ist, lehren die vier anderen Kurven. Aus dem Verlauf der Kurve Ni 18° ersieht man, daß bei einer Zunahme der Stromdichte von 0,05 (e) auf 0,45 (f), das Abscheidungspotential

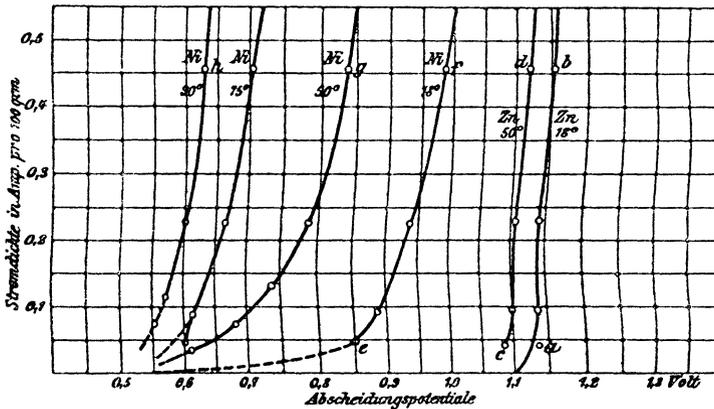


Fig. 52.

des Nickels bei 18° von 0,85 (e) auf 0,98 (f) steigt; man sieht ferner, daß, während bei der niedrigen Stromdichte  $ND_{100} = 0,05$  der Unterschied der Potentiale (Zn 18° (a) 1,14 — Ni 18° (e) 0,85) noch  $a - e = 0,29$  Volt betrug, dieser Unterschied bei der höheren Stromdichte  $ND_{100} = 0,45$  (Zn 18° (b) 1,15 — Ni 18° (f) 0,98) nur mehr  $b - f = 0,17$  Volt beträgt. Dieser geringe Unterschied, den die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle bei gewöhnlicher Temperatur besitzen und der sich, wie gezeigt, bei zunehmender Stromdichte noch verringert, ist der Grund dafür, daß sich Nickel bei gewöhnlicher Temperatur nicht frei von Zink abscheiden läßt.

Diese Verhältnisse ändern sich jedoch, wenn die Temperatur des Bades höher ist. Das Diagramm zeigt, daß schon bei 50° bei einer Stromdichte von  $ND_{100} = 0,45$  der Potentialunterschied (Zn 50° (d) 1,12 — Ni 50° (g) 0,84)  $d - g = 0,28$  Volt

beträgt. Dieser Potentialunterschied vergrößert sich um so mehr, je höher die Temperatur des Bades ist. Bei  $90^{\circ}$  ist das Potential des Nickels für eine Stromdichte  $ND_{100} = 0,45$  nur noch  $0,63$  ( $h$ ), während das Potential des Zinks von seinem Werte bei  $50^{\circ}$  ( $d$ ) nicht sehr weit entfernt sein wird, so daß also eine Differenz in den Abscheidungspotentialen für Zink und Nickel bei  $90^{\circ}$  und  $ND_{100} = 0,45$  von  $d - h = 1,12 - 0,63$ , also von etwa  $0,49$  Volt besteht.

Dieser große Potentialunterschied, der nach den vorhergehenden Ausführungen daher rührt, daß das Abscheidungspotential des Zinks bei höheren Temperaturen und höheren Stromdichten sich nur unbedeutend ändert, während das Potential des Nickels unter denselben Umständen bedeutend abnimmt, macht die Trennung des Nickels vom Zink bei  $90^{\circ}$  möglich, während sie bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich ist (vgl. auch S. 98).

Wollte man nun die Trennung des Nickels vom Zink nach dem Gesagten bei  $90^{\circ}$  ohne Sulfitzusatz ausführen, so würde man eine unliebsame Verzögerung in der Abscheidung des Nickels beobachten, über deren Ursachen Hollard-Bertiaux und Foerster verschiedener Ansicht sind. So viel ist sicher, daß diese Verzögerung mit Vorgängen an der Anode in ursächlichem Zusammenhang steht, und es ist Hollard und Bertiaux gelungen, die Störung durch einen Zusatz von Sulfit zu beseitigen.

Demnach führt man die Trennung des Nickels von Zink nach der Vorschrift von Foerster in folgender Weise aus. Man neutralisiert die Lösung der Sulfate (welche z. B. bei der Neusilberanalyse nach der Abscheidung des Kupfers nach S. 240 verbleibt) mit starkem Ammoniak. War so viel Schwefelsäure vorhanden, daß die bei der Neutralisation gebildete Menge von Ammoniumsulfat etwa  $5$  g beträgt, so genügt dies; im anderen Falle setzt man noch so viel Ammoniumsulfat hinzu, daß im ganzen etwa  $5$  g davon zugegen sind. Darauf fügt man noch  $30$  bis  $35$  ccm Ammoniak (spez. Gew.  $0,91$ ) und  $0,5$  bis  $1$  g krystallisiertes Natriumsulfit hinzu, verdünnt auf  $250$  bis  $300$  ccm und erwärmt die Lösung auf  $90$  bis  $92^{\circ}$ . Unter Benutzung von Drahtnetzelektroden elektrolysiert man mit einem Strome von  $0,1$  Amp., wodurch  $0,15$  g Nickel in etwa  $2$  Stunden abgeschieden werden. Zeigt eine Probe mit Schwefelammonium keine Nickelreaktion mehr, so hebt man die Elektroden unter beständigem Abspritzen mit Wasser aus der Flüssigkeit heraus und bestimmt das Gewicht des Nickels (S. 179).

Die Bestimmung des Zinks kann in der vom Nickel befreiten Lösung nach Foerster ohne weiteres erfolgen, indem man das Metall in der erkalteten Lösung mit einem Strom von 0,3 bis 0,5 Amp. auf einer verkupferten Drahtnetzelektrode niederschlägt. Man kann hierzu auch die vorhin benutzte Drahtnetzkathode anwenden, nachdem man die Nickelschicht noch mit einer dünnen Kupferschicht überzogen hat. Die Abscheidung von etwa 0,16 g Zink dauert ungefähr 3 Stunden.

Nach der S. 291 beschriebenen Methode erhielten F. Foerster und W. Treadwell jun. (Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 89 [1908]) bei nachträglicher Prüfung schwefelhaltige Nickelniederschläge, und zwar betrug das Mehrgewicht unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei etwa 0,11 g Nickel 1,4 bis 2,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und bei Zusatz von 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 7 H<sub>2</sub>O sogar 2 bis 2,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die Trennung des Nickels von Zink bleibt hierdurch unberührt; dagegen muß das Nickel nochmals gelöst und dann ohne Zusatz von Sulfit nach S. 182 abgeschieden werden.

A. Fischer hat unter den wie folgt angegebenen Bedingungen für die Schnelltrennung nur Spuren von Schwefel, im ungünstigsten Falle 0,5 mg in 0,15 g Nickelniederschlag nachweisen können.

### Schnelltrennung des Nickels von Zink.

Die im vorhergehenden beschriebene Methode läßt sich nach den im hiesigen Laboratorium von A. Fischer<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen auch als Schnellmethode benutzen, wenn man unter Anwendung der Hilfselektrode (S. 39) wie folgt verfährt.

Die Lösung, welche die Sulfate von je 0,15 g Nickel und Zink enthält, wird mit 5 g Ammoniumsulfat, 1 bis 3 g Natriumsulfit und 30 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) versetzt und auf 250 bis 300 ccm verdünnt. Als Elektroden benutzt man die S. 71 angegebenen Netzelektroden. Die Temperatur der Lösung muß von Anfang bis zu Ende der Operation 90 bis 92° betragen, und der Strom wird so geregelt, daß das Potential der Hilfselektrode beständig 1,35 Volt beträgt. Um diesen Wert einzuhalten, muß die Stromstärke, die anfangs 1 Amp. beträgt, nach und nach bis auf 0,1 Amp. reduziert werden. Die Fällung des Nickels dauert unter diesen Umständen etwa 20 Minuten.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 32, 185 (1908).

In der vom Nickel befreiten Lösung oxydiert man das noch vorhandene Natriumsulfit durch Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen. Darauf erwärmt man stärker zur Verjagung des freien Ammoniaks und erhitzt schließlich auf Zusatz von Natronlauge im Überschuß, bis alles aus dem Ammoniumsalz stammende Ammoniak entfernt ist. In der alkalischen Lösung wird das Zink nach S. 171 bestimmt.

### Abscheidung des Zinks neben Nickel in alkalischer Tartratlösung.

Nach G. Vortmann<sup>1)</sup> versetzt man die Lösung der beiden Metalle mit 4 bis 6 g Seignettesalz, darauf mit konzentrierter Natronlauge und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,3$  bis  $0,6$  Amp. Die Fällung ist je nach der Zinkmenge (0,02 bis 0,1 g) in 2 bis 4 Stunden beendet. Eine chemische Endreaktion gibt es bei dieser Trennung nicht. Man muß daher entweder bis zur Gewichtskonstanz der Kathode elektrolysieren, oder man hängt einen schmalen Messingstreifen über den Rand der Kathode und beobachtet, ob sich noch Zink darauf niederschlägt. Die von Zink befreite Lösung wird abgossen, die Kathode gewaschen usw.

Zur Bestimmung des Nickels kann man die Lösung mit Schwefelsäure schwach ansäuern, mit überschüssigem Ammoniak versetzen und nach S. 179 verfahren.

### Trennung des Nickels von Chrom.

Die Trennung kann wie die des Eisens von Chrom bewirkt werden. Es ist indes zu bemerken, daß das aus der Oxalatlösung gefällte Nickel, wie S. 184 erörtert wurde, durch Kohlenstoffverbindungen verunreinigt ist, so daß das Metall nicht direkt gewogen werden kann. Man löst den Niederschlag in Salpetersäure, wobei sich die Anwesenheit der Kohlenstoffverbindung durch die braune Färbung der Lösung zu erkennen gibt, und fällt das Nickel in ammoniakalischer Lösung nach S. 179.

### Schnelltrennung des Nickels von Chrom.

Nach den im hiesigen Laboratorium von A. Fischer ausgeführten Versuchen versetzt man die Lösung der Sulfate,

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 14, 546 (1893).

welche etwa 0,18 g Nickel und 0,13 g Chrom enthält, mit 10 g Ammoniumoxalat und elektrolysiert die auf 120 ccm verdünnte und auf 50° erwärmte Lösung in der Platinschale unter Anwendung der 600 Touren machenden Scheibenelektrode mit einem Strome von 7,5 Amp. und 5,3 Volt. Die Temperatur steigt durch die Wirkung des starken Stromes auf etwa 85°, und die Fällung ist nach 50 Minuten beendet.

Das kohlenstoffhaltige Nickel wird, wie oben angegeben, in Salpetersäure gelöst, das Nitrat in Sulfat umgewandelt und die mit Ammoniak neutralisierte Sulfatlösung mit 1,5 g Ammoniumsulfat und 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) versetzt. Man elektrolysiert die heiße Lösung (120 ccm) mit 5,1 Amp. und 10 Volt, wobei man der Scheibenelektrode eine Geschwindigkeit von 800 Umdrehungen in der Minute erteilt. Die Fällung dauert etwa 30 Minuten<sup>1)</sup>

Um in der nach der ersten Nickelfällung übriggebliebenen Lösung das Chromisalz schnell zu Chromat zu oxydieren, elektrolysiert man die 80° heiße Lösung auf weiteren Zusatz von 5 g Ammoniumoxalat mit etwa 5 Amp. und 7 Volt 50 Minuten lang, wobei man die Scheibe ungefähr 600 Touren machen läßt. Das Chrom kann, falls die Lösung kein Nitrat enthält, auf jodometrischem Wege bestimmt werden (s. meine „Ausgewählten Methoden“ I, 494, 630),

### Trennung des Nickels von Aluminium und Uran.

Das Verfahren ist dasselbe wie das zur Trennung des Eisens von den genannten Metallen übliche (S. 278 ff.); jedoch mit doppelter Fällung des Nickels (vgl. S. 184).

## Zink.

### Trennung des Zinks von Mangan.

Man verfährt wie zur Bestimmung des Zinks in Gegenwart von freier Oxalsäure (S. 178), welche die Abscheidung von Mangansuperoxyd verhindert.

E. J. Riederer<sup>2)</sup> scheidet das Zink in milchsaurer Lösung unter folgenden Bedingungen ab. Als Kathode dient eine ver-

<sup>1)</sup> Man kann auch die Schale mit Schwefelsäure anfüllen, elektrolysieren, bis das Nickel anodisch aufgelöst ist, dann Ammoniak zufügen und das Nickel kathodisch fällen (Danneel).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 789 (1899).

silberte Platinschale, und zur Erzielung eines gleichförmigen Zinkniederschlages ist eine beständige Durchrührung des Elektrolyten, also mittels einer rotierenden Anode, erforderlich, wobei man die Anode 0,5 cm von der Kathode entfernt einstellt. Der Elektrolyt enthält am besten etwa 0,11 g Zink in 230 ccm, und zwar als Sulfat; Nitrate und Chloride dürfen nicht zugegen sein. Die Lösung enthält ferner 5 g Ammoniumlactat, 0,75 g Milchsäure (1 ccm der angewandten Säure enthielt 0,937 g reine Milchsäure) und 2 g Ammoniumsulfat. Die Temperatur wird zweckmäßig zwischen 15 und 28° gehalten. Die Stromdichte beträgt  $ND_{100} = 0,2$  bis 0,24 Amp. bei etwa 3,8 Volt Spannung. Die Abscheidung des Zinks dauert 4 bis 5½ Stunden. Der Mangangehalt kann zwischen 0,03 und 0,4 g Mangan betragen; die Lösung färbt sich während der Elektrolyse um so dunkler amethystfarbig, je mehr Mangan vorhanden ist. Unter 15° würde die Analyse zu lange dauern; über 28° fällt das Zink krystallinisch oder schwammförmig aus, was auch bei Stromdichten über 0,3 Amp. eintritt.

In ameisensaurer Lösung fällt G. P. Scholl<sup>1)</sup> das Zink, indem er zur Lösung, welche etwa 0,1 g von jedem der beiden Metalle als Sulfat enthält, 10 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,06) und 5 ccm einer Lösung von Ammoniumformiat (erhalten durch Neutralisierung von Säure von vorhin genannter Stärke mit Ammoniak) fügt und mit einem Strome von  $ND_{100} = 1$  Amp. und 5,4 Volt elektrolysiert. Die Fällung dauert bei Anwendung der mattierten Schale und der S. 57 beschriebenen Sieblektrode etwa 11 Stunden.

### Trennung des Zinks von Aluminium.

Die Trennung gelingt auf dieselbe Weise wie die Abscheidung des Zinks in Gegenwart freier Oxalsäure. Eine zu hohe Temperatur muß aus den S. 278 angegebenen Gründen vermieden werden.

### Trennung des Zinks von Arsen.

Die elektrolytische Trennung gelingt in alkalischer Lösung, vorausgesetzt, daß Arsen in fünfwertiger Form gelöst vorliegt. Nach A. K. Balls und C. C. Mc. Donell<sup>2)</sup> oxydiert man

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1055 (1903).

<sup>2)</sup> Journ. of Ind. Ingen. Chem. 7, 26—29, Chem. Zentralbl. 1915 I, 1020.

dreiwertiges Arsen vor der Elektrolyse mit Natriumsuperoxyd, versetzt mit Kaliumhydroxyd und elektrolysiert unter den für den alkalischen Elektrolyten üblichen Bedingungen (vgl. S. 171) nach Zusatz von etwas Glycerin und Alkohol.

Als Kathode dient eine Nickelschale, als Anode eine Platinspirale. Nach gründlichem Auswaschen wird das Metall bei 110° C. getrocknet, über konz. Schwefelsäure erkalten gelassen und alsdann gewogen.

Etwa vorhandenes Blei fällt mit dem Zink zusammen aus und macht es außerordentlich oxydierbar, weshalb man es vorsichtig trocknen muß. Zur Bestimmung des Bleis löst man das Zink nach der Wägung in Salpetersäure und scheidet das Blei als Bleisuperoxyd durch Elektrolyse ab.

Das Arsen wird in der vom Zink befreiten Lösung jodometrisch bestimmt.

### Trennung des Zinks von Blei.

Die Trennung erfolgt in salpetersaurer Lösung (S. 120), wobei das Blei als Superoxyd niedergeschlagen wird.

Um in der vom Blei befreiten Lösung das Zink zu fällen, neutralisirt man die Salpetersäure mit Kalilauge und bestimmt das Zink nach S. 171.

### Trennung des Zinks von Wismut.

Bei der Abscheidung des Wismuts in salpetersaurer Lösung bleibt das Zink gelöst und kann nach Neutralisation der Säure mit Kalilauge, wie S. 171 angegeben, bestimmt werden.

## Spezieller Teil.

Die Elektroanalyse ist bislang noch nicht dazu berufen, die Zusammensetzung komplizierter Stoffe quantitativ zu ermitteln; sie muß vielmehr, gerade wie die Maßanalyse, zunächst noch als ein Hilfsmittel angesehen werden, welches in Verbindung mit der gewöhnlichen Gewichtsanalyse eine raschere Ausführung von Untersuchungen ermöglicht. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die nachstehenden, an Hand von Beispielen gezeigten praktischen Anwendungen der Elektroanalyse zu beurteilen.

### Analyse des Handelskupfers.

#### Methode von A. Hollard und L. Bertiaux<sup>1)</sup>.

Der nachstehend beschriebene Analysengang berücksichtigt die Bestimmung folgender Verunreinigungen: Blei, Wismut, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Mangan, Zinn, Antimon, Arsen, Silber, Schwefel. — Mangan kommt nicht als eigentlicher Bestandteil des Kupfers vor; das Rohkupfer enthält jedoch zuweilen manganhaltige Einschlüsse von Schlacken oder Kupferstein.

Wenn es sich um eine Analyse der gewöhnlichen Metalle handelt, so werden in der Regel nur die Verunreinigungen ihrer Natur und Menge nach bestimmt. Die Menge des Hauptmetalls ergibt sich als Differenz; wenn man sie direkt ermittelt, so hat dies nur den Zweck einer Kontrolle. Da in diesem Falle aber die elektrolytische Abscheidung des Kupfers eine Lösung liefert, in welcher die Verunreinigungen bestimmt werden können, so wird die direkte Bestimmung des Kupfers

---

<sup>1)</sup> Analyse des metaux par électrolyse (1906). Die Methode wurde in einigen Punkten abgeändert.

in der Regel vorgenommen, um so eher, als große Mengen Kupfer sich leicht in gut haftender Form niederschlagen lassen.

Der besseren Übersicht halber folgt hier zunächst eine kurze Angabe der einzelnen Bestimmungen:

1. Bestimmung des Kupfers. — Eine Salpetersäure und Schwefelsäure enthaltende Lösung des Materials, welche bei sehr unreinen Sorten, einen unlöslichen Rückstand enthalten kann, wird auf Zusatz von Ferrisulfatlösung und von Bleisulfat direkt elektrolysiert. Die genannten Zusätze bezwecken, die Mitfällung von Arsen, Antimon und Wismut zu verhindern (s. S. 299). Das gefällte Kupfer enthält nur die Gesamtmenge von Silber, welche nach 8. besonders bestimmt und vom Gewicht des Kupferniederschlages abgezogen wird.

