

Quantitative Analyse

durch

# Elektrolyse

von

Alexander Classen

---

Dritte Auflage



Quantitative chemische Analyse  
durch  
**Elektrolyse.**

---

Nach eigenen Methoden

VON

**Dr. Alexander Classen,**

Professor der Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen  
und Vorstand des anorganischen Laboratoriums.

~~~~~  
Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.  
~~~~~

*Mit 43 Holzschnitten und einer lithographirten Tafel.*



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH  
1892.

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>.

ISBN 978-3-662-35531-2

ISBN 978-3-662-36359-1 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-36359-1

Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1892

## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Seit dem Erscheinen der ersten Ausgabe dieses Buches habe ich mich unausgesetzt mit experimentellen Arbeiten beschäftigt, welche die weitere Ausbildung der quantitativen Analyse durch Elektrolyse als eine selbständige bezweckten. Diese neue Art der Analyse dürfte nunmehr in ihren wesentlichen Theilen als abgeschlossen gelten.

Der Hauptvorzug der quantitativen Elektrolyse besteht, neben grösster Einfachheit, unzweifelhaft darin, dass der elektrische Strom die Arbeit des Analytikers übernimmt, so dass letzterer freie Zeit gewinnt, um andere Arbeiten ausführen zu können.

Bei richtiger Befolgung der Methoden erzielen, wie mich jahrelange Erfahrungen überzeugt haben, selbst wenig geübte Analytiker Resultate, welche gewandte Chemiker nach den bisherigen Verfahren der Gewichtsanalyse zu erreichen schwer im Stande sein dürften.

Da man nunmehr auch mit Leichtigkeit eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Bestimmungen in kürzester

Frist gleichzeitig ausführen kann, was bisher nach keinem Verfahren möglich war, so darf ich die Hoffnung hegen, dass die Analyse auf elektrolytischem Wege sich in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien immer mehr einbürgern wird.

Aachen, im September 1885.

**A. Classen.**

## Vorwort zur dritten Auflage.

---

In der vorliegenden Ausgabe sind eine grössere Anzahl von neuen Methoden und Verbesserungen aufgenommen worden.

Im Vorwort zur zweiten Auflage sprach ich die Hoffnung aus, dass die Analyse durch Elektrolyse sich sowohl in wissenschaftlichen als in technischen Laboratorien immer mehr einbürgern werde. Die Methoden der Elektrolyse werden heute in den meisten Unterrichtslaboratorien der Hochschulen des In- und Auslandes (das Buch ist in's Französische von Professor Blas und in's Englische von Professor Herrick übersetzt worden) als specielle Methoden der quantitativen Analyse, wie die Gas- und Spektralanalyse, gelehrt und zu wissenschaftlichen Untersuchungen, sowie zur Darstellung absolut reiner Metalle und zu Atomgewichtsbestimmungen angewendet.

Mit Genugthuung erfüllt es mich, dass die Einführung der elektrolytischen Analyse in die Laboratorien der Grossindustrie grosse Fortschritte gemacht hat; in einzelnen derselben werden bis zu dreitausend Analysen im Jahre ausgeführt. In den bezüglichen Mittheilungen der Hütten-gesellschaften u. s. w. (Bochumer Verein für Bergbau und

Gussstahlfabrikation, Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen, Rheinisch-Nassauische Gesellschaft, Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt, Norddeutsche Affinerie, Bleiweissfabrik von Leyendecker etc.) wird durchweg hervorgehoben, dass die elektrolytischen Methoden bedeutende Vorzüge gegenüber den bisher gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden bieten und dass dieselben in gewissen Fällen gar nicht zu umgehen sind. Als besonderer Vorzug der Methoden wird Genauigkeit und rasche Ausführbarkeit bezeichnet. Diese beiden Faktoren haben es ermöglicht, die Elektrolyse zu einer wichtigen, sicheren Kontrolle gewisser Hüttenbetriebe und, wie an anderer Stelle dieses Buches des näheren ausgeführt ist, zum Ankauf von Erzen auf den Märkten des Auslandes zu verwerthen, was bei Anwendung der bisherigen gewichtsanalytischen Methoden nicht immer möglich war.

Aachen, im Juli 1892.

**A. Classen.**

# Inhalt.

## Einleitung.

	Seite
Galvanische Batterien . . . . .	7
Element von Leclanché . . . . .	8
Element von Meidinger . . . . .	9
Element von Daniell . . . . .	10
Element von Grove . . . . .	12
Element von Bunsen . . . . .	13
Thermoelektrische Säulen . . . . .	14
Thermosäule von Clamond . . . . .	14
Thermosäule von Noë . . . . .	17
Elektrische Maschinen . . . . .	19
Laboratoriums-Einrichtung für elektrolytische Zwecke . . . . .	22
Ueber die Anwendbarkeit von Akkumulatoren und über die Vorzüge derselben gegenüber Maschinenstrom und galvanischen Elementen . . . . .	32
Apparate zur Reduktion von Stromstärken, Widerstände . . . . .	40
Die Messung der Stromstärke . . . . .	47
Die Ausführung der Analyse . . . . .	55

## Erste Abtheilung.

### Gewichtsbestimmung der Metalle.

Bestimmung von Eisen . . . . .	66
„ „ Kobalt . . . . .	69
„ „ Nickel . . . . .	70
„ „ Zink . . . . .	71
„ „ Mangan . . . . .	75
„ „ Aluminium, Chrom, Uran, Beryllium . . . . .	77
„ „ Kupfer . . . . .	78
„ „ Wismuth . . . . .	81

	Seite
Bestimmung von Kadmium . . . . .	84
„ „ Blei . . . . .	87
„ „ Thallium . . . . .	90
„ „ Silber . . . . .	92
„ „ Quecksilber . . . . .	94
„ „ Platin . . . . .	96
„ „ Palladium . . . . .	98
„ „ Gold . . . . .	98
„ „ Antimon . . . . .	98
„ „ Zinn . . . . .	102
„ „ Arsen . . . . .	105
„ „ Kalium, Ammoniak (Stickstoff) . . . . .	106
„ der Salpetersäure in Nitraten . . . . .	106

#### Trennung der Metalle.

Eisen und Kobalt . . . . .	108
Eisen und Nickel . . . . .	108
Eisen von Kobalt und Nickel . . . . .	109
Eisen und Zink . . . . .	109
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Aluminium . . . . .	110
Eisen von Mangan . . . . .	112
Nickel von Mangan . . . . .	115
Kobalt, Zink von Mangan . . . . .	115
Nickel, Kupfer, Kadmium, Zink und Quecksilber von Mangan . . . . .	116
Mangan von Kupfer, Kadmium, Quecksilber . . . . .	116
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan und Aluminium . . . . .	117
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom . . . . .	117
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Aluminium . . . . .	118
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom und Aluminium . . . . .	118
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran . . . . .	118
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Uran . . . . .	119
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Aluminium, Magnesium, Uran . . . . .	119
Mangan von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Alkalien . . . . .	120
Eisen von Beryllium . . . . .	120
Eisen von Beryllium und