Durch den Zusatz von Bleisulfat können jedoch nur geringe Mengen von Wismut unschädlich gemacht werden. Größere Mengen müssen nach 2. auf chemischem Wege vor der Fällung des Kupfers entfernt werden.

2. Bestimmung von Blei und Wismut. — Die salpetersaure Lösung einer anderen Probe des Materials wird mit Schwefelsäure abgedampft; beim Wiederlösen bleibt alles Blei als Bleisulfat und ein Teil des Wismuts als Wismutarsenat ungelöst. Der Rest von Wismut wird durch Phosphorsäure in Form von Wismutphosphat gefällt.

Aus der salpetersauren Lösung dieses Rückstandes wird das Blei von neuem durch Schwefelsäure gefällt. Die Bestimmung des Bleis geschieht durch Elektrolyse, ebenso die des Wismuts in der schwefelsauren, von Blei befreiten Lösung.

Ist die Wismutmenge erheblich, so wird das Kupfer in der vom Bleisulfat und Wismutphosphat getrennten Lösung bestimmt (vgl. 1).

3. Bestimmung von Nickel, Kobalt, Eisen, Zink. In einer neuen Probe wird nach 1. das Kupfer abgeschieden, ohne jedoch die dort erwähnten Zusätze zu machen, weil es hier nicht auf Reinabscheidung des Kupfers ankommt. Die vier genannten Metalle bleiben auf alle Fälle in Lösung und werden von den noch gelösten Metallen der Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff getrennt. Der abfiltrierte Sulfidniederschlag, welcher auch das Zinn enthält, wird zur Bestimmung dieses Metalls vorläufig beiseite gestellt, während das Filtrat zur Trennung von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink weiter verarbeitet wird.

Nickel und Kobalt werden zusammen aus ammoniaka-

lischer Lösung in Gegenwart des Ferrihydroxydniederschlages durch den Strom abgeschieden.

Der Eisenniederschlag wird in Oxalsäure gelöst und das Eisen elektrolytisch gefällt.

Die nur noch Zink enthaltende Flüssigkeit wird in Citratlösung umgewandelt und das Zink durch den Strom abgeschieden.

4. Bestimmung des Zinns. — Der unter 3. erhaltene Sulfidniederschlag kann neben Zinn noch Blei und Antimon enthalten. Die Sulfide werden, wie weiter unten beschrieben, in Oxalate umgewandelt; bei der Behandlung der Oxalatlösung mit Schwefelwasserstoff bleibt Zinn gelöst und kann darauf elektrolytisch abgeschieden werden.

5. Bestimmung des Mangans. — Die elektrolytische Bestimmung des Mangans kann man mit der Abscheidung des Zinks unter 3. vereinigen.

6. Bestimmung des Arsens. — Die Trennung geschieht durch Destillation einer Probe Kupfer auf Zusatz von Salzsäure und Ferrosulfat; die Bestimmung s. weiter unten.

7. Bestimmung des Antimons. — Hierzu läßt sich die nach 1. von Kupfer befreite Lösung benutzen. Nach Verjagen der Salpetersäure wird mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt und das Antimonsulfid aus dem Sulfidniederschlage durch Natriumsulfid ausgezogen. Diese Lösung dient zur Elektrolyse.

8. Bestimmung des Silbers. — Die salpetersaure Lösung einer Probe wird mit wenig Salzsäure versetzt, das Chlorsilber abfiltriert, in Cyankalium gelöst und die Lösung elektrolysiert.

9. Bestimmung des Schwefels. — Der Schwefel wird nach G. L. Heath<sup>1)</sup> am besten in der auf elektrolytischem Wege von Kupfer befreiten Lösung in Form von Bariumsulfat gefällt.

### Einzelheiten der Methode zur Analyse des Handelskupfers.

1. Kupfer. — Die Metallspäne werden zunächst mittels Äther und Magnet von Fett und Eisenteilchen, die vom Bohrer herrühren können, befreit. 10 g des gereinigten Materials werden in ein Becherglas von etwa 6,5 cm Durchmesser und 18 cm Höhe gebracht; der geringe Durchmesser ist zweckmäßig, weil das Glas auch als Elektrolysiergefäß dienen soll,

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 20, Rep. 113 (1896).

und die große Höhe verhindert, daß beim Auflösen Verluste durch Verspritzen stattfinden. In das Glas wird ein Trichter gehängt und die Berührungsstelle zwischen Trichter und Glasrand durch etwas Wasser abgedichtet.

Nachdem man die Späne mit Wasser überdeckt hat, fügt man etwa 0,4 g fein gepulvertes Bleisulfat (s. weiter unten), 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,332) hinzu und unterstützt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen. Raffiniertes Kupfer löst sich meist vollständig, nicht raffiniertes hinterläßt einen Rückstand, der durch längeres Erwärmen kupferfrei wird.

Man verdünnt auf etwa 300 ccm und gibt eine Menge reinen Ferrisulfats hinzu, die etwa 0,1 g Eisen entspricht. Das Ferrisalz erhält das Arsen im fünfwertigen Zustande und verhindert dadurch die Abscheidung des Arsens mit dem Kupfer (s. S. 230). Der obenerwähnte Zusatz von Bleisulfat hat nach Hollard und Bertiaux den Zweck, die Abscheidung von Wismut und Antimon an der Kathode zu verhindern, indem der an der Anode sich bildende Niederschlag von Bleisuperoxyd die Abscheidung der beiden Metalle in Form von Superoxyden an der Anode begünstigt. (Bei größerem Gehalt an Wismut genügt dieses Mittel nicht; in diesem Falle muß das Wismut nach dem unter 2. angegebenen Verfahren entfernt werden.)

Nachdem die Lösung sich geklärt hat, hängt man die Netzelektroden ein und elektrolysiert mit einem Strome von 1 Amp., welcher in 7 bis 8 Stunden die größte Menge des Kupfers abscheidet. Wenn die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist, setzt man etwas Wasser hinzu und beobachtet, ob nach mehreren Stunden sich kein Kupfer auf dem frisch benetzten Draht der Kathode mehr abscheidet (s. S. 118). Die vollständige Abscheidung dauert höchstens 12 Stunden. Man zieht alsdann, ohne den Strom zu unterbrechen, das Glas schnell unter den Anoden weg und ersetzt es durch ein kleineres, welches Wasser zum Abspülen der Elektroden enthält. Dieses Waschwasser wird mit der entkupferten Flüssigkeit vereinigt und die gesamte Lösung für die Weiterverarbeitung nach 7. aufgehoben. Die weitere Behandlung des Kupferniederschlags ergibt sich nach S. 110. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß vom Gewichte des Niederschlags das Gewicht des nach 8. bestimmten Silbers abgezogen werden muß.

2. Blei und Wismut. — Die Lösung von 10 g Kupfer in 50 ccm Salpetersäure wird auf Zusatz von 10 ccm Schwefel-

säure zur Trockne verdampft. Beim Auflösen des Rückstandes in etwa 200 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure bleiben Bleisulfat, Wismutarsenat und -antimoniat ungelöst. Da aber bei größeren Mengen von Wismut ein Teil dieses Metalls in Lösung bleiben kann, so gibt man zu der siedenden Flüssigkeit noch 10 ccm Phosphorsäure (von 60° Bé), wodurch der Rest des Wismuts als Phosphat gefällt wird. Man läßt den Niederschlag, der nun alles Blei und Wismut enthält, absetzen, filtriert nach etwa 12 Stunden ab und wäscht ihn mit verdünnter Schwefelsäure. (Das von Wismut und Blei befreite Filtrat dient in dem unter 1. angegebenen Falle zur Bestimmung des Kupfers.)

Der Blei-Wismut-Niederschlag wird in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme gelöst, die Lösung mit etwa 7 ccm Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Man behandelt den Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser, gibt etwas Alkohol hinzu und filtriert den jetzt nur aus Bleisulfat bestehenden Rückstand ab. Das mit Schwefelsäure und zuletzt mit Alkohol ausgewaschene Bleisulfat wird gelöst und elektrolysiert nach S. 229.

Die von Bleisulfat getrennte, das Wismut enthaltende Lösung wird auf etwa 300 ccm verdünnt und mit einem Strom von 0,1 Amp. elektrolysiert, wobei der Alkohol ohne Nachteil ist. Diese Methode eignet sich nur zur Abscheidung geringer Mengen von Wismut und erfordert viel Zeit (etwa 24 Stunden). Wenn die nötigen Apparate zur Verfügung stehen, verdient die S. 132 ff. angegebene Methode den Vorzug.

3. Nickel, Kobalt, Eisen, Zink. — Man löst 5 g Kupfer nach 1. auf und scheidet, ohne Zusatz von Bleisulfat und Ferrisulfat, die Hauptmenge des Kupfers durch den Strom ab, wobei die vier genannten Metalle in Lösung bleiben. Hat sich auf der Anode ein Niederschlag von Mangansuperoxyd gebildet, so kann derselbe Eisen enthalten. Man löst ihn daher in der von Kupfer befreiten Lösung auf, wenn nötig, unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, verdampft die Lösung bis zur Entfernung der Salpetersäure und verdünnt mit Wasser. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung scheidet man alle durch dieses Reagens fällbaren Metalle ab und stellt die abfiltrierten und ausgewaschenen Sulfide zur Bestimmung des Zinns nach 4. vorläufig beiseite.

Man kocht das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und oxydiert die letzten Reste dieses Gases durch Wasser-

stoffsuperoxyd, wodurch gleichzeitig das Eisen in Ferrisalz übergeführt wird. Die Trennung des Nickels und Kobalts vom Zink wird in der ammoniakalischen Lösung, in welcher das Ferrihydroxyd suspendiert ist, nach S. 289 ff. ausgeführt. Bei der Herstellung des hierzu dienenden Elektrolyten muß das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen der ammoniakalischen Lösung zerstört werden, bevor man das Sulfit hinzusetzt.

Eine Bestimmung des Kobalts kann, wenn nötig, nach der gewöhnlichen Kaliumnitritmethode bewirkt und der Nickelgehalt durch Differenz gefunden werden.

Das Ferrihydroxyd wird abfiltriert, durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak von Zink befreit und das Eisen entweder titrimetrisch oder, nach S. 169, elektrolytisch bestimmt.

Das ammoniakalische Filtrat wird zur Bestimmung des Zinks wie unten angegeben weiter behandelt.

Wenn, wie in gewissen Rohkupfersorten, mehr als 2% Eisen vorhanden ist, so kann sich Ferrihydroxyd auf dem Nickel-Kobalt niederschlagen. In diesem Falle löst man den eisenhaltigen Niederschlag von Nickel-Kobalt in Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure und erhält so eine Lösung, in welcher nur wenig Eisen enthalten ist und aus welcher sich nach S. 179 reines Nickel (Kobalt) abscheiden läßt.

Die sämtlichen, von den beiden Nickelfällungen herrührenden Lösungen werden vereinigt, vom Ferrihydroxyd durch Filtration getrennt und durch Eindampfen konzentriert. Die Lösung wird alsdann nach Hollard und Bertiaux in folgender Weise zur Zinkbestimmung vorbereitet. Man neutralisiert mit Schwefelsäure, gibt 5 g Natriumhydroxyd, hierauf 2 g Citronensäure hinzu und neutralisiert den Rest des Alkalis mit Schwefelsäure. Hierauf wird wieder mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und das Ganze schließlich mit 2 g Citronensäure versetzt. Man verdünnt auf 400 ccm und scheidet das Zink auf einer verkupferten Kathode mit einem Strome von 1 Amp. ab.

4. Zinn. — Der unter 3. erhaltene Sulfidniederschlag wird zur Trennung des Zinns von den übrigen Sulfiden mit Natriumsulfid erwärmt. Man zersetzt die filtrierte Lösung durch Schwefelsäure und löst das Zinnsulfid in Oxalsäure auf; da aber noch Antimon in Lösung gegangen sein kann, so behandelt man die oxalsäure Lösung in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, s. S. 315.

5. Mangan. — Die Bestimmung von Mangan kann mit der des Zinks unter 3. vereinigt werden, wenn man nach Scholl verfährt, wie S. 193, 295 angegeben wurde.

6. Arsen. — 1 bis 5 g Kupfer werden auf Zusatz der etwa achtfachen Menge reinen Ferrosulfats und von 150 ccm konzentrierter Salzsäure im Destillationskolben erhitzt, bis der Kolbeninhalt fast trocken geworden ist, wobei alles Arsen als Triochlorid in das in der Vorlage enthaltene Wasser überdestilliert. Das Arsentrichlorid wird entweder mit Jodlösung titriert oder durch Schwefelwasserstoff in Sulfid übergeführt und dieses gewichtsanalytisch bestimmt. Die Einzelheiten siehe in meinen „Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie“, I, S. 128.

7. Antimon. — Die nach 1. von Kupfer befreite Lösung enthält, nachdem man den Niederschlag auf der Anode darin aufgelöst hat, alles Antimon. Man verjagt die Salpetersäure durch Eindampfen, verdünnt und fällt mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte, wobei das Arsen in Lösung bleibt (s. „Ausgewählte Methoden“ I, S. 156). Der Sulfidniederschlag gibt durch Behandeln mit Natriumsulfid eine Lösung, in der das Antimon elektrolytisch nach S. 149 abgeschieden werden kann.

8. Silber und 9. Schwefel s. S. 299.

## Bestimmung des Kupfers in stark eisenhaltigen Materialien.

Die S. 118, 238 erwähnten, bei der Bestimmung des Kupfers in salpetersaurer Lösung in Gegenwart großer Mengen Eisen eintretenden Schwierigkeiten haben Fairlie und Bone (S. 78) ganz besonders bei der Schnellfällung des Kupfers angetroffen. Es treten hierbei folgende Erscheinungen auf. Elektrolysiert man eine Flüssigkeit, welche in etwa 150 ccm 3 g einer Kupferschlacke, mit einem Gehalt von 40 bis 50% Eisenoxydul, enthält, und sind in der Lösung 2 ccm Salpetersäure oder mehr vorhanden, so schlägt ein Strom von etwa 3 Amp. bei bewegter Anode sofort Kupfer auf der Kathode nieder. Gleichzeitig beginnt die Lösung sich braun zu färben, und die Färbung nimmt zu, bis ungefähr alles Kupfer abgeschieden ist. Alsdann tritt plötzlich Entfärbung ein, und das Kupfer löst sich im Elektrolyten wieder auf; die Lösung zeigt jetzt nur eine schwache Reaktion auf Ferroeisen.

Die Ursache für diese Erscheinung beruht darin, daß das Ferrieisen durch den freiwerdenden Wasserstoff zu Ferroeisen reduziert wird, in dessen Lösung sich die Reduktionsprodukte der Salpetersäure unter Bildung der bekannten braunen Flüssigkeit (einer mit der Temperatur variablen Verbindung von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NO}$ ) auflösen. Solange die Bildung von Ferrosalz zunimmt, nimmt auch die Abscheidung des Kupfers zu, weil das Ferrosalz nicht lösend auf Kupfer einwirkt. Sobald indes die leicht zersetzliche Ferrosalz-Stickoxydverbindung zerfällt, was sich durch die plötzliche Entfärbung der Lösung kundgibt, wird das gesamte Eisen zu Ferrieisen oxydiert, und dessen Lösung wirkt energisch lösend auf das abgeschiedene Kupfer ein. Diese lösende Wirkung des Ferrisalzes wird nun, wie die genannten Autoren feststellten, erheblich vermehrt durch die Anwesenheit größerer Mengen von Salpetersäure, kann dagegen durch Anwendung geringer Säuremengen praktisch unschädlich gemacht werden. So ergab sich, daß unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von nur 1 ccm Salpetersäure die Kupferfällung ohne Störung durchführbar ist.

Zur Bestimmung des Kupfers in einer eisenreichen Kupferschlacke übergießt man 3 g der fein gepulverten Substanz in einer Porzellanschale mit 15 ccm Salzsäure, mischt und fügt 5 ccm Salpetersäure hinzu. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen vermischt man den etwas erkalteten Inhalt der Schale mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure und verdampft bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäurenebel. Dann wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, genau 1 ccm Salpetersäure hinzu gefügt, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird auf 150 ccm verdünnt, auf 50 bis 55° erwärmt und mit einem Strome von  $\text{ND}_{100} = 3$  Amp. bei 400 bis 500 Umdrehungen der Anode elektrolysiert (nach S. 118). Die Abscheidung des Kupfers dauert 35 bis 40 Minuten.

Wie zu verfahren ist, wenn die Schlacke sonstige störende Bestandteile (Arsen, Antimon) enthält, ist an anderen Stellen erörtert worden (vgl. S. 297).

Enthalten die Lösungen weniger Eisen, so schaden größere Mengen von Salpetersäure nicht, z. B. bei der Analyse folgender Materialien (vgl. auch S. 237).

**Konverterrohkupfer.** — Man löst 5 g Kupfer in 21 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42), fügt 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und dampft zur Trockne ab. Der Rückstand wird auf Zusatz von 2,5 ccm Salpetersäure in Wasser gelöst, die auf 150 ccm verdünnte Lösung auf 50 bis 55° er-

wärmt und mit einem Strome von  $ND = 5$  Amp. elektrolysiert. Die Anode macht 400 bis 500 Umdrehungen in der Minute; die Fällung dauert etwa 2 Stunden.

**Kupferstein.** — 1 g des Pulvers wird auf Zusatz von 15 ccm bromhaltiger Salpetersäure einige Minuten, ohne zu erwärmen, stehen gelassen, bis der Schwefel oxydiert ist. Darauf fügt man 4 ccm Salzsäure hinzu, vervollständigt die Zersetzung durch gelindes Kochen und dampft schließlich auf Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure zur Trockne. Nachdem man die Salze in Wasser auf Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure und 2 ccm Salpetersäure gelöst hat, verdünnt man auf 150 ccm, erwärmt auf 50 bis 55° und fällt das Kupfer mit einem Strome von  $ND_{100} = 3$  Amp. in 45 bis 55 Minuten. Tourenzahl der Anode wie vorhin (vgl. auch S. 113).

**Erze.** — 1 g Substanz wird mit 10 ccm Salpetersäure erwärmt und die Lösung unter Hinzufügen von 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne gedampft. Man löst auf Zusatz von 3 ccm Schwefelsäure und 2 ccm Salpetersäure in Wasser, filtriert und elektrolysiert das auf 150 ccm verdünnte und auf 50 bis 55° erwärmte Filtrat mit  $ND_{100} = 2$  Amp.; die Anode machte 400 bis 500 Touren; Dauer 40 bis 50 Minuten.

Für Betriebsanalysen kann in den meisten Fällen das Filtrieren der Lösungen unterbleiben. Die genannten Autoren bestätigen die schon an verschiedenen Stellen erwähnte Beobachtung, daß, namentlich beim Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten, Suspensionen von Kieselsäure u. dgl die Fällung nicht beeinträchtigen<sup>1)</sup>.

Zieht man es vor, das Kupfer aus eisenreichen Lösungen, z. B. von Kiesen und sonstigen kupferarmen Erzen, zuerst durch chemische Fällung von Eisen zu trennen und es dann in eisenfreier Lösung elektrolytisch zu bestimmen, so kann man nach O. N. Heidenreich<sup>2)</sup> anstatt Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat vorteilhaft Aluminium zum Ausfällen benutzen.

Man löst 2 bis 5 g des Kiesel in einer tiefen Porzellanschale mit 40 bis 100 ccm einer Mischung von 3 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 1 Vol. konzentrierter Salzsäure, erwärmt in der bedeckten Schale schwach, bis aller Schwefel oxydiert ist, und verdampft zur Trockne. Zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure wird zweimal mit Salzsäure auf-

<sup>1)</sup> Über die Fällung von Metallen in Anwesenheit von Suspensionen s. auch S. 238.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 15 (1901).

genommen und eingedampft. Den Rückstand löst man in 10 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salzsäure, bringt Lösung und Unlösliches in einen Kolben und verdünnt auf etwa 100 ccm. Durch Zusatz einer genügenden Menge von Aluminium in Form von Blech oder Drehspänen wird alles Kupfer ausgefällt, wobei die Lösung infolge der Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz farblos wird. Danach filtriert man das ausgefällte Kupfer samt dem überschüssigen Aluminium ab, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und verascht das Filter samt Inhalt in einer Porzellanschale. Der Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die filtrierte Lösung nach S. 114 elektrolysiert.

Einer schnellen Bestimmung des Kupfers in Kiesabbränden steht die Schwerlöslichkeit des geglühten Eisenoxydes entgegen. Während W. N. Iwanow<sup>1)</sup> das Eisen durch Reduktion mittels Ferrum reductum auf trockenem Wege in die leicht lösliche 2wertige Oxydationsstufe überführt, erreicht H. Koelsch<sup>2)</sup> das gleiche Ziel auf nassem Wege durch Natriumhypophosphit.

Man erhitzt eine Mischung von 10 g fein gepulvertem Abbrand und 6 bis 7 g Natriumhypophosphit mit 40 ccm Salzsäure (1,16) zum Sieden. Die Lösung vollzieht sich fast augenblicklich. Man verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser, fällt mit 50 ccm Natriumsulfidlösung mit einem Gehalte von 40 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{ aq.}$  Nach einigem Umschütteln ballt sich der Niederschlag zusammen und kann mit dem Ungelösten schon nach 5 Minuten filtriert und mit heißem Wasser gewaschen werden. Filter und Niederschlag werden in einem Porzellantiegel geglüht und durch etwas Salpetersäure zersetzt. Das Kupferniträt wird mit Schwefelsäure abgeraucht, mittels 100 ccm Wasser in ein Becherglas gespült und bei konstanter Spannung nach Förster (vgl. S. 111) elektrolysiert.

Die Elektrolyse mit Messung des Kathodenpotentials dürfte nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen noch schneller zum Ziele führen.

Von Interesse ist die von Koelsch beobachtete Tatsache, daß durch Salzsäure-Hypophosphit aus Abbränden ebensoviel Kupfer gelöst wird, wie sich durch verdünnte Schwefelsäure ausziehen läßt.

Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn Dr. H. Danneel läßt sich die Bestimmung des Kupfers in

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 35, 531 (1911).

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 37, 753 (1913).

Kupfererzen schnell und einfach in folgender Weise ausführen: Man fällt das Kupfer aus der salpetersauren Lösung unbekümmert um die Fremdmetalle und die schwammige Beschaffenheit des Kupferniederschlags. Diesen Niederschlag, welcher das gesamte Kupfer und mehr oder weniger Fremdmetalle enthält, wäscht man ohne Stromunterbrechung mit der Vorsicht aus, daß kein Kupferverlust stattfindet. Das Auswaschen braucht jedoch nur unvollständig zu geschehen, indem man die entkupferte Lösung einmal durch Wasser ersetzt. Danach wird der in der Schale befindliche Kupferschwamm mit Säure übergossen und die Schale zur Anode gemacht. Man benutzt hierbei als Kathode zweckmäßig die in Fig. 22 abgebildete Siebelektrode, die eine größere Oberfläche besitzt, als die Scheibenelektrode. Der bei dieser zweiten Fällung erhaltene Kupferniederschlag ist genügend rein, weil er in Gegenwart einer verhältnismäßig geringen Menge von Fremdmetallen erzeugt wurde<sup>1)</sup>.

### Kupferstein (Bleistein).

Diese Hüttenprodukte enthalten Kieselsäure, Schwefel, Arsen, Antimon, Eisen (Nickel, Kobalt, Zink) und als Metalle, auf deren Bestimmung es gewöhnlich ankommt, Kupfer und Blei. Man löst 1 g Substanz in etwa 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Handelt es sich nur um Bestimmung des Bleies, so filtriert man die mit heißem Wasser verdünnte Lösung und elektrolysiert sie unter Anwendung der Schale als Anode (s. S. 120).

Kommt es auf die Bestimmung des Kupfers allein an, so darf die Lösung wegen der störenden Gegenwart der großen Menge Ferrisalzes nur wenig Salpetersäure enthalten (vgl. S. 304). Man dampft daher die Lösung, gleichgültig, ob sie mit reiner oder mit bromhaltiger Salpetersäure (S. 305) oder mit Königswasser erhalten wurde, auf Zusatz von Schwefelsäure ein und löst den Sulfatrückstand in der (S. 304) angegebenen geringen Menge Salpetersäure wieder auf. In dieser Lösung fällt man das Kupfer entweder langsam nach S. 114 oder schnell nach S. 118.

<sup>1)</sup> Ist das Erz arsenhaltig, so empfiehlt es sich, den bei der ersten Fällung erzielten Kupferniederschlag in Salpetersäure zu lösen und die zweite Fällung in ammoniakalischer Lösung nach S. 229 zu bewerkstelligen.

Sollen beide Metalle bestimmt werden, so verfährt man zur Bestimmung des Bleis wie eingangs angegeben. Dabei scheidet sich ein Teil Kupfer auf der Kathode ab. Diesen Kupferniederschlag löst man wieder in dem bleifreien Elektrolyten auf, neutralisiert den größten Überschuß von Salpetersäure mit Ammoniak und fällt das Kupfer nach S. 114. Die große Menge von Ferrisalz verhindert die Verunreinigung des Kupfers durch Arsen (vgl. S. 300). Enthält der Stein Antimon, so muß der S. 300 beschriebene Zusatz von Bleisulfat gemacht werden. Etwa vorhandenes Silber wäre, nach dem Auflösen des Kupfers in Salpetersäure, durch Fällen mit Salzsäure zu erkennen und zu bestimmen.

## Messing.

Zur Analyse des Messings eignet sich ganz besonders das elektroanalytische Schnellverfahren.

In einem normal zusammengesetzten Messing sind außer Kupfer und Zink kleine Mengen Eisen und Blei zu bestimmen.

In der metallurgischen Praxis kommt es vielfach nur darauf an, Kupfer, Blei und Eisen zu ermitteln und das Zink aus der Differenz gegen die Einwage zu berechnen.

Zu diesem Zweck eignet sich sehr gut eine von A. Fischer und Saxer im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode<sup>1)</sup>.

3 g der von Eisenteilen mittels Magnet befreiten und gut entfetteten Bohrspäne werden in der nach der Reaktionsgleichung berechneten Menge Salpetersäure (1,2)<sup>2)</sup> in einem 200 ccm fassenden Becherglase gelöst und zur Vertreibung der salpetrigen Säure auf dem Sandbade vorsichtig eingeeengt, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zum Kuchen erstarrt. Man nimmt die kalte Masse mit Wasser unter Zusatz von 15 ccm Salpetersäure (1,2) und 1 $\frac{1}{2}$  ccm konzentrierter Schwefelsäure auf, bringt auf ein Volumen von 100 bis 110 ccm und elektrolysiert die 50° warme Lösung mit dem Doppelnetz unter Rotation des Glasgitterrührers mit 800 bis 1000 Touren in der Minute, wobei man den Strom auf 2,6 bis 2,8 Volt Badspannung und 6 Amp. Stromstärke einstellt. Die Fällung ist in 15 bis 25 Minuten beendet.

<sup>1)</sup> Bisher nicht veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Auf 1 g Messing benötigt man der Rechnung nach 7 ccm HNO<sub>3</sub> (1,2).

Die Elektroden werden alsdann nach Vermindern des Stromes auf etwa 0,5 Amp. schnell herausgehoben, in ein Becherglas mit 80 ccm Wasserfüllung eingetaucht und abgespült. Das Kupfer wird bei 90° getrocknet und das Bleisuperoxyd in einer auf 220° eingestellten Quarzmuffel<sup>1)</sup> etwa 10 bis 15 Minuten lang erhitzt. In der entkupferten Lösung wird das Eisen nach Hinzufügen des Waschwassers mit Ammoniak gefällt und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen.

Die vollständige Analyse dauert etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde.

Nach B. Koch<sup>2)</sup> löst man nur 1 g Legierung in 10 ccm Salpetersäure (1,2), versetzt nach dem Lösen mit 15 ccm Schwefelsäure (1:1) und verdünnt auf 150 ccm. Man elektrolysiert die Lösung unter Flüssigkeitsbewegung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 1 Amp. bei 3 Volt. Nach einer Stunde ist alles Kupfer und das gesamte Blei als  $\text{PbO}_2$  abgeschieden. Koch empfiehlt ferner, auf die Flüssigkeitsbewegung zu verzichten und die Beschleunigung der Fällung nur durch höhere Temperatur und Vermehrung der Stromstärke zu bewirken. So führt er die Elektrolyse für gleiche Einwagen bei 90° und 9 Amp. in 30 Minuten, bei 90° und 6 Amp. in 40 Minuten, bei 70° und 3 Amp. in 60 Minuten zu Ende.

Wie man sieht, ist letztere Arbeitsweise nicht so leistungsfähig wie die im hiesigen Laboratorium befolgte Methode, da nur 1 g Legierung bei einem Stromverbrauch von 6 Amp. verarbeitet werden und 40 Minuten Elektrolysendauer erfordern.

### Elektrolytische Bestimmung des Zinks im Messing.

Wird eine Bestimmung des Zinks verlangt, so löst man nach A. Fischer<sup>3)</sup> 0,4 bis 0,6 g Messing in einem Becherglase von 150 ccm Volumen in der berechneten Menge Salpetersäure (1,2) auf, versetzt mit dem zur Umwandlung in Sulfate erforderlichen Betrage an konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt nach dem Lösen auf einem Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, so daß man sicher ist, die gesamte Salpetersäure ausgetrieben zu haben. Hierauf verdünnt man auf 100 bis 110 ccm und fällt das Kupfer unter Messung des Kathodenpotentials nach der bei Wismut<sup>4)</sup> angegebenen Arbeits-

<sup>1)</sup> Letztere hat sich seit mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium zu diesem Zwecke gut bewährt.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. **37**, 873 (1913).

<sup>3)</sup> Elektroanalytische Schnellmethoden S. 273.

<sup>4)</sup> S. 132.

weise unter den S. 113, Tabelle, letzte Rubrik angegebenen Bedingungen innerhalb 10 Minuten. Gleichzeitig erscheint das gesamte Blei an der Anode. In der von Kupfer und Blei befreiten Lösung fällt man das Zink entweder aus dem Alkalizinkat unter den S. 173 angegebenen Bedingungen bei Gegenwart des suspendierten Eisenhydroxydes, löst dasselbe nach der Wägung in Schwefelsäure und titriert es mit Kaliumpermanganat auf einen etwa vor handenen Eisengehalt, oder man engt die Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (3%) auf etwa 40 ccm ein, versetzt mit reinstem Ammoniak zu Ausfällung des Eisens, filtriert das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und wiederholt dessen Fällung. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 110 ccm eingedampft, wobei der Überschuß von Ammoniak verdunstet, und mit Essigsäure neutralisiert. Alsdann versetzt man mit 1,5 ccm Essigsäure (50%) und scheidet das Zink nach Tabelle S. 177, letzte Rubrik in 30 Minuten ab. Das Zink wird auf das vorher erhaltene Kupfer niedergeschlagen.

Handelt es sich um messingartige Legierungen, in denen ein Teil des Kupfers durch Aluminium und Zink ersetzt ist, so dürfte das beschriebene Trennungsverfahren in schwefelsaurer Lösung ohne weiteres anwendbar sein. Doch kommt für die Bestimmung des Zinks in der entkupferten Flüssigkeit mit Rücksicht auf das vorhandene Aluminium nur die Alkalizinkatlösung in Frage. Aluminium und Eisen werden rein chemisch in besonderer Einwage bestimmt.

Für derartige Legierungen, wie sie neuerdings in großer Menge als Messingersatz Anwendung finden, empfiehlt H. Graefe<sup>1)</sup> folgende Analysenmethode, bei der auf die Verunreinigungen dieser Legierungen durch Kieselsäure, Kadmium, Zinn, Blei und Eisen Rücksicht genommen ist.

Man löst 0,5 g der Rohspäne in 15 ccm konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtriert von der ausgeschiedenen Zinnsäure und Kieselsäure ab.

Das Filtrat wird auf 150 ccm gebracht und ohne Zusatz von Schwefelsäure bei 60 bis 70° mit 0,2 bis 0,4 Amp. bei 2 bis 3 Volt Badspannung unter Flüssigkeitsbewegung elektrolysiert. Kupfer und Bleisuperoxyd sind in  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden quantitativ abgeschieden. Im Filtrat fällt man Aluminium, Zink und Eisen durch Natriumcarbonat, filtriert, spritzt den Niederschlag in ein Becherglas von 200 bis 300 ccm und löst ihn in möglichst wenig Schwefelsäure (1:4). Die erhaltene

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 40, 102 (1916).

Lösung versetzt man mit gesättigter Kaliumhydroxydlösung und elektrolysiert bei Gegenwart des suspendierten Eisenhydroxydes mit Netzkathode<sup>1)</sup> bei einer Rotation des Rührers von 600 bis 800 Touren.

Die Stromstärke wird nach je 10 Minuten um 1 Amp. erhöht. Nach 40 Minuten ist bei 5 Amp. sämtliches Zink hellgrau, dicht und festhaftend auf dem vorher erhaltenen Kupferniederschlag abgeschieden.

Aluminium und Eisen werden auf rein chemischem Wege in besonderen Einwagen bestimmt.

Nach Graefe bewährt sich die Methode für Legierungen von 25 bis 27% Kupfer, 14 bis 28% Aluminium und 54 bis 57% Zink erprobt und ist auch anwendbar bei Zinkgehalten über 90%, Aluminiumgehalten unter 5% und Kupfergehalten von 5 bis 7% und dauert im ganzen etwa 3 Stunden.

## Bronzen.

Die Bronzen, welche im reinen Zustande nur aus Kupfer und Zinn bestehen sollen, zeigen bei der qualitativen Analyse so große Unterschiede in der Reinheit, daß eine auf alle Fälle passende Vorschrift zur quantitativen Analyse nicht gegeben werden kann. Es gibt Bronzen von der größten Reinheit (Telephon- und Telegraphendrähte), welche nur aus Elektrolytkupfer und Bankazinn hergestellt sind und denen zur Erhöhung der Festigkeit nur geringe Mengen von Phosphor, Silicium oder dergl. zugesetzt werden, während die gewöhnlichen Legierungen alle Verunreinigungen enthalten können, die im Kupfer, Zinn und den benutzten Altmetallen vorkommen, ganz abgesehen von den Spezialbronzen, welche, wie die Phosphormanganbronze, u. a. absichtlich mit verschiedenen fremden Beimengungen legiert werden. Da man die Legierungen in der Regel durch Salpetersäure zersetzt, so ist das Hauptaugenmerk auf die Reinheit der abgeschiedenen Metazinnsäure zu richten. Die Zinnsäure hat die Eigenschaft, Kupfer, Blei, Eisen, Arsen, Antimon, Phosphor mitzureißen, ein Umstand, welcher, wenn hohe Genauigkeit verlangt wird, die Analyse sehr umständlich machen kann. Es kommt daher vor allem auf die Fragestellung an, ob der genaue Zinngehalt anzugeben oder ob es gestattet ist, die gewaschene Metazinnsäure als solche zu be-

<sup>1)</sup> Netzkathode nach Winkler und Doppelnetz mit Gitterrührer dürften gleich gut anwendbar sein.

trachten. Die Verunreinigung der Zinnsäure durch Metalloxyde kann je nach der Menge des Zinns und der Verunreinigungen der Bronze mehrere Zehntelprozent betragen; aber bei der Betriebsanalyse genügt es häufig, die Verunreinigung durch Metalloxyde außer acht zu lassen. Anders verhält es sich mit dem Phosphorgehalt. Da 1 Teil Phosphor mehr als 2 Teile  $P_2O_5$  gibt, so könnte die Nichtbeachtung eines Phosphorgehaltes das Zinnresultat erheblich fälschen. Hierzu kommt noch, daß ein Phosphorgehalt, weil er die physikalischen Eigenschaften der Legierung stark beeinflußt, in allen Fällen bestimmt werden muß. Es mag hier auch darauf aufmerksam gemacht werden, daß nur in dem Falle, wo die Zinnmenge das sechs- bis achtfache Gewicht des Phosphorpentoxyds beträgt, aller Phosphor mit der Zinnsäure gefällt wird; ist weniger Zinn vorhanden, so bleibt ein Teil Phosphorsäure in der Lösung.

Sehen wir zunächst von den Phosphorbronzen ab, so wird es für gewöhnliche Zwecke genügen, die Metazinnsäure nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser als solche zu betrachten, und in diesem Falle führt einfaches Glühen und Wägen des Zinnoxyds schneller zum Ziele als die elektroanalytische Bestimmung des Zinns.

Es sind mancherlei Vorschriften gegeben worden, nach welchen unreine Zinnsäure gereinigt oder gar reine Zinnsäure sofort beim Oxydieren der Legierung erhalten werden kann. Künzel kochte die Zinnsäure zum Zweck der Befreiung von Eisen mit verdünnter Schwefelsäure aus<sup>1)</sup>. Auch die Methode von Busse<sup>2)</sup> (S. 244) (die sich übrigens nur auf zinnarme, sonst reine Legierungen, z. B. Bronzemünzen mit 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Zinn, bezieht), nach welcher die Bronze mit sehr konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) übergossen und die Reaktion durch allmählichen Zusatz von Wasser eingeleitet werden soll, läßt bei größeren Mengen von Zinn und Verunreinigungen im Stich. Über die direkte Reinigung der Zinnsäure durch den Strom vgl. S. 244.

Handelt es sich nun darum, den Zinngehalt in der unreinen Zinnsäure genau zu bestimmen, so bringt man das Filter samt der ausgewaschenen Zinnsäure in einen Kolben, fügt ein kleines Stück reinen Natriumhydroxyds hinzu und übergießt mit wenig Wasser, wonach sich die Zinnsäure in der sich von selbst erhitzenden Lauge schnell zu Natriumstannat auflöst,

<sup>1)</sup> Enthält die Bronze größere Mengen Eisen, so ist zu beachten, daß beim Behandeln mit Salpetersäure Zinn in Lösung gehen kann (Rosc).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 63 (1878).

vorausgesetzt, daß man keinen zu großen Überschuß an Natriumhydroxyd hinzugefügt hat. Durch Sättigen dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht Natriumsulfostannatlösung, während die Sulfide von Kupfer, Blei, Eisen ungelöst bleiben. Man filtriert, wäscht aus und säuert die Sulfolösung mit Essigsäure an, wodurch Zinnsulfid (Arsen-, Antimonsulfid) ausfällt. Fügt man zu diesem Gemisch eine siedend heiße Lösung von gleichen Teilen Oxalsäure und Ammoniumoxalat, und zwar so viel, daß auf 0,1 g Zinn etwa 3,5 g Oxalsäure und ebensoviel Oxalat kommen, so löst sich das Zinnsulfid zu einer bräunlichen Flüssigkeit auf, in welcher nach dem Abfiltrieren nur eine für die Elektrolyse unschädliche milchige Trübung von Schwefel vorhanden ist; diese Lösung eignet sich ohne weiteres zur Elektrolyse nach S. 152 (F. Henz).<sup>1)</sup>

Die abfiltrierten Sulfide von Kupfer usw. werden samt den Filtern geglüht; den Rückstand löst man in wenig Salpetersäure und fügt diese Lösung zur Hauptkupferlösung, in welcher das Kupfer nach S. 114 gefällt wird.

Die Bestimmung und Trennung der übrigen Metalle ergibt sich nach den früher beschriebenen Methoden, vgl. auch S. 297 ff. Handelt es sich bei der Analyse von Bronzen um die direkte Bestimmung von Kupfer und Zinn, bei Gegenwart von wenig Eisen, und Zink, so kann man nach dem Vorschlage von A. Fischer<sup>2)</sup> in folgender Weise verfahren. 0,5 bis 0,6 g der sehr feinen und von Eisensplintern und Fett befreiten Feilspäne werden mit einer Auflösung von 5 g Weinsäure und 1 g Monochloressigsäure in etwa 30 ccm Wasser schwach erwärmt, während man in kleinen Mengen im ganzen 2 bis 2,5 ccm Salpetersäure (1,4) hinzugibt. Die Monochloressigsäure erhöht die Beständigkeit der Lösung und beschleunigt das Lösen. Nach erfolgter Auflösung macht man mit Natriumhydroxyd eben alkalisch, erwärmt auf 90° und säuert mit 2 g Weinsäure an. Die elektrolytische Fällung des Kupfers erfolgt nunmehr innerhalb 20 bis 30 Minuten. Die mit dem Waschwasser vereinigte, vom Kupfer befreite Lösung wird auf 120 ccm konzentriert, mit Ammoniak neutralisiert und mit 5 g Ammoniumsulfat versetzt. Nach Zusatz von 16 ccm frisch bereiteten Ammoniumsulfids und 2 bis 3 g Natriumsulfids (kristallisiert) erhitzt man 5 Minuten unter lebhaftem Rühren zum schwachen Sieden. Nach Filtration der zusammengeballten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 40 (1903).

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Elektrochemie 15 (1909), 591.

Sulfide wird das Filtrat auf 150 ccm konzentriert und darin das Zinn nach den S. 153 angegebenen Bedingungen auf den oben erhaltenen, mit Zinn überzogenen Kupferniederschlag abgeschieden.

In den unlöslichen Sulfiden können die übrigen Metalle, wie Blei, Zink, Mangan und Eisen bestimmt werden.

Über die Bestimmung des Phosphors in den Phosphorbronzen vgl. meine „Ausgewählten Methoden“ II, 554.

## Legierungen von Blei, Zinn, Antimon, Kupfer.

Nach der im folgenden beschriebenen Methode lassen sich die nachstehend bezeichneten Legierungen analysieren:

1. Zinnarme Zinnfolien, mit weniger als 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zinn.
2. Lote aus Blei und Zinn, mit mehr als 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zinn, zuweilen etwas Antimon enthaltend.
3. Britanniametall und ähnliche Legierungen aus Zinn, Antimon und Kupfer.
4. Bronzen aus Kupfer und Zinn; Phosphorbronzen.
5. Lager-, Weißmetalle aus Zinn, Blei, Antimon, Kupfer.
6. Letternmetall aus Blei, Antimon, Zinn.
7. Antimonblei (Hartblei) aus Blei und Antimon, mit Spuren von Kupfer, Arsen, Nickel, Kobalt, Eisen<sup>1</sup>).

Man stellt eine Mischung her aus 500 ccm Wasser, in welchem 25 g Chlorkalium gelöst sind, 400 ccm konzentrierter Salzsäure und 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Diese Mischung zersetzt sich nur wenig in der Kälte.

1 g der Legierung wird mit 70 bis 100 ccm des Säuregemisches unter Erhitzen gelöst, die Lösung bis auf etwa 50 ccm eingedampft und abgekühlt. Nachdem die Hauptmenge des Bleichlorids auskrystallisiert ist, versetzt man allmählich unter Umrühren mit 100 ccm 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub>gen Alkohols und läßt etwa 20 Minuten lang stehen. Danach dekantiert man durch ein bei 100<sup>0</sup> getrocknetes und gewogenes Filter oder besser durch den Goochtiiegel, wäscht das im Fällungsgefäße zurückgehaltene Bleichlorid durch Dekantation dreimal mit einer Mischung von 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. konzentrierter Salzsäure und bringt schließlich das gesamte Bleichlorid auf das Filter oder in den

<sup>1</sup>) Diese auf dem verschiedenen Gebrauch der Legierungen beruhende Einteilung rührt von C. W. Thompson [Journ. Soc. Chem. Ind., London 15, 179 (1896)] her, aus dessen Arbeit auch andere praktische Operationen in die hier beschriebene Methode aufgenommen wurden.

Tiegel, worauf es durch Waschen mit absolutem Alkohol vollständig von Salzsäure befreit wird. Man trocknet den Niederschlag auf dem Filter bei 100°; einen Goochtiegel kann man stärker erhitzen, aber nicht bis zum Schmelzen des Bleichlorids.

Will man das Blei elektrolytisch bestimmen, was bei geringeren Mengen zu empfehlen ist, so wandelt man das mit Alkohol und Salzsäure gewaschene Chlorid durch Erhitzen mit Salpetersäure in Nitrat um und verfährt nach S. 120.

Die Trennung des Zinns von Antimon und Kupfer wird zweckmäßig nach der Clarkeschen Methode bewirkt, welche ursprünglich zur Trennung des Zinns von Antimon und Arsen bestimmt war, sich aber, wie Thompson festgestellt hat, auch zur Trennung des Zinns von Kupfer eignet. Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Metalle gegen Schwefelwasserstoff in kochender Oxalsäurelösung: Antimon und die anderen Metalle werden als Sulfide gefällt, während Zinn in Lösung bleibt. Diese Methode eignet sich hier besonders gut, weil die erhaltene Zinnlösung ohne weiteres zur elektrolytischen Abscheidung des Zinns dienen kann.

Man verdampft die vom Blei befreite Lösung zur Verjagung des Alkohols und der Säure, zuletzt im Wasserbade, bis zur Trockne, löst die Salze auf Zusatz von 10 g Oxalsäure, 10 g Ammoniumoxalat und etwa 200 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen und leitet, unter fortgesetztem Erhitzen bis fast zum Siedepunkte, etwa 45 Minuten lang Schwefelwasserstoff in die Lösung. Die Sulfide von Kupfer und Antimon werden sofort abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Nachdem man aus dem Filtrate den Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt hat, ist die, wenn nötig, durch Eindampfen konzentrierte Lösung zur elektrolytischen Abscheidung des Zinns bereit (s. S. 153).

Aus dem Gemenge der Sulfide von Kupfer und Antimon zieht man das Antimon durch wiederholtes Erwärmen mit Natriumsulfidlösung aus und fällt im Filtrate, nach Zerstörung der Polysulfide, das Antimon durch den Strom nach S. 149.

Das Kupfersulfid wird in Salpetersäure gelöst und in der durch Filtration vom Schwefel getrennten Lösung das Kupfer nach S. 114 abgeschieden.

Da bei der Abscheidung des Bleichlorids durch Alkohol immerhin eine kleine Menge Blei der Fällung entgangen sein kann, so tut man gut, die Anode ebenfalls zu wägen, um den Rest von Blei in Form von Superoxyd gleichzeitig mit dem Kupfer zu bestimmen.

## Weißmetall.

Diese, auch Lager- und Antifrikationsmetall genannten Legierungen enthalten der Hauptsache nach Zinn, in geringerer Menge Antimon und Kupfer; einigen wird auch Blei zugesetzt, und daneben können als Verunreinigungen alle diejenigen vorkommen, welche in den Einzelmetallen angetroffen werden.

Enthält die Legierung kein Blei, so löst man etwa 0,5 g in 3 bis 4 ccm siedender konzentrierter Schwefelsäure auf, verdünnt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser und fügt Natronlauge in geringem Überschusse hinzu. Diese Mischung gießt man in 50 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Natriummonosulfid, wobei das Zinn als Stannosulfid ausfällt. Fügt man alsdann tropfenweise eine gelbe Natriumsulfidlösung hinzu und erwärmt, so löst sich das Stannosulfid unter Bildung von Sulfostannat auf. Man filtriert die unlöslichen Sulfide ab und wäscht sie mit natriumsulfidhaltigem Wasser aus. Die Lösung wird mit Natriummonosulfid gesättigt, mit der erforderlichen Menge Natriumcyanid versetzt und das Antimon nach S. 149 gefällt.

Die Zinnbestimmung wird in der nach S. 263 erhaltenen Oxalatlösung ausgeführt.

Zur Bestimmung des Kupfers und der übrigen Metalle, die als unlösliche Sulfide abfiltriert wurden, löst man diese in Salpetersäure und verfährt nach den betreffenden Trennungsmethoden.

Bleireiche Weißmetalle mit geringem Zinngehalt löst man in Salpetersäure und Weinsäure, worauf man zur Bestimmung von Blei und Antimon nach S. 252, zur Bestimmung von Zinn nach S. 263 verfährt.

Legierungen mit mittlerem Blei- und Zinngehalt werden in einer Menge von 0,5 bis 1,0 g in Form möglichst feiner Feilspäne, nach deren Befreiung von Eisensplintern und Fett, innig mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von Natriumbicarbonat und Schwefel (3 : 5) gemischt und im Porzellantiegel bis zum Sintern vorsichtig und schwach geglüht. Nach einstündigem Erhitzen und Erkalten des Tiegels wird letzterer in eine Porzellanschale mit natriumsulfidhaltigem Wasser gebracht, wobei sich die gesamte Schmelze bei gelindem Erhitzen auflöst. Die in der Lösung enthaltenen Polysulfide werden durch Zusatz von Natriumsulfid zerstört und die ungelösten Sulfide von Kupfer, Blei und Eisen von der Antimon-

Zinn-Sulfosalzlösung durch Filtration getrennt, ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Die völlig klare Lösung wird auf 150 ccm aufgefüllt und nach Seite 261 zur Trennung von Antimon und Zinn behandelt. Die Sulfide von Kupfer, Blei und Eisen werden in Salpetersäure gelöst und, wie bei Messing besprochen, getrennt.

### Analyse des Handelszinks.

In bezug auf die Bestimmung der Verunreinigungen und des Hauptmetalls gilt dasselbe, was S. 297 gesagt wurde.

A. Hollard und L. Bertiaux<sup>1)</sup> verfahren zur Analyse des Zinks nach folgendem, auf Kombination bekannter Methoden beruhendem Analysengange.

Man überzeugt sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit von Arsen, indem man eine Probe des Zinks durch Lösen in Schwefelsäure direkt im Marshschen Apparate prüft. Ist kein Arsen vorhanden, so löst man zur Bestimmung des Bleies 10 g Zink unter Zusatz von 10 g Kupfer in 87 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,332), nachdem man die Metalle vorher mit Wasser übergossen hat. Die angegebene Menge Salpetersäure ist so berechnet, daß nach erfolgter Lösung etwa 12 ccm freie Salpetersäure vorhanden sind. Diese Lösung elektrolysiert man mit einer Stromstärke von 0,3 Amp. In Gegenwart des Kupfernitrats scheidet sich das Bleisuperoxyd viel dichter ab und haftet sehr fest an der Anode.

Zur Bestimmung des Eisens löst man eine genügend große Menge Zink unter Luftabschluß in Schwefelsäure und titriert das Eisen mit Permanganat. Dieses einfache Verfahren ist aber nur dann möglich, wenn das Zink kein Zinn oder sonstige reduzierende Substanzen enthält. Im Falle eines Gehaltes an Zinn müßte man nach erfolgter Lösung einige Gramm chemisch reinen Zinks hinzufügen, um das Zinn wieder abzuscheiden.

Enthält das Zink Arsen, so muß dieses entfernt werden, weil es die Bestimmung des Bleies stören würde. Man löst 5 g Zink unter Kochen in verdünnter Salzsäure, wobei sich das Arsen als Chlorür verflüchtigt. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so bringt man ihn durch Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat in Lösung; der Überschuß an Chlor wird durch Kochen entfernt. In diese Lösung leitet man zur Fällung von

<sup>1)</sup> Analyse des Métaux par Electrolyse (1906).

Blei, Cadmium, Kupfer und Zinn längere Zeit Schwefelwasserstoff ein. Zur vollständigen Abscheidung der Sulfide, namentlich des Cadmiumsulfids, darf die Lösung jedoch nicht zu sauer sein; die überschüssige Säure muß daher, wenn nötig, zum Teil durch Ammoniak neutralisiert werden, bevor der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die abfiltrierten und ausgewaschenen Sulfide werden mit Salpetersäure in der Wärme zersetzt, wobei man zur leichteren Oxydation des Schwefels etwas Bromwasser hinzufügt; hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Man erwärmt den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure und filtriert das Zinnoxid ab. Aus der Lösung desselben in Oxalsäure und Ammoniumoxalat scheidet man das Zinn nach S. 151 durch den Strom ab.

Aus der salpetersauren Lösung von Blei, Cadmium und Kupfer wird das Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat abgeschieden. Nachdem man das Bleisulfat abfiltriert und in der gewohnten Weise ausgewaschen hat, löst man es in folgender Mischung auf: 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) und 67 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3325) unter Zusatz von so viel Kupfernitrat, als 10 g Kupfer entsprechen. Diese Mischung enthält also zunächst Ammoniumnitrat, worin Bleisulfat löslich ist, ferner die zur Abscheidung des Bleisuperoxyds nötige Menge freier Salpetersäure und endlich das die Elektrolyse erleichternde Kupfersalz. In der erhaltenen Lösung fällt man das Bleisuperoxyd mit einem Strome von 0,3 Amp.

In der vom Bleisulfat befreiten schwefelsauren Lösung, welche noch Kupfer und Cadmium enthält, scheidet man das Kupfer, nach Zusatz von Salpetersäure, nach S. 118 ab.

Die hierbei übrig bleibende Lösung enthält noch das Cadmium. Man dampft die Lösung bis zur Verjagung der Salpetersäure ein und fällt das Cadmium in cyankalischer Lösung nach S. 126.

Das Eisen befindet sich in der nach dem Abfiltrieren der Sulfide von Blei, Cadmium, Kupfer und Zinn erhaltenen Lösung. Man entfernt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und die letzten Spuren durch Zusatz von etwas Salpetersäure, wodurch gleichzeitig das Eisen oxydiert wird. Darauf übersättigt man mit Ammoniak, filtriert das Ferrihydroxyd ab, löst es in Oxalsäure unter Zusatz von Ammoniumoxalat und scheidet das Eisen nach S. 169 ab.

## Bestimmung des Zinks in Zinkstaub, Ofenbruch und Zinkerzen.

K. Jene<sup>1)</sup> hat die Bestimmung des Zinks in den genannten Produkten nach der Natriumzinkatmethode, in der Form, wie sie von v. Foregger<sup>2)</sup> beschrieben wurde, erfolgreich ausgeführt.

Die Lösung von etwa 0,5 g der Substanz in Königswasser wird zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Abrauchen mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure (1:1) in Sulfat umgewandelt; denn als solches muß das Zink vorhanden sein. Die Salze werden durch siedendes Wasser in Lösung gebracht, das Unlösliche wird abfiltriert und die Lösung mit 4 bis 7 g Natriumhydroxyd versetzt. Diese Lösung elektrolysiert man, unbekümmert um die darin herumschwimmenden Hydroxyde von Eisen, Mangan und Tonerde<sup>3)</sup>, in der verkupferten Platinschale bei 50° mittels eines Stromes von  $ND_{100} = 1$  Amp. bei 3,8 bis 4,2 Volt. Nach 1½ bis 2 Stunden hängt man ein blankes Streifchen Kupferblech über den Rand der Schale und beobachtet, ob sich noch ein Anflug von Zink darauf bildet. Ist dies nach etwa 15 Minuten nicht der Fall, so wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, die Schale wie gewöhnlich ausgespült, getrocknet und gewogen.

Infolge der Verdunstung von Wasser kann sich an dem mit der Luft in Berührung kommenden Teile der Zinkschicht ein schwarzer Rand bilden. Man verhütet dies, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser hinzugibt. Der Zinkniederschlag löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, ohne daß die Kupferschicht merklich angegriffen wird, so daß die Schale ohne weiteres zu einer folgenden Operation bereit ist.

## Zinkblende.

Die von Ingham (S. 173) geprüfte Methode zur Abscheidung des Zinks in ammoniakalischer Lösung mit Hilfe einer rotierenden Anode wurde von demselben Autor auf die Gehaltsbestimmung einer reinen Blende in folgender Weise angewandt. 0,5 g des gepulverten Erzes werden in einer Porzellanschale

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 29, 803 (1905).

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Bern 1896.

<sup>3)</sup> Über das Elektrolysieren in Gegenwart von Suspensionen vgl S. 320.

mit Wasser angefeuchtet und auf Zusatz von Salpetersäure (spez. Gew. 1,41) im Sandbade schwach erwärmt. Wenn nach etwa 20 Minuten die Einwirkung beendet ist, wird das Uhrglas durch Unterlegen eines Glasstabes etwas gehoben und der Inhalt der Schale zur Trockne verdampft. Danach wird mit Salzsäure (spez. Gew. 1,21) angefeuchtet, zur Trockne verdampft und diese Operation zur Entfernung aller Salpetersäure mehrmals wiederholt. Schließlich wird der Salzrückstand mit starker Salzsäure befeuchtet und in heißem Wasser gelöst. Nachdem man das Eisen durch Ammoniak ausgefällt hat, filtriert man den Niederschlag, bestehend aus Ferrihydroxyd und Gangart, ab, löst ihn ohne auszuwaschen von neuem in Salzsäure und wiederholt die Eisenfällung. Zu diesen Operationen genügen im ganzen etwa 10 ccm Salzsäure; die zuzusetzende Ammoniakmenge wird so bemessen, daß zuletzt etwa 2 ccm im Überschuß vorhanden sind.

Die vereinigten Filtrate werden mit 0,5 g Chlorammonium versetzt, worauf man die etwa 125 ccm betragende Lösung, welche noch warm genug ist, mit einem Strome von 6 Volt und 5 Amp. elektrolysiert (s. S. 173). Das Zink scheidet sich als hellgrauer Überzug ab und haftet genügend fest, um ohne Verlust ausgewaschen werden zu können. Die Resultate sind sehr befriedigend.

Es kann, wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, durchaus nicht als allgemeine Regel aufgestellt werden, daß Suspensionen in Elektrolyten erstens für die Reinheit des Metallniederschlages ohne Nachteil sind, und zweitens die in ihnen eingeschlossenen Bestandteile des zu fällenden Körpers im Laufe der Elektrolyse vollständig abgeben. Was den ersten Punkt anlangt, so schadet eine Suspension der Reinheit des Niederschlages jedenfalls weniger, wenn der suspendierte Stoff nicht mit dem elektrolytischen Niederschlag in dauernde Berührung kommt; in dieser Hinsicht bietet das Arbeiten mit bewegten Elektrolyten und namentlich mit bewegten Netzelektroden, oder mit Netzelektroden und Rührer, größere Gewähr für die Reinheit des Niederschlages als das Arbeiten mit ruhenden Elektrolyten, in welchen die Suspension längere Zeit mit dem Niederschlage in Berührung bleibt. Über den zweiten Punkt widersprechen sich die Angaben in der Literatur so sehr, daß in allen Fällen Vorsicht geboten erscheint.

Nach Hollard und Bertiaux wird z. B. dem in einer sauren Kupferlösung enthaltenen kupferhaltigen Zinnoxidniederschlage das Kupfer im Verlaufe der Elektrolyse entzogen;

ebenso fällen diese Autoren das Nickel in ammoniakalischer Lösung, unbekümmert um eine etwa vorhandene Suspension von Ferri- oder Aluminiumhydroxyd. K. Jene (S. 319) scheidet Zink aus der alkalischen Lösung von Natriumzinkat aus, in welcher die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Mangan suspendiert sind, und erhält genaue Resultate. Dagegen hat Ingham gefunden, daß die Abscheidung des Zinks bei dieser Methode niemals quantitativ ist, daß die Hydroxyde vielmehr stets Zink einschließen, welches ihnen durch den Strom nicht entzogen wird. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Ingham nur 20 Minuten lang elektrolysiert, während Jene den Strom etwa siebenmal so lange einwirken läßt.

### Blei (Weichblei).

Als Verunreinigungen können vorkommen: Antimon, Zinn, Arsen, Silber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt. Da die Summe dieser Metalle jedoch in der Regel nur Bruchteile eines Prozents beträgt, so muß eine große Menge Blei eingewogen werden.

Man übergießt in einem Zweiliterkolben 200 g des fein zerschnittenen Metalls mit 1275 ccm Wasser, fügt 325 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu und erwärmt, bis alles gelöst ist. Zur abgekühlten Lösung setzt man 62 ccm konzentrierte Schwefelsäure, kühlt wieder ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und läßt absitzen. 1750 ccm der abfiltrierten Flüssigkeit werden in der Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand wird mit wenig Wasser ausgezogen, das Ungelöste auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen: man erhält so einen Rückstand (*A*) und ein Filtrat (*B*).

Um dem Rückstande (*A*), welcher hauptsächlich aus Bleisulfat besteht, die geringe Menge Antimon zu entziehen, die er enthalten kann, spritzt man ihn in ein Kölbchen, fügt Natronlauge und 25 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Natriumsulfidlösung hinzu, erwärmt und filtriert. Diese antimonhaltige Lösung (*F*) stellt man vorläufig beiseite.

In das Filtrat (*B*), welches alle anderen Verunreinigungen enthält, wird nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Die Filtration ergibt einen Niederschlag (*C*) und ein Filtrat (*D*).

Der Niederschlag (C) enthält die Metalle Antimon, Zinn, Arsen, Silber, Wismut, Kupfer, Cadmium. Man erwärmt ihn mit Natriumsulfidlösung, filtriert und vereinigt das Filtrat (Antimon, Zinn, Arsen) mit dem oben erhaltenen Filtrate (F). Es bleibt ein Sulfidrückstand (E).

Antimon, Zinn, Arsen. — Ist kein Arsen vorhanden, so ist die Lösung nach Zusatz von Cyankalium und Natronlauge zur Trennung von Antimon und Zinn bereit (s. S. 261).

Ist dagegen Arsen vorhanden, so ist es besser, dieses in einer besonderen Probe zu bestimmen (s. weiter unten) und eine arsenfreie Antimon-Zinnlösung in folgender Weise herzustellen. Man fällt die drei Sulfide durch Zersetzen der Sulfosalztlösung mittels Schwefelsäure aus, wäscht den Niederschlag und entzieht ihm das Arsensulfid durch Behandeln mit Ammoniumcarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die zurückbleibenden, ausgewaschenen Sulfide von Antimon und Zinn werden wieder in Natriummonosulfid gelöst und nach Zusatz von Cyankalium und Natronlauge bestimmt.

Der Rückstand (E), welcher bei der zweiten Behandlung mit Natriumsulfid erhalten wurde und welcher die Sulfide von Silber, Wismut, Kupfer, Cadmium enthält, wird mit Königswasser gekocht und das zurückbleibende Chlorsilber abfiltriert.

Da im Filtrate immer noch ein Rest von Blei vorhanden sein kann, so verdampft man auf Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne, zieht den Rückstand ( $\text{PbSO}_4$ ) mit Wasser aus und filtriert.

Wismut. — Im Filtrate, enthaltend Wismut, Kupfer, Cadmium, wird nach Neutralisation mit Ammoniak das Wismut durch Ammoniumcarbonat gefällt. Will man das Wismut elektrolytisch bestimmen, so löst man das Wismutcarbonat in Salpetersäure oder Schwefelsäure und verfährt nach S 130 oder nach S. 136. Anderenfalls verdampft man die salpetersaure Lösung des Niederschlages im tarierten Porzellantiigel und wägt das durch Glühen erhaltene Wismutoxyd.

Cadmium, Kupfer. — Das ammoniakalische Filtrat wird zur Entfernung des Ammoniaks erhitzt und mit Cyankalium versetzt. Man schlägt das Cadmium nach S. 126 nieder, wandelt die cyankalische Kupferlösung in salpetersaure um und bestimmt das Kupfer (S. 114).

Zink. — Das von der Fällung mit Schwefelwasserstoff herrührende Filtrat (D) (Zn, Fe, Ni, Co) wird zur Entfernung des überschüssigen Gases gekocht, mit wenig Bromwasser erwärmt und mit Natronlauge im Überschuß versetzt, wobei sich

Zinkhydroxyd auflöst. Die Hydroxyde von Eisen, Nickel, Kobalt werden zur gänzlichen Befreiung von Zink gelöst und nochmals gefällt. Das Zink kann in der alkalischen Lösung nach S. 171 abgeschieden werden.

Nickel, Kobalt. — Die ausgewaschenen Hydroxyde von Eisen, Nickel und Kobalt werden in Schwefelsäure gelöst und Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Lösung abgeschieden nach S. 179.

Eisen. — Das Ferrihydroxyd wird geglüht, oder man löst es in Schwefelsäure und bestimmt das Eisen titrimetrisch.

Der Silbergehalt wird am genauesten durch Kupellieren bestimmt, weil sehr geringe Mengen von Chlorsilber in großen Mengen von Bleinitrat gelöst bleiben. Eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers im Blei s. S. 255.

Arsen. — Zur Bestimmung des Arsens erwärmt man 10 g Blei mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, bis alles Metall in Sulfat umgewandelt ist. Zur erkalteten Flüssigkeit fügt man 30 g Ferrosulfat und, behufs Oxydation der noch vorhandenen, von der Zersetzung der Schwefelsäure herrührenden schwefligen Säure, 2 g Ferrisulfat. Nach Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure destilliert man das Arsen trichlorid ab und bestimmt das Arsen als Sulfür oder auf jodometrischem Wege.

Bei Berechnung des Resultats ist zu berücksichtigen, daß das Volumen des Bleisulfatniederschlags 46 ccm beträgt, so daß in 2 Liter Gesamtvolumen nur 1954 ccm Lösung enthalten sind. Da 1750 ccm Lösung verarbeitet werden, so entsprechen die darin gefundenen Verunreinigungen 179,12 g Blei, nach der Proportion:

$$1954 : 200 = 1750 : 179,12.$$

## Hartblei.

Die Bestimmung des Antimons im Hartblei ist schon S. 252 beschrieben worden. Will man die beim Filtrieren der Natriumsulfidlösung als Sulfide ungelöst bleibenden Metalle (Kupfer, Blei usw.) bestimmen, so löst man den Niederschlag in Salpetersäure und verfährt zur Trennung und Bestimmung der Metalle wie bei Weichblei angegeben.

## Werkblei.

Die Verunreinigungen sind von derselben Natur wie beim Weichblei, nur in größerer Menge vorhanden (4 bis 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Man bringt 10 bis 50 g Metall in einen Literkolben und fügt auf je 10 g Blei 60 ccm Wasser und 16 ccm Salpetersäure hinzu; 10 g Weinsäure genügen, selbst für 50 g Einwage. Auf je 10 g Blei werden 3 ccm Schwefelsäure hinzugesetzt (das Nähere S. 320). Ein abgemessenes, möglichst großes Volumen des Filtrates wird durch Eindampfen konzentriert; darauf werden, wie bei Hartblei beschrieben, Antimon, Zinn und Arsen durch Natronlauge und Natriumsulfid in Lösung gebracht, durch Filtration von den übrigen Sulfiden getrennt und, wie bei Weichblei angegeben, bestimmt.

Die in Natriumsulfid unlöslichen Sulfide werden in Königswasser gelöst; nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers scheidet man die Metalle der Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff von denen der Eisengruppe und verfährt im übrigen, wie bei Weichblei angegeben.

Das in Rechnung zu ziehende Volumen des Bleisulfates kann hier, weil die Menge der Verunreinigungen größer ist, zu 2,15 ccm pro 10 g Blei angenommen werden.

Silber wird durch Kupellation bestimmt.

## Bestimmung von Blei in Bleifarben.

Nach Utz<sup>1)</sup> eignet sich die Schnellelektrolyse des Bleis nach S. 123 vorzüglich zur Bestimmung des Bleis in Bleifarbstoffen, wie Bleiweiß, Massicot (Bleioxyd), Bleichromat und Mennige.

Man löst nach ihm 0,1 g Substanz in 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, verdünnt und fällt das Bleisuperoxyd mit Doppelnetz in der 70° warmen Flüssigkeit mit einem Strome von 1,5 Amp., wobei der Glasgitterrührer mäßig schnell rotiert. Die Fällung ist in 15 Minuten beendet.

Mennige hinterläßt beim Lösen einen Niederschlag von Bleisuperoxyd, dessen ungeachtet man die Elektrolyse ansetzen kann, da er im Laufe derselben in Lösung geht. Da die Elektrolyse hierdurch etwas verzögert wird, zieht Utz jedoch vor, die Mennige mit Zusatz von wenig Wasserstoffsuperoxyd oder Formaldehyd zu lösen.

<sup>1)</sup> Farbenzeitg. 18. 18 (1912).

Das auf dem Netz befindliche Bleisuperoxyd haftet bei der angegebenen Menge genügend fest und wird bei 200° getrocknet.

### Eisenerze und Eisensorten (Stahl).

Bei der Analyse dieser Materialien findet die Elektroanalyse bisher nur Anwendung zur Bestimmung von Kupfer und Nickel. Auf die Schwierigkeiten, die bei der Abscheidung des Kupfers in Gegenwart großer Mengen Eisen entstehen, wurde schon S. 303 hingewiesen. Handelt es sich um die Bestimmung der im Eisen vorkommenden geringen Mengen von Kupfer, so läßt sich die erwähnte Schwierigkeit in folgender Weise umgehen.

Man übergießt 100 g Eisenspäne mit 200 ccm Schwefelsäure von 30° Bé und fügt, wenn die Einwirkung nachläßt, noch 200 ccm derselben Säure hinzu, worauf man die Lösung durch Erwärmen beschleunigt. Schließlich verdünnt man mit etwa 500 ccm Wasser und filtriert den schwarzen Rückstand, welcher alles Kupfer enthält, ab. Filter samt Inhalt werden in einem etwa 100 ccm fassenden Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit einer geringen Menge rauchender Salzsäure erwärmt, wobei alles Kupfer in Lösung geht, und der Tiegelinhalt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Man löst in Wasser, fügt die nötige Menge Salpetersäure hinzu und fällt das Kupfer, wie S. 114 beschrieben wurde.

Enthält das Eisen viel Graphit (graues Roheisen), so kann der stark kohlehaltige Rückstand noch ungelöstes Eisen einschließen. Man spritzt in diesem Falle den Inhalt des Filters ins Becherglas zurück und behandelt ihn von neuem mit etwa 200 ccm Schwefelsäure ungefähr eine halbe Stunde lang bei der Siedetemperatur, filtriert auf dem schon benutzten Filter ab und verfährt wie vorhin angegeben (H. Koch<sup>1</sup>).

Bei Eisensorten von größerem Kupfergehalt löst W. B. Price<sup>2</sup>) 3 bis 5 g Probe in einer Mischung von 60 ccm Wasser und 7 ccm Schwefelsäure (1,84). In die Lösung bringt man, ohne zuvor zu filtrieren, aufrechtstehend ein Stück Aluminiumblech und erhitzt 25 Minuten lang. Das ausgeschiedene Kupfer nebst Rückstand wird filtriert. Das Aluminiumblech wird mit 8 ccm Salpetersäure (1,42) und 15 ccm Wasser aufgekocht und

<sup>1</sup>) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 105 (1902).

<sup>2</sup>) Journ. of Ind. Eng. Chem. 6, 170 bis 171 (1914). Chem. Zentralbl. 1, 1116 (1914).

mit dem filtrierten Kupfer und Filter solange erhitzt, bis das Filter zerfallen ist. Man filtriert und elektrolysiert das erkalte Filtrat nach Zusatz von 12 ccm Schwefelsäure (1,84) bei 2 Volt Badspannung mit 2 Amp.  $1\frac{1}{4}$  Stunde lang unter Benutzung einer gitterförmigen Anode und Kathode<sup>1)</sup>.

Das abgeschiedene Kupfer wird in bekannter Weise getrennt und dann gewogen.

## Nickel.

Bei der Analyse des technischen Nickels kommen als elektrolytisch bestimmbare Metalle in Betracht: Nickel, Kupfer und Eisen.

Man löst 5 g Metall, oder mehr, in Salpetersäure und verjagt die überschüssige Säure durch Erwärmen. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und soviel überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, daß alles Nickel in Lösung geht. Der Niederschlag der Hydroxyde von Eisen und Aluminium, welcher auch Kieselsäure<sup>2)</sup> und Mangan enthält, wird nach kurzem Aufkochen abfiltriert, zur vollständigen Befreiung von Nickel und Schwefelsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag (A) wird beiseite gestellt.

Die vereinigten ammoniakalischen Nickellösungen<sup>3)</sup> werden, wie S. 179 angegeben, elektrolysiert. Der Metallniederschlag (B) enthält sämtliches Nickel, Kobalt und Kupfer.

Man löst ihn in Salpetersäure und schlägt das Kupfer unter den S. 114 angegebenen Bedingungen durch den Strom nieder.

In der vom Kupfer befreiten Lösung wird das Kobalt als Kaliumkobaltnitrit gefällt (s. meine „Ausgewählten Methoden“ I, 430).

Zieht man vom Gewichte des Niederschlages (B) die gefundenen Mengen Kupfer und Kobalt ab, so erhält man den Gehalt an Nickel.

<sup>1)</sup> Statt dessen läßt sich das Doppelnetz benutzen.

<sup>2)</sup> Kommt es auf genaue Bestimmung der Kieselsäure an, so muß der nach Verjagen der überschüssigen Salpetersäure erhaltene Rückstand bis zur Zersetzung der Nitate erhitzt und nachher wieder in Salpetersäure gelöst werden.

<sup>3)</sup> Hollard und Bertiaux empfehlen einen Zusatz von einigen Kubikzentimetern reinen Wasserstoffsperoxyds zum Ammoniak, wodurch eine Abscheidung von Kohlenstoff (aus der Lösung der Carbide) mit dem Nickel verhindert werden soll.

Der Niederschlag (A), welcher das gesamte Eisen, sowie Ferriarsenat und -antimoniat, enthält, wird in Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit der vom Nickel (Kobalt, Kupfer) befreiten Lösung, nachdem man diese durch Kochen von Ammoniak befreit und mit Schwefelsäure angesäuert hat, vereinigt. Man fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert die Sulfide von Arsen usw. ab und verjagt aus dem Filtrate den überschüssigen Schwefelwasserstoff. Der Rest desselben wird durch etwas Bromwasser oxydiert, das überschüssige Brom verjagt und die Lösung in Oxalatlösung umgewandelt, aus welcher das Eisen durch den Strom abgeschieden wird (S. 169).

Mangan, Aluminium, Arsen und die übrigen Verunreinigungen werden auf gewöhnlichem gewichtsanalytischem oder maßanalytischem Wege bestimmt.

### Analyse einer Nickelmünze.

Die vollständige Analyse eines aus Kupfer und Nickel bestehenden, wenig Eisen enthaltenden Geldstückes hat Exner in folgender Weise in  $2\frac{1}{2}$  Stunden ausführen können.

Das 4,925 g wiegende Stück wurde in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung genau mit Ammoniak neutralisiert und auf 250 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lösung wurden nach Zusatz von 3 g Ammoniumsulfat auf 125 ccm verdünnt und heiß (siehe oben) mit einem Strome von  $ND_{100} = 5$  Amp. und 5,5 Volt 20 Minuten lang elektrolysiert.

Das Nickel wurde in der von Kupfer befreiten Lösung durch Natronlauge und Bromwasser gefällt, das abfiltrierte schwarze Hydroxyd in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser gelöst und diese Lösung nach Hinzufügen von 30 ccm konzentrierten Ammoniaks auf 125 ccm verdünnt.

Die Fällung des Nickels in der heißen Lösung durch einen Strom von  $ND_{100} = 6$  Amp. und 5 Volt dauerte 20 Minuten.

Die von Nickel befreite Flüssigkeit enthielt noch das Ferrihydroxyd in Suspension, welches abfiltriert, getrocknet und geglüht wurde.

Wenn, wie im vorliegenden Falle, bei der Kupferfällung schon Ammoniumnitrat infolge der Neutralisation in der Lösung vorhanden ist, so bedarf es nur noch des angegebenen geringen Zusatzes von Ammoniumsulfat, um den fast neutralen Elektrolyten besser leitend zu machen.

## Bestimmung des Nickels in Nickelstahl.

Verschiedene Methoden beruhen darauf, das Nickel nach der Ammoniakmethode in Gegenwart des Niederschlages von Ferrihydroxyd durch den Strom zu fällen (Hollard und Bertiaux<sup>1</sup>), Ducru<sup>2</sup>), Vortmann<sup>3</sup>). Bei so großen Mengen Eisen, wie in Lösungen des Nickelstahls, ist es indes unvermeidlich, daß Eisen in den Nickelniederschlag übergeht und Nickel vom Ferrihydroxyd zurückgehalten wird. Das Eisen muß daher vorher aus der Lösung entfernt werden, was am leichtesten nach der Methode von Rothe auszuführen ist<sup>4</sup>). Da es bei Herstellung der zur Behandlung im Rothescen Apparate dienenden Lösung von Wichtigkeit ist, eine von suspendierten Stoffen freie Flüssigkeit zu erhalten, so muß die Kieselsäure nach der üblichen Methode entfernt werden. In vielen Fällen wird man daher die Bestimmung des Siliciums mit dieser Operation vereinigen. Kommt es jedoch nicht auf diese Bestimmung an, so ist es einfacher, die Kieselsäure in Form von Fluorsilicium zu verjagen. In diesem Falle benutzt man zur Lösung eine Platinschale.

Man löst, je nach dem Gehalte an Nickel, 2,5 oder 5 g Stahlspäne unter Erwärmen in 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) auf und verdampft zur Trockne, wobei man gegen Ende der Operation einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure hinzufügt. Den Rückstand führt man nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure in eine Porzellanschale über, erhitzt zum Sieden und setzt vorsichtig, bei bedeckter Schale 2 bis 2,5 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu. Darauf dampft man bis zur Sirupkonsistenz oder bis zur Abscheidung des Ferrichlorids ein, um freies Chlor und Salpetersäure, welche zersetzend auf den Äther einwirken würden, zu entfernen. Die etwa 10 ccm betragende Lösung wird im Rothescen Apparate mit Äther ausgeschüttelt.

Die eisenfreie, die gesamte Menge des Nickels und der anderen Fremdmetalle nebst etwas Äther enthaltende Lösung wird auf dem Wasserbade zur Verflüchtigung des Äthers erhitzt und etwa vorhandenes Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nachdem das Filtrat durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist, dampft man auf Zusatz von

<sup>1</sup>) Analyse des Métaux par Electrolyse.

<sup>2</sup>) Ausgewählte Methoden von A. Classen, I, 422.

<sup>3</sup>) Siehe S. 274.

<sup>4</sup>) Ausgewählte Methoden von A. Classen, I, 496.

Schwefelsäure zur Trockne. Der Rückstand wird in Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst und das Mangan durch doppelte Fällung mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge abgeschieden.

In den vereinigten Filtraten wird das Nickel langsam oder schnell gefällt (s. S. 179 ff.).

Eine etwaige Färbung der Anode rührt von Spuren von Mangan her, welche durch das alkalische Wasserstoffsuperoxyd nicht gefällt worden waren.

## Chromnickelstahl.

Die Abscheidung des Eisens wird, wie bei Nickelstahl S. 328 angegeben, bewerkstelligt. In das Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, etwa gefälltes Schwefelkupfer wird abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt (S. 114). Das Filtrat, welches Nickel, Chrom, Mangan enthält, wird auf Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand behufs Abscheidung des Nickels der Elektrolyse unterworfen. Will man das Nickel schnell abscheiden, so löst man den Trockenrückstand in einer Lösung von 10 g Ammoniumoxalat, erwärmt auf 80° und fällt mit einer Stromstärke von 6,5 bis 7 Amp. bei einer Spannung von 5,3 Volt (S. 184). Mangan scheidet sich dabei als Superoxyd aus, haftet aber nicht an der Anode fest.

Um nun aus diesem Kohlenstoff, Eisen und etwas Mangan enthaltenden Nickel reines Nickel zu erhalten, löst man den Niederschlag in Salpetersäure, verdampft den Säureüberschuß und fällt in der Lösung des Rückstandes Eisen und Mangan durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Der Niederschlag von Ferrihydroxyd und Mangansuperoxyd wird in Schwefelsäure auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und nochmals gefällt. In den vereinigten ammoniakalischen Filtraten fällt man das Nickel nach S. 179.

Zur Bestimmung des Chroms bringt man die nach der ersten Nickelfällung bleibende Lösung, in welcher das Chrom als Chromisalz enthalten ist, in eine Platinschale, welche als Anode eingeschaltet ist, und oxydiert das Chromisalz zu Chromat, indem man durch die auf 60° erwärmte Lösung einen Strom von 5 Amp. bei 6 bis 9 Volt Spannung etwa 50 Minuten lang gehen läßt.

Die mit Essigsäure angesäuerte Chromatlösung wird mit Bleiacetat gefällt und das Bleichromat als solches auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt.

## Zinn.

Von den im Handelszinn vorkommenden Verunreinigungen können Antimon, Blei, Kupfer und Wismut auf elektrolytischem Wege bestimmt werden. Ein Gehalt an Arsen, Eisen und Schwefel wird auf gewöhnliche Weise ermittelt. Man löst 5 g oder mehr in Salzsäure unter Zugabe von wenig Salpetersäure. Zur Trennung der Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen von den nicht in Alkalisulfid löslichen Metallsulfiden versetzt man die Lösung mit Ammoniak im Überschuß und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis alles Ammoniak in Ammoniumsulfid übergeführt ist. Die Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer, Eisen werden abfiltriert, wieder gelöst und die ersten drei vom Eisen durch nochmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff getrennt.

Zur Trennung des Bleies von Wismut und Kupfer löst man die drei Sulfide in Königswasser, macht die Lösung mit Ammoniak alkalisch und fügt Cyankalium hinzu. Leitet man jetzt Schwefelwasserstoff ein, so bleibt Kupfer gelöst und ebenso die geringe Menge von Zinn, welche von der ersten Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff her etwa noch vorhanden war, während Blei- und Wismutsulfid gefällt werden. Diese löst man in Königswasser, verdampft auf Zusatz von Schwefelsäure bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäurenebel und bestimmt das Blei in dem abfiltrierten und mit Alkohol gewaschenen Bleisulfat nach S. 227.

In dem alkoholhaltigen Filtrate wird Wismut nach S. 300 bestimmt.

Aus dem das Eisen enthaltenden Filtrate wird der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt, darauf oxydiert man das Ferrosalz zu Ferrisalz und fällt mit Ammoniak. Die Bestimmung des Eisens kann auf gewichtsanalytischem, titrimetrischem oder elektroanalytischem Wege geschehen.

Das Kupfer wird am besten in einer besonderen Probe Zinn bestimmt. Man oxydiert 5 g des Metalls, oder mehr, mit Salpetersäure und wäscht die Metazinnsäure mit salpetersäurehaltigem Wasser aus. Die Lösung enthält die Hauptmenge des Kupfers. Nachdem man die Zinnsäure durch Zusatz von festem Kaliumhydroxyd und Wasser (s. S. 312) in Lösung gebracht hat, leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung, bis alles Kaliumhydroxyd in Sulfid umgewandelt ist. Man filtriert das Kupfersulfid ab, löst es in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der Hauptlösung des Kupfers. In dieser Lösung wird, nachdem man die größte Menge der freien Salpetersäure

mit Ammoniak neutralisiert hat, das Kupfer nach S. 114 ab-  
geschieden.

Verunreinigungen des Kupfers mit Arsen und Antimon  
sind hier nicht zu befürchten, weil diese Metalle in Form von  
Arsensäure und Antimonsäure bei der Zinnsäure zurückbleiben.

Zur Bestimmung des Antimons benutzt man eine be-  
sondere Probe und stellt, wie vorhin, durch Behandlung mit  
Salpetersäure, Kaliumhydroxyd und Schwefelwasserstoff die  
Lösung der Sulfosalze her. Die unlöslichen Sulfide werden ab-  
filtriert und die Polysulfide im Filtrate durch Cyankalium redu-  
ziert (s. S. 149). In dieser Lösung wird das Antimon durch  
den Strom abgeschieden. Da jedoch das Antimon bei längerer  
Dauer der Analyse zinnhaltig ausfallen kann, so löst man es  
in der Wärme in polysulfidhaltigem Natriumsulfid (erhalten  
durch Erwärmen von Monosulfidlösung mit einer geringen Menge  
gepulverten Schwefels), entfärbt die Lösung wieder durch Cyan-  
kalium und wiederholt die Fällung.

Das Arsen wird als Arsentrichlorid verflüchtigt, indem  
man 5 g Zinnspäne in 150 ccm Salzsäure auf Zusatz von  
50 g Ferrosulfat löst und die Destillation ausführt (s. meine  
„Ausgewählten Methoden“ I, 127).

## Antimon.

Man löst 5 oder 10 g Metall in Königswasser, in der Art,  
daß man die Probe mit Salzsäure übergießt und Salpetersäure  
in kleinen Mengen hinzufügt, bis alles gelöst ist. Zur Trennung  
des Antimons in Form von Sulfosalz verfährt man am besten  
in der Weise, daß man die Lösung ammoniakalisch macht und  
darauf mit Schwefelwasserstoff sättigt, wodurch man also das  
Schwefelammonium in Gegenwart der Metalle bildet. Die Sul-  
fide von Kupfer, Blei, Wismut, Eisen usw. werden abfiltriert.

Es mag hier schon bemerkt werden, daß man das Kupfer  
am besten in einer besonderen Probe bestimmt, erstens weil  
das Kupfersulfid in Ammoniumsulfid nicht ganz unlöslich ist,  
und zweitens, weil die cyankaliumhaltige Lösung, in welcher  
die Hauptmenge des Metalls im weiteren Verlaufe der Analyse  
erhalten wird, für die Bestimmung zu unbequem ist.

Nachdem man die ausgewaschenen Sulfide in bromhaltiger  
Salzsäure gelöst hat, verjagt man den Überschuß an Brom  
durch Erhitzen und trennt die Metalle der Kupfergruppe durch  
Schwefelwasserstoff von denen der Eisengruppe.

Die hierbei erhaltenen Sulfide von Kupfer, Blei und Wismut können noch etwas Antimonsulfid enthalten, welches gleichzeitig mit dem Kupfer durch die folgende Behandlung entfernt wird. Man löst die Sulfide wieder in bromierter Salzsäure auf, verjagt das Brom und fügt Ammoniak und Cyankalium hinzu. Leitet man in diese Lösung Schwefelwasserstoff, so werden nur die Sulfide von Blei und Wismut gefällt, welche man abfiltriert. Das kupferhaltige Filtrat wird verworfen.

Blei- und Wismutsulfid löst man in Königswasser und scheidet das Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat ab; siehe dessen weitere Behandlung S. 227.

Das wismuthaltige Filtrat wird nach S. 300 elektrolysiert.

Enthält das Antimon Cadmium, so befindet sich dieses in der Wismutlösung. In diesem Falle neutralisiert man die Lösung mit Natronlauge und verfährt zur Trennung des Wismuts von Cadmium wie S. 245 angegeben.

In der Lösung, welche das Eisen enthält, wird dieses nach S. 169 gefällt. Ist Nickel zugegen, so verfährt man nach S. 274.

Bestimmung des Kupfers. — Man löst 5 g Antimon, wie eingangs beschrieben, auf und verjagt den Überschuß der Säure durch Abdampfen soweit, daß beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung entsteht. Diese Lösung gießt man in eine zur Neutralisation der überschüssigen Säure mit Natronlauge versetzte Lösung von Natriumsulfid, wobei Kupfersulfid usw. ungelöst bleibt. Man wäscht die abfiltrierten Sulfide aus, löst sie in Salpetersäure und fällt in dieser Lösung das Kupfer nach S. 114.

### Cupromangan.

Den Kupfer- und Mangangehalt dieser Legierung haben A. Fischer und Reißmann im hiesigen Laboratorium auf schnellelektroanalytischem Wege in folgender Weise ermittelt. Man löst 0,5 g der Legierung in Salpetersäure, fügt noch 15 bis 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzu und elektrolysiert unter Anwendung der Schale und einer 800 Touren machenden Scheibenanode bei 20° mit einer Stromstärke von 1 Amp. (s. Tabelle S. 118).

Die von Kupfer befreite Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Der Niederschlag von Mangansperoxyd wird abfiltriert, in Essigsäure auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gelöst und der Überschuß des letzteren Reagens durch Hinzufügen von etwas

Chromsäure zerstört. In dieser, Acetat und Chromisalz enthaltenden Lösung fällt man das Mangan nach S. 190.

Gewöhnlich kommt es nur auf die Bestimmung von Kupfer und Mangan an, wobei geringe Mengen von Eisen ohne Nachteil sind. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Eisen neutralisiert man die wie vorhin erhaltene essigsäure Lösung mit Ammoniak und fällt das Mangan gleichzeitig mit dem Eisen in ameisensaurer Lösung nach S. 193.

### Mangansilicid.

Nach den im hiesigen Laboratorium von A. Fischer und Reißmann ausgeführten Versuchen läßt sich die Manganbestimmung in folgender Weise bewirken. Man übergießt in einer Platinschale etwa 0,5 g Substanz nach dem Anfeuchten mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, und dampft schließlich bis zur Trockne ein.

Aus der wässerigen Lösung des Rückstandes wird das Eisen als basisches Acetat entfernt; der Niederschlag wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Fällung wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden auf Zusatz von Essigsäure und Chromalaun nach S. 190 behufs Fällung des Mangans elektrolysiert.

Kommt es auf Bestimmung des Eisens an, so kann man das basische Ferriacetat in Oxalsäure lösen und nach Neutralisation mit Ammoniak das Eisen nach S. 169 fällen.

### Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober.

Die Umwandlung des Mercurisulfids in Mercurichlorid durch Erwärmen mit Königswasser und das Verjagen der Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure ist eine zeitraubende Operation, welche selbst mit Verlusten infolge von Verflüchtigung verknüpft ist. W. B. Rising und V. Lenher<sup>1)</sup> haben gefunden, daß sich gefälltes, sowie natürliches Sulfid viel schneller in Bromwasserstoffsäure lösen läßt, und daß man durch nachheriges Versetzen mit Kalilauge und Cyankalium sofort eine zur elektrolytischen Zersetzung geeignete Lösung erhält.

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 96 (1896).

Man löst, unter Anwendung eines möglichst geringen Überschusses an Säure, gefälltes Sulfid in etwa 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger, dagegen natürlich vorkommendes in 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Bromwasserstoffsäure auf. Während ersteres sich schon bei niedriger Temperatur löst, erfordert der Zinnober, namentlich kieselsäurereicher, längeres Digerieren in der Siedehitze.

Nach erfolgter Lösung wird, wenn nötig, filtriert und die freie Bromwasserstoffsäure mit Kalilauge neutralisiert. Nach Zusatz eines Überschusses von Cyankalium elektrolysiert man unter Benutzung der Platinschale und der Scheibenanode mit einer Stromdichte  $ND_{100} = 0,025$  Amp., vgl. auch S. 142.

### Analyse des Molybdänglanzes.

Um nach dieser Methode das Molybdän im Molybdänglanz zu bestimmen, schmelzt man 0,14 bis 0,28 g des fein gepulverten Minerals mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus und filtriert. Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, das Kohlendioxyd durch Kochen verjagt und die auf 125 ccm verdünnte Lösung bei 85<sup>0</sup> mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,07$  Amp. bei 4,4 Volt Spannung elektrolysiert. Die Abscheidung dauert in der Acetatlösung etwas länger als in der Sulfatlösung.

In der vom Molybdän befreiten Lösung kann die Schwefelsäure durch Chlorbar.um gefällt werden.

Ist die Bestimmung des Schwefels nicht beabsichtigt, so säuert man anstatt mit Essigsäure besser mit Schwefelsäure an.

---

**Tabellen.**

**Spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) einiger wichtiger Lösungen bei 18° C.**

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> max. (30 ‰) . . . . .	0,7398	1/10 n-NaOH . . . . .	0,0183
MgSO <sub>4</sub> max. (17,4 ‰) . . . . .	0,04922	1/10 n-KOH . . . . .	0,0213
NaCl gesättigt (26,4 ‰) . . . . .	0,2160	1/10 n-CH <sub>3</sub> COOK . . . . .	0,00838
1/10 n-CH <sub>3</sub> COOH . . . . .	0,00046	1/1 n-KCl . . . . .	0,09822
1/10 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,0225	1/10 n-KCl . . . . .	0,01119
1/10 n-HNO <sub>3</sub> . . . . .	0,0350	1/100 n-KCl . . . . .	0,001225
1/10 n-HCl . . . . .	0,0351	Reinstes dest. Wasser . . . . .	0,04 · 10 <sup>-6</sup>

**Relative Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung.**

Kationen.		Anionen.	
	$l_k$		$l_a$
K . . . . .	65,3	Cl' . . . . .	65,9
Na . . . . .	44,4	J' . . . . .	66,7
Li . . . . .	35,5	NO <sub>3</sub> ' . . . . .	60,8
NH <sub>4</sub> . . . . .	64,2	ClO <sub>3</sub> ' . . . . .	56,2
Ag . . . . .	55,7	CH <sub>3</sub> COO' . . . . .	33,7
1/2 Ba . . . . .	57,3	1/2 SO <sub>4</sub> '' . . . . .	69,7
1/2 Sr . . . . .	54,4	1/2 (COO) <sub>2</sub> '' . . . . .	63,0
1/2 Ca . . . . .	53,0	OH' . . . . .	174,0
1/2 Mg . . . . .	49,0		
1/2 Zn . . . . .	47,5		
H . . . . .	318,0		

$l_a + l_k = \lambda$ . Dementsprechend läßt sich das Äquivalent-Leitvermögen für unendliche Verdünnung, wie es zur Berechnung des Dissoziationsgrades gebraucht wird  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ , additiv aus den Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung zusammensetzen.

**Spannungsreihe bzw. Einzelpotentiale in Ionen-normaler Lösung.**

(Werte in Volt, gegen die normale Wasserstoffelektrode gemessen. Die eingeklammerten Werte sind berechnet.)

	$e_h$		$e_h$
K . . . . .	(-3,20)	H . . . . .	+ 0
Na . . . . .	-2,71	Cu . . . . .	+ 0,33
Ba . . . . .	(-2,82)	As . . . . .	< + 0,29
Sr . . . . .	(-2,77)	Bi . . . . .	< + 0,39
Ca . . . . .	(-2,56)	Sb . . . . .	< + 0,47
Mg . . . . .	(-2,54)	Hg/Hg <sub>2</sub> . . . . .	+ 0,775
Al . . . . .	-1,23?	Hg/Hg <sub>2</sub> . . . . .	+ 0,835
Mn . . . . .	-1,07	Ag . . . . .	+ 0,80
Zn . . . . .	-0,77	Pd . . . . .	< + 0,79
Fe . . . . .	-0,46	Pt . . . . .	< + 0,86
Cd . . . . .	-0,42	Au . . . . .	< + 1,08
Tl . . . . .	-0,32	O . . . . .	+ 0,393
Co . . . . .	-0,30	J . . . . .	+ 0,628
Ni . . . . .	-0,25	Br . . . . .	+ 1,095
Sn . . . . .	< -0,19	Cl . . . . .	+ 1,40
Pb . . . . .	-0,12	F . . . . .	+ 2,0

## Normalelektroden.

Hg/HgCl $\frac{1}{2}$ n-KCl	$\epsilon_h = -0,283 - 0,0006 \cdot (\Theta - 18)$ Volt
Hg/HgCl $\frac{1}{10}$ n-KCl	$\epsilon_h = -0,335 - 0,0008 \cdot (\Theta - 18)$ Volt
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\frac{1}{2}$ n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\epsilon_h = -0,676$ Volt.

## Überspannung an Metallen für die gasförmige Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Metall	Überspannung	
	für Wasserstoff	für Sauerstoff
Platin (platinirt) . . . . .	+ 0,005 Volt	— 0,24 Volt
Gold . . . . .	+ 0,02 "	— 0,52 "
Eisen (in NaOH-Lösung) . . . . .	+ 0,08 "	— 0,24 "
Platin (glatt) . . . . .	+ 0,09 "	— 0,44 "
Silber . . . . .	+ 0,15 "	— 0,40 "
Nickel (schwammig) . . . . .		— 0,05 "
Nickel (blank) . . . . .	+ 0,21 "	— 0,12 "
Kupfer . . . . .	+ 0,23 "	— 0,25 "
Palladium . . . . .	+ 0,46 "	— 0,42 "
Cadmium . . . . .	+ 0,48 "	— 0,42 " (an oxydierter Oberfläche)
Zinn . . . . .	+ 0,53 "	
Blei . . . . .	+ 0,64 "	— 0,30 "
Zink (in zinkhaltiger Säure) . . . . .	+ 0,70 "	
Quecksilber . . . . .	+ 0,78 "	

Die Überspannungswerte für Sauerstoff sind folgendermaßen zu verstehen: An den genannten Metallen entwickelt sich der Sauerstoff nicht bei dem gegen die Wasserstoffelektrode gemessenen Potential von — 1,23 Volt für die reversible Sauerstoffelektrode, sondern bei Potentialen, die um den genannten Betrag größer sind.

## Zersetzungsspannungen in normaler Lösung

Salze.		Säuren.	
ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	2,35 Volt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1,67 Volt
ZnBr <sub>2</sub> . . . . .	1,80 "	HNO <sub>3</sub> . . . . .	1,69 "
NiSO <sub>4</sub> . . . . .	2,09 "	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	1,70 "
NiCl <sub>2</sub> . . . . .	1,85 "	CH <sub>2</sub> ClCOOH . . . . .	1,72 "
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,52 "	CHCl <sub>2</sub> COOH . . . . .	1,66 "
AgNO <sub>3</sub> . . . . .	0,70 "	CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> . . . . .	1,69 "
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,98 "	HClO <sub>4</sub> . . . . .	1,65 "
CdSO <sub>4</sub> . . . . .	2,03 "	d-(CHOH·COOH) <sub>2</sub> . . . . .	1,62 "
CdCl <sub>2</sub> . . . . .	1,88 "	CH <sub>2</sub> ·CO·COOH . . . . .	1,57 "
CoSO <sub>4</sub> . . . . .	1,92 "	C·Cl <sub>3</sub> COOH . . . . .	1,51 "
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	1,78 "	HCl . . . . .	1,31 "
CuSO <sub>4</sub> . . . . .	1,49 "	HN <sub>3</sub> . . . . .	1,29 "
		(COOH) <sub>2</sub> . . . . .	0,95 "
		HBr . . . . .	0,94 "
		HJ . . . . .	0,52 "
Basen.			
NaOH . . . . .	1,69 "		
KOH . . . . .	1,67 "		
NH <sub>4</sub> OH . . . . .	1,74 "		

# Sachregister.

## A.

- Aachener Einrichtung zur Schnell-  
elektroanalyse 69.
- Abscheidung bei konstantem Ka-  
thodenpotential 34 ff., 131 ff.  
— bei konstanter Spannung 111,  
119, Apparatives 139, 205.  
— bei konstanter Stromstärke 111,  
117.
- Abscheidungspotentiale in einfachen  
Elektrolyten 95, 124.  
— in komplexen Elektrolyten 97.  
— bei verschiedenen Stromdichten  
u. Temperaturen 98 ff., 289.
- Abscheidungsspannung, Wachsen  
während der Abscheidung 91.
- Äquivalente Leitfähigkeit 21.
- Äquivalentgewichte 9.
- Akkumulator, einzelner, zur Ein-  
haltung konstanter Spannung  
110, 112, 119, 130, 226.
- Alkalimetalle  
— Abscheidung als Amalgame 84,  
208 ff.  
— Trennung von Halogenen 211.  
— Trennung von Ca, Mg, Schwer-  
metallen 213.  
— Trennung von Al, Fe 214.  
— Trennung von Cd 244.  
— Trennung von Pb 252.  
— Trennung von Hg 259.  
— Trennung von Cu 232.
- Alkalisalze, Verhalten gegen den  
Strom 46.
- Alkalische Erden  
— Abscheidung als Amalgame und  
Trennung derselben 84, 202, 214.  
— Trennung von Halogenen 213.  
— Trennung von Mg und Schwer-  
metallen 213.  
— Trennung von Al, Fe 214.
- Alkoholzusatz zur Reduktion von  
Superoxyden 139.
- Aluminium als Kathodenmaterial 61  
— Amalgam 213.  
— Abscheidung als Hydroxyd 202.  
— Trennung von Alkalien, alkali-  
schen Erden 214.  
— Trennung von Cd 244, schnell  
244.  
— Trennung von Pb 251.  
— Trennung von Be 283, Cr 286.  
— Trennung von Fe 278, 279, 283,  
284.  
— Trennung von Co 286, Ni, U 294.  
— Trennung von Cu 232, Ag 252,  
schnell 253.  
— Trennung von Hg 259, Zn 295.
- Amalgame, Abscheidung der Metalle  
als 46, 84, 203, 208, 213.
- Amalgamieren von Messingdraht-  
kathoden 129.
- Ammoniakalische Lösungen als kom-  
plexe Elektrolyte 49.
- Ammonium, indirekte Bestimmung  
216.
- Ammoniumnitrat, Bildung aus Sal-  
petersäure 45, 117.
- Ampere, Amperemeter 7, 8, 11.
- Anion 4.
- Anode 3, 5.
- Anodenformen s. Elektroden.
- Antimon, reines Metall 149.  
— technisches 331.  
— Abscheidung aus  $\text{Na}_2\text{S}$  144, 149.  
— Abscheidung als Superoxyd in  
Gegenwart von  $\text{PbSO}_4$  300.  
— Verhalten auf mattierten Scha-  
len 59.  
— Trennung von Alkalien u. alkal.  
Erden 213.  
— Trennung von As 144, 150, 226,  
265.

**Antimon,**

- Trennung von Sb 144, 150, 261, 263, schnell 264.
- Trennung von Pb 252, Cd 245.
- Trennung von Cu 118, 119, 150, 234.
- Trennung von Ag 253, Bi 267.

**Antimonblei 314.****Antimon - Blei - Zinn - Kupferlegierungen 314.****Arrhenius, Theorie 4.****Arsen 155.**

- Verflüchtigung als Trichlorid 308.
- Trennung von Sb 229, 265, Sb + Sn 266.
- Trennung von Pb 122, Cd 245.
- Trennung von Cu 119, 229, schnell 231.
- Trennung von Ag 255, Zn 295.
- Trennung von Hg 259.

**Ashcroft, Magnetische Rührung 78.****Atomgewichte, bestimmt durch Elektroanalyse Sn 152, Pt 159, Pd 65, 160.****B.****Badspannung, Messung 32, 34, s. auch Klemmenspannung.****Barium, Abscheidung als Amalgam 202, 213.**

- Trennung von Sr, Ca durch Spannungsdifferenz 202.
- Trennung von Al, Fe, Ca, Mg 214.
- Trennung von Pb 251.
- Trennung von Schwermetallen 213.
- Trennung von Cd 244.
- Trennung von Cu 232.
- Trennung von Hg 259.
- Trennung von U 216.

**Bariumchlorid, Bestimmung von Ba und Cl 213.****Beryllium, Trennung von Al 277, Pb 251, Fe 282, Fe, Al 283.****Bewegung des Elektrolyten 65, 68, Wirkung in einfachen und komplexen 68, 92.****der Anode, Kathode, Lösung 69.****Bezugselektrode 39.****Blei, Abscheidung als PbO<sub>2</sub> 120, schnell 121, 123.**

- Abscheidung bei Gegenwart von Cu 124, 229.

**Blei (Hartblei) 323.****— (Weichblei) 321.****— (Werkblei) 324.****— Trennung von anderen Metallen 251.**

- Trennung von Sb 252, Fe 285, Ni 289, Zn 296, Ag 255, schnell 256.

**— Trennung von Cd 247.****— Trennung v. Cu 227, schnell 229.****Bleifarben 324.****Bleistein 307.****Bleisulfat, Elektroanalyse 228.****Bleisuperoxyd, Zusammensetzung 121.****Bleitetranitrat 120.****Blei-Sn-Sb-Cu-Legierungen 314.****Borchers Metall als Kathodenmaterial 63.****Britanniametall 314.****Brom, Bestimmung neben K 211.**

- Trennung von Cl 205, 206, von J 206.

**Bronzen 311, 314.****C.****Cadmium, Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung 86, 96, 124.**

- Abscheidung aus cyankal. Lösung 126, schnell 127, 225.

**— Abscheidung aus Oxalatlösung 128.****— Abscheidung aus Acetat-, Phosphat- und anderen Lösungen 129.****— Abscheidung vor dem Cu in cyankal. Lösung 98, 101.****— Abscheidung nach dem Cu in saurer Lösung 98.****— Möglichkeit der Abscheidung aus saurer Lösung 86, 87, 96, 124.****— Abscheidungspotential in cyankal. Lösung bei verschiedenen Temperaturen 99.****— Herstellung eines Cadmiumüberzuges 125.****— Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.****— Trennung von Al, Ba, Sr, Ca, Mg, Alkalimetallen 244.****— Trennung von Al, schnell 244.****— Trennung von As, Sb, Bi 245.****— Trennung von Co 246.****— Trennung von Fe 246, schnell 247.**

- Cadmium,  
 — Trennung von Pb 247, 251.  
 — Trennung von Mn 247.  
 — Trennung von Hg 247, 259.  
 — Trennung von Ni 248.  
 — Trennung von Ag 249.  
 — Trennung von Zn 249, allgemeines 86.  
 — Trennung von Cu 224, schnell 226.
- Calcium, Abscheidung als Amalgam 202.  
 — Titration des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  215.  
 — Verhalten als Amalgam in Gegenwart von Mg 213.  
 — Trennung von Ba, Sr 213, 214.  
 — Trennung von Alkalien 214.  
 — Trennung von Sr, Ba durch Spannungsdifferenzen 202.  
 — Trennung von Pb 251.  
 — Trennung von Cd 244.  
 — Trennung von Cu 232.  
 — Trennung von Mg u. Schwermetallen 213, 214.  
 — Trennung von Hg 259.
- Capillarelektrometer 41, 42, 134, 135, 140.
- Cer, Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Fe, schnell 284.
- Chlor, Möglichkeit der elektrolitischen Bestimmung 205.  
 — Trennung von Br 205, 206.  
 — Trennung von J 205, 206.
- Chloride, Chlorwasserstoffsäure, Verhalten gegen den Strom 44, 45.
- Chlorkalium, Bestimmung von Cl u. K 211.
- Chrom, Abscheidung als Amalgam 200.  
 — Oxydation der Chromsalze zu Chromat 200.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Pb 251.  
 — Trennung von Fe 280, schnell 281.  
 — Trennung von Fe, Al 281.  
 — Trennung von Fe, U 282.  
 — Trennung von Co 286.  
 — Trennung von Cu 234.  
 — Trennung von Ni 293, schnell 293.
- Chromnickelstahl 329.
- Coffetti und Foerster, Abscheidungspotentiale 95.
- Coulomb 11.
- Cyanide, komplexe 49, 50.  
 — Verhalten gegen den Strom 100.
- Cyankalium, Einwirkung auf Platin 144.  
 — zur Reduktion von Polysulfiden 147.
- Cupromangan 332.
- D.**
- Daniell-Element 26.
- Danneel über Abscheidung der Metalle 87.
- Dauer der Fällung 51, nach Faradays Gesetz, je nach der Wertigkeit 168.
- Depolarisator 115, 271, 279, 282.
- Diaphragma, Anwendung bei der Sb-Fällung 145.
- Diffusion im Elektrolyten 65, 68, 92, 112.
- Dissoziation, elektrolytische 4, 88.  
 — unvollständige 6.  
 — des komplexen  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  156.  
 — des komplexen  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$  180.
- Doppelschicht, elektrische 25.
- Drahtnetzelektroden s. Netzelektroden.
- E.**
- Eigenpotentiale der edlen und unedlen Metalle 96.
- Einfache Elektrolyte 44, 87.  
 — —, Verhalten gegen den Strom 44, 49.
- Einrichtungen, elektroanalytische 43, 69, 73, 78.
- Einzelpotentiale, unabhängig voneinander 26.  
 —, Messung 34, 36.  
 —, Tabelle 335.
- Einzelpotential vom Werte Null 37.
- Eisen, Abscheidung aus Oxalatlösung 166, 169.  
 — kohlenstoffhaltiges 166.  
 — elektrolytisches zur Titerstellung 168.  
 — Schnellfällung aus Oxalatlösung 170.  
 — Schnellfällung mittels magnetischer Rührung 83.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 214.

**Eisen,**

- Trennung von Al 278, schnell 279, schnell mit Hg-Kathode 283.
- Trennung von Cr 280, schnell 281.
- Trennung von Cr + Al 281.
- Trennung von U 280, schnell mit Hg-Kathode 283.
- Trennung von Cr + U 282.
- Trennung von Be 282.
- Trennung von Be + Al 283.
- schnell von Al, U u. seltenen Erden mittels Hg-Kathode 283.
- Trennung von Va 284.
- Trennung von Pb 251, 285.
- Trennung von Zn 275.
- Trennung von Cd 246, schnell 247.
- Trennung von Co + Ni 274.
- Trennung von Mn 276, 278.
- Trennung von Hg 259.
- Trennung von Cu 117, 237, 303, schnell 238.
- passiviertes, als Elektrodenmaterial 64, 182.
- Eisenoxyd als Elektrodenmaterial 64.**
- Eisenerze, Eisensorten 325.**
- Elektrische Doppelschicht 25.**
- Elektrizitätsmenge, Einheit 11.**
- Elektroanalytische Einrichtungen 43, 69, 73, 78.**
- Elektroden 2.**
- platinierter 87.
- -formen 53 ff., rotierende 53, 56, 69, Netze 59, 60, 70.
- Elektrolysenstelle 54, 55, 56, 72.**
- Elektrolyte 3.**
- einfache 44, 87, komplexe 47, 87, bewegte 53, 64.
- Verhalten gegen den Strom 3, 43.
- Elektrolytischer Lösungsdruck 24, 88.**
- Elektrolytische Dissoziation einfacher u. komplexer Elektrolyte 49.**
- Elektromotor für Schnellanalyse 73, 76.**
- Elektromotorische Kraft od. Spannung 7, 8, 22.**
- Einheit 7, 8.
- Entstehung 23, 26.
- Messung 32.
- eines galvanischen Elementes 26, 27.

- Elektromotorische Kraft, Bedeutung für die Elektroanalyse 88.**
- — der Polarisation 29.
- Erwärmen des Elektrolyten 65, 98.**
- Ersatzmetalle für Platin 60.**

**F.**

- F 12.**
- Fällung s. Abscheidung.**
- Faradays Nomenklatur 4, Gesetz 9, 10, 13, 52, 66, 67.**
- Faraday, elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge 12.**
- Ferro-, Ferricyan, Bestimmung neben K 211.**
- Fischers rotierende Kathode 69.**
- Netzelektroden mit Rührer 70.
- Foerster, Wärme und komplexe Elektrolyte 98.**
- Frary, magnetische Rührung 78, 80.**

**G.**

- Gabelanode 60.**
- Gefältsdraht 37, 41, 134.**
- Geschichtliches 103—108, 131.**
- Gitterrührer 72.**
- Gold,**
- Abscheidung aus KCN 155, schnell 156.
- Abscheidung aus Na<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub>-CNS 157.
- Trennung von Pt 269, schnell 269, von Pd 269, schnell 270.
- Auflösung des Niederschlages 158.
- Gooch und Medway, rotierende Tiegelkathode 69.**

**H.**

- Halogene,**
- Abscheidung als Silberhalide 203, Bestimmung der zugehörigen Kationen 208 ff.
- Trennung durch Spannungsdifferenz 204.
- Haloidsalze, Verhalten gegen den Strom 45.**
- Handelskupfer 297.**
- Handelszink 317.**
- Hartblei 323.**
- Hildebrands Hg-Kathode 63, 69, 107, 208.**
- Hilfselektrode 39, 133, 134, 136.**
- Hydridbildung 23, 52.**

Hydroschwefligsaures Natrium zur Reduktion von Polysulfiden 147.  
Hollards Netzelektrode 59.

### I.

Indium, Schnellfällung 199.  
Intensität 8.

Jod, Abscheidung als AgJ 203.  
— Trennung von Br, Cl 205.

Ionen 5; Ladung 10, 12; einwertige, mehrwertige 10; Symbol 11; Wanderung 13.

Ionenkonzentration 6, 91; Ionenbeweglichkeiten Tabelle 335.

Iridium, Trennung von Pt 270.

### K.

Kalium, Bestimmung neben Anionen 211, 213.

— indirekte Bestimmung 216.

— Trennung von Al, Fe 214.

— Trennung von Ca, Mg, Schwermetallen 212 ff.

— Trennung von U 215.

Kaliumacetat, Verhalten gegen den Strom 46.

Kaliumcuprocyanid, Dissoziation 50.

Kaliumferrocyanid, Dissoziation 49, Elektroanalyse 211.

Kaliummercurcyanid, Dissoziation 147.

Kaliumsilbercyanid, Dissoziation 50, 91.

Kaliumsulfat, Verhalten gegen den Strom 3, 46.

Kathode 3, 5, s. auch Elektroden 53 ff.

Kathodenpotential 34, 40, 68, 130, 132.

Kation 4.

Kiliani, Bedeutung der Spannung 23, 32, 107, 131.

Kiesabbrände 305.

Kobalt, Fällung 188.

— C-haltig aus Oxalatlösung 48, 189.

— Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.

— Trennung von Al, Cr, U, Ni 286.

— Trennung von Pb 251.

— Trennung von Cd 246.

— Trennung von Fe 274.

— Trennung von Cu 239.

— Trennung von Hg 259.

— Trennung von Zn 285.

Kobalt, Verhalten gegen KCN 248.

Kohle, graphitische als Elektrodenmaterial 64.

Kohlendioxyd, Bildung aus organischen Säuren 47.

Kohlensäure, Bestimmung neben Na 212.

Kohlenstoff, Abscheidung aus Oxalat, Citrat, Tartrat 48, 166, 168.

Kohlrausch, Brücke 19.

Kompensationsmethode 35.

Komplexe Elektrolyte 47—51. 85, 87, 91.

Komplexität, verschiedene 101.

Konverterkupfer 304.

Konzentration, Definition 6.

Konzentrationskette 38.

Kupfer, als Elektrodenmaterial 61.

— Abscheidung aus  $H_2SO_4$ -Lösung 109, schnell 113, schnell mittels magnetischer Rührung 83.

— Abscheidung aus  $HNO_3$ -Lösung 114, schnell 118.

— Abscheidung aus  $NH_3$ -Lösung 118.

— Abscheidung aus Phosphat-Lösung 109.

— Abscheidung aus cyankalischer Lösung 109.

— Abscheidung aus oxalsaurer Lösung 109.

— Trennung von Al, Mg, Alkalien, alkal. Erden 232, schnell 233.

— Sb 234, As 229, schnell 231, Sn 235, 243, Pb 227, schnell 229.

— Cd 224, schnell 226, Allgemeines über Trennung Cu von Cd in saurer Lösung 98, in cyankalischer Lösung 100.

— Abscheidung bei Gegenwart von Cl, Zn, As, Sb, Pb, Bi, Hg Cd, Ni 119.

— Trennung von Bi 233.

— Trennung von Cr 234.

— Trennung von Fe 237, 298, schnell 238.

— Trennung von Co, Ni, Mg, Mn 239, von Ni schnell 240.

— Trennung von Mo, W, Pd, Pt 241, von Pt schnell 241.

— Trennung von Hg 226, schnell 227.

— Trennung von Se 241, Te 242.

— Trennung von Ag 220, schnell 223.

Kupfer, Trennung von U 242, schnell 242, Wo 242.  
 — Trennung von Zn 243, schnell 243, mittels magnet. Rührung 84.  
 — Trennung von Ni, Cd, Zn in schwefelsaurer Lösung 110.  
 — Abscheidung bei Gegenwart von viel Eisen 303.  
 Kupfer(Handels-) 297.  
 Kupfer-Pb-Sn Sb-Legierungen 314.  
 Kupfererze 305.  
 Kupfersalze,  
 — Verhalten gegen den Strom 44, 45.  
 — Komplexe Cyanide 50.  
 — Abscheidungspotentiale einfacher und komplexer bei verschiedenen Temperaturen 98 bis 100.  
 — Dissoziation einfacher und komplexer 119.  
 Kupferschlacken 304.  
 Kupferstein 305, 307.  
 Kupferüberzug aus oxalsaurer Lösung 179.  
 Kupromangan 332.

**L.**

Lagermetall 314.  
 Lanthan, Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, von Fe 234.  
 Leiter, gute, schlechte 2, erster und zweiter Klasse 7, 8.  
 Leitfähigkeit 16; spezifische 20 (Tabelle 335); Einheit 20; äquivalente 21.  
 — Messung zur Erkennung der Komplexität 126.  
 Leitsalze 17.  
 Letternmetall 314.  
 Lippmanns Capillarelektromter 42.  
 Lithium, Trennung von Ca, Mg, Schwermetallen 213, U 215.  
 Lösungsdruck 23; elektrolytischer 24; in der Nernstschen Formel 27, 88, Messung 89.  
 Lot 314.

**M.**

Magnesium, Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Ca 215.  
 — Trennung von Pb 251.  
 — Trennung von Cd 244.  
 — Trennung von Cu 232, 239.

Magnesium, Trennung von Hg 259.  
 — u. Calcium, Trennung von K, Na 214.

Magnetische Rührung 78.

Mangan, Abscheidung des  $MnO_2$ , 189, 193, schnell 193.

— Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.

— Trennung von Pb 122.

— Trennung von Cd 247.

— Trennung von Fe 276, 278.

— Trennung von Cu 239.

— Trennung von Hg 260.

— Trennung von Zn 294.

Mangansilicid 333.

Mangansuperoxyd, Zusammensetzung 191.

Mansfelder Elektroden 53.

Massenwirkungsgesetz 6.

Mattierte Platinschalen 59, 120, 148.

Maximalspannung s. Abscheidung bei konstanter Spannung.

Messing 303, 309.

— Abscheidung in cyankal. Lösung 98.

— als Kathodenmaterial 62, 129, 172.

Metalle, edle, unedle 26, 96.

— abscheidbar als solche, als Oxyde und Superoxyde 84, 103; als Amalgame 84.

Metalle, Abscheidung aus einfachen, aus komplexen Elektrolyten 87.

Metallniederschläge, Form 51, 90.

Mineralsäuren, Bedeutung für die Elektroanalyse 47.

Mol, Definition 6.

Molybdän, Abscheidung als Oxyd 162, schnell 165.

— Trennung von Alkalien 164.

— Trennung von Cu 241.

— Trennung von Va 270; Wo 271; U 272.

Molybdänglanz 334.

**N.**

Natrium, Bestimmung neben  $CO_2$ ,  $H_3PO_4$  212.

— Trennung von Ca, Mg, Schwermetallen 213.

— Trennung von Al, Fe, U 214, 215.

Natriumsulfid, reines 150.

Natriumsulfid, zur Reduktion von Polysulfid 147.

ND<sub>100</sub> 114; Normaldichte.

- Neodym, Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Fe 284.  
 Nernstsche Formel 26, 27, 88 ff.:  
 Bedeutung für Stromerzeugung, für Elektroanalyse 89; für quantitative Abscheidung 94, 133.  
 Nernst-Konzentrationsketten 38.  
 Nernst, Theorie der elektromotorischen Kraft 26.  
 Netzelektroden 59, 60, 70, 71.  
 Neumann, Spannungsreihe der Metalle 86.  
 Neusilber 239, 290.  
 Neutralität, elektrische 5, 6.  
 Nickel, Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung 179, schnell 183; schnell mittels magnetischer Rührung 83.  
 — Abscheidung aus nitrathaltiger Lösung 181.  
 — Abscheidung aus chloridhaltiger Lösung 184.  
 — Abscheidung aus Oxalatlösung 184, schnell 187.  
 — C-haltig aus Oxalatlösung 48, 184.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Al, U 294.  
 — Trennung von Pb 251, 289.  
 — Trennung von Cd 248.  
 — Trennung von Cr 293, schnell 293.  
 — Trennung von Cr, Al, Mn 186.  
 — Trennung von Fe 274.  
 — Trennung von Co 286.  
 — Trennung von Cu 239, schnell 240.  
 — Trennung von Hg 259.  
 — Trennung von Zn 289, 293, schnell 292.  
 Nickelammoniakation 180.  
 Nickel, Fällung mittels magnetischer Rührung 83.  
 — Verhalten gegen KCN 248.  
 — technisches 326.  
 Nickel als Elektrodenmaterial 61.  
 Nickelmünze 327.  
 Nickelstahl 328, 329.  
 Niederschläge, Eigenschaften, metallische, oxydische 1, 2.  
 — Form 51, 90.  
 — Waschen, Trocknen, Wägen 110.  
 Normalelektrode 39, Tabelle 335.  
 Normalelement Weston 36.  
 Normalchwefelsäure 110.  
 Nullinstrument 42, 134.
- O.**
- Oberflächenspannung des Quecksilbers 42.  
 Ofenbruch 319.  
 Ohm 8.  
 Ohmscher Widerstand in Elektrolyten 31.  
 Ohmsches Gesetz 7, 8, 16; anwendbar auf Elektrolyte 28, 29, 31.  
 Organische Verbindungen, Verhalten gegen den Strom 46, 47, 185.  
 Osmotischer Druck 24; in der Nernstschen Formel 27, 88.  
 Oxalate, Komplexe und Oxalsäure, Verhalten gegen den Strom 17, 47, 185.  
 — Bildung von C-Verbindungen bei der Elektrolyse 48, 186.  
 Oxyde, durch den Strom abscheidbare 84, 162, 194.
- P.**
- Palladium, Schnellfällung 65, 160.  
 — Trennung von Au 269, schnell 270.  
 — Trennung von Cu 241.  
 — Ablösen des Niederschlages 162.  
 — Bestimmung des Atomgewichtes durch Elektrolyse 65, 160.  
 Passives Eisen als Anode 64, 181.  
 Perkins Netzelektroden 60.  
 Phosphate, als Zusatz zum Elektrolyten 48, 109, 129.  
 Phosphorbronzen 314.  
 Phosphorsäure, Bestimmung neben Na 212.  
 — Trennung von Fe 284.  
 Platin, Abscheidung 158, schnell 159.  
 — Trennung von Au 269, schnell 269.  
 — Trennung von Ir 270.  
 — Trennung von Cu 241, schnell 241.  
 — Trennung von Ag 257.  
 — angegriffen durch KCN 144;  $\text{NH}_3$  181; bei der Fällung von In 199; von  $\text{MnO}_2$  191; von Hg 144; von Zn 178.  
 — Bestimmung des Atomgewichtes durch Elektrolyse 159.

Platiniridiumscheiden 191.  
 Platinkathoden, verkupfert, versilbert 125, 152, 159, 172, 177, 179, 210; mit Cd überzogen 125; mit Zinn 154.  
 Platiniertes Platin 87.  
 Platinersatz 60.  
 Platinschale nach Classen 55.  
 Polarisation 18, 23, 27.  
 Polarisationsstrom, Entstehung 29; Messung 29, 34.  
 Polarisationsspannung, Mindestbetrag 30.  
 Polysulfide, Reduktion durch KCN  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  147.  
 Potential eines Metalls gegen die Lösung 25, 26, 88, Tabelle 335.  
 — Bedeutung für die Elektroanalyse 88.  
 — Einzel- 26, 34; Messung 34, 35, 70; vom Werte Null 37.  
 — Eigen-, der edlen und unedlen Metalle 26, 96.  
 Potentialdifferenz, Entstehung 26; Quelle des Stromes 26; Messung 35.  
 Potentialsprung 34, an der Kathode unabhängig von dem an der Anode 35.  
 Praseodym, Trennung von Alkalien u. alkal. Erden 213.  
 — Trennung von Fe 234.

**Q.**

Quantitative Fällung durch den Strom 94.  
 Quecksilber, Abscheidung aus salpetersaurer Lösung 142, schnell 143, aus KCN 143.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden, Mg 259.  
 — Trennung von Al 259.  
 — Trennung von Sb, As, Sn 259.  
 — Trennung von Pb 251.  
 — Trennung von Cd 247, 259.  
 — Trennung von Co, Ni, Fe 259.  
 — Trennung von Cu 226, schnell 227.  
 — Trennung von Mn, Se, Te 260.  
 — Trennung von Bi, Zn 261.  
 — Bestimmung im Zinnober 333.  
 — elektromotorisches Verhalten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  37; Einzelpotential 38.  
 Quecksilberkathode 46, 63, 69, 80, 84, 201, 208.

Quecksilber, Verhalten im Capillarelektrometer 41.  
 Quecksilberverbindungen, unlösliche 144. Verhalten bei der Elektrolyse 333.

**R.**

Reaktionswiderstände in cyanalischen Lösungen 100.  
 Rechnungen, elektrochemische 11, 12.  
 Reibungswiderstand 15.  
 Rhodium, Schnellfällung 162.  
 Rhotanium als Kathodenmaterial 63.  
 Rotierende Elektroden 53, 70.  
 Rührer für Schnellfällung 69, 70, 72, 92.  
 Rührung, magnetische 78.

**S.**

Sands Hilfelektrode 39, 41, 133 ff., 136; Elektroden 70, 71.  
 Salpetersäure, Bestimmung in Nitraten 217.  
 — Bedeutung für Metalltrennungen 45.  
 — Verhalten gegen den Strom 45, 115; in Gegenwart von Cu und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  45, 46.  
 — Umwandlung in  $\text{NH}_3$  45, 117, 122.  
 — Zusatz bei der Cu-Fällung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung 111.  
 — ihre Rolle bei der  $\text{PbO}_2$ -Fällung 120, 123.  
 Salzsäure, Verhalten gegen den Strom 44.  
 Schalenkathode 55—59, mattiert, poliert 58, 59, 120, 148.  
 Scheibenanode 56.  
 Schnellelektroanalyse 64—84, mit magnetischer Rührung 78.  
 — Einrichtung in Aachen 69—78; nach Fairle-Bone 78.  
 — Elektrodenformen 69.  
 Schraubenförmiger Rührer 72.  
 Schwankungen, periodische, in der Spannung bei Fällung von Sb 150.  
 Schwarzkupfer 230.  
 Schwefelsäure, Leitfähigkeit 20, 28, 161; Tabelle 337.  
 — Verhalten gegen den Strom 3, 28, 44.  
 Schwermetalle, Trennung von Al-

- kalien alkal. Erden mittels der Hg-Kathode 213.  
 Selen, Trennung von Pb 122, Cu 241, Hg 260, Ag 257.  
 Siebanode 57.  
 Silber, Abscheidung aus  $\text{HNO}_3$ -Lösung 139; aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung 140, schnell 140.  
 — Abscheidung aus KCN-Lösung — 141, schnell 141, allgemeines 90, 93.  
 — Trennung von Al 252, schnell 253.  
 — Trennung von Sb 253, 254, As 255.  
 — Trennung von Pb 255, schnell 256.  
 — Trennung von Cd 249, Cu 220, schnell 222.  
 — Trennung von Bi 257, schnell 257.  
 — Trennung von Pt, Se 257.  
 — Trennung von Zn 258, schnell 259.  
 — Abscheidungspotential in KCN-Lösung 99.  
 — als Elektrodenmaterial 61, 203 ff.  
 Spannung 22—43, Fällung mit konstanter 111, Trennungen durch verschiedene 85.  
 — Bedeutung für Elektroanalyse 23, 89, 107.  
 Spannungsabfall 34, 36.  
 Spannungsreihe der Metalle 86, Tabelle 335.  
 Spannungsunterschied 26.  
 Spezifischer Widerstand 19.  
 Spezifische Leitfähigkeit 20, Tabelle 337.  
 Stahl 325.  
 Stellt als Elektrodenmaterial 63.  
 Stickstoff, indirekte Bestimmung 216.  
 — Bestimmung in organ. Substanzen 219.  
 Strom, seine Rolle bei der Elektroanalyse 3, 4, Entstehung 26.  
 — Wirkung auf einfache und komplexe Elektrolyte 43, 44, 47  
 Stromausbeute 13.  
 Stromdichte 22, 52, normale  $\text{ND}_{100}$  114, in bewegten Elektrolyten 68.  
 — Bedeutung für die Fällung 130, 139, für die Form des Niederschlages 92.  
 Stromdichte - Potentialkurven 99, 290.  
 Stromlinien 79, 81, 90, 91.  
 Stromstärke 7, 8.  
 Strontium,  
 — Abscheidung als Amalgam 202.  
 — Trennung von Ba, Ca durch Spannungsabstufung 202.  
 — Trennung von Ca, Mg, Schwermetallen 213—214, Pb 251, Cu 232, Hg 259, U 216.  
 Strontiumbromid, Bestimmung von Sr und Br 213.  
 Sulfosalze, komplexe 49, 144, 153, 157.  
 Superoxyde 59, 84, 120, 130, 139.
- T.**
- Tantal als Elektrodenmaterial 61.  
 Tartrate, C-Abscheidung 48, 168.  
 Tellur, Abscheidung aus Tartrat-lösung 216, schnell 217.  
 — Trennung von Cu 242, Hg 260.  
 Thallium, Abscheidung als Metall, als Oxyd 197.  
 Thermo säule 139, 205.  
 Thorium, Trennung von Alkalien und alkal. Erden 213, Fe 284.  
 Tiegelkathode, rotierende 69.  
 Titan, Trennung von Alkalien und alkal. Erden 213, Fe 284.  
 Titration von Alkalien und alkal. Erden nach der Abscheidung als Amalgam 212.  
 Tourenzahl und Fällungsdauer, H-Abscheidung 66.  
 Trennungen, allgemeines 32, 84—86, in einfachen und komplexen Elektrolyten 84 ff., 222, 243.  
 Tropfelektrode 37.
- U.**
- Überspannung  
 — des H an verschiedenen Metallen 87, 94, 97, 125, 132, 154, 174, Tabelle 336.  
 — des O an der Anode 112.  
 Uran,  
 — Abscheidung als Oxyd 194, schnell 195.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, 215, 216, Al, Ni 294, Pb 251, Fe 280, Fe, Cr 282, Co 286, Cu 242, schnell 242, Mo 272.

## V.

- Vanadin 166.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, Fe 284, Mo 270.  
 Verkupfern, Versilbern von Pt-Kathoden 109, 125, 152, 159, 172, 177, 179, 210.  
 Volt 8, Voltmeter 32, 33.

## W.

- Wanderung der Ionen 5, 13, Geschwindigkeit 15; Tabelle 335.  
 Wärme, Einfluß auf die Trennung in einfachen und komplexen Elektrolyten 98.  
 Wasser, primäre und sekundäre Zersetzung 44.  
 Wasserstoffabscheidung  
 — bei der Elektroanalyse 3, 46.  
 — Bedeutung für die Metallfällung 23, 35, 52, 85, 87, 93, 133.  
 — erleichtert durch Vermehrung der H-Konzentration 124, 287.  
 Wasserstoff, Überspannung s. diese.  
 Wasserstoffelektrode 273.  
 Weichblei 321.  
 Weißmetall 314, 316.  
 Wellblechanode 69.  
 Werkblei 324.  
 Wertigkeit der Elemente, Einfluß auf die Abscheidung 10, 72, 149, 166, 230, 253.  
 Westons Normalelement 36.  
 Wheatstonesche Brücke 18.  
 Widerstand 7, 16; Einheit 8; Messung 17; spezifischer 19; Ohmscher in Elektrolyten, Messung 18, 31.  
 Winklers Netzelektroden 59, 129, (Amalgamieren ders.) 140, 172.  
 Wismut,  
 — Abscheidung aus  $\text{HNO}_3$ -Lösung 130.  
 — Abscheidung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung 301.  
 — Abscheidung aus Tartratlösung unter Kontrolle des Kathodenpotentials 131 ff.  
 — Trennung von Sb 267, Pb 122, Cd 245, Cu 233, Hg 261, Ag 257, schnell 257, Zn 296.  
 — Verhalten bei Gegenwart von Bleisulfat 233, 300.

## Wolfram,

- Trennung von Cu 241, Sn 268, Mo 271.  
 — als Elektrodenmaterial 62.

## Z.

- Zersetzungsspannung, Zersetzungswerte 30—32, 85, 86, Tabell 336.  
 Zink,  
 — Abscheidung aus alkal. Lösung 171, schnell 173.  
 — Abscheidung aus ammoniakal. Lösung 289, schnell 173.  
 — Abscheidung aus alkal. Tartratlösung 293.  
 — Abscheidung aus saurer Lösung (allgemeines) 87, 174.  
 — Abscheidung aus essigsaurer Lösung 174, schnell 175.  
 — Abscheidung aus oxals., weins., ameisens. Lösung 178.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, Cu 243, schnell 243; schnell mittels magnetischer Rührung 82, 84; Fe 275, Co 285, Mn 294, Al 295, As 295, Bi 296, Pb 251, 296, Cd 86, 249, Ag 258, schnell 259, Ni 289, 293, schnell 292.  
 — Abscheidungspotential in cyanikal. Lösung 100.  
 — Handelszink 317.  
 Zinkblende 319.  
 Zinkerze, Zinkstaub 319.  
 Zinn, Abscheidung aus Oxalatlösung 151.  
 — Abscheidung aus Ammoniumsulfid 153, schnell 154, schnell mittels magnetischer Rührung 83.  
 — Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, Sb 261, 263, schnell 264, Sb, As 266, Cu 235, 243, Hg 259.  
 — Bestimmung des Atomgewichts durch Elektrolyse 152.  
 — Handelszinn 330.  
 Zinn-Pb-Sb-Cu-Legierungen 314.  
 Zinnfolie 314.  
 Zinnober 333.  
 Zirkonium, Trennung von Alkalien, alkal. Erden 213, Pb 251, Fe 284.

Tafel I.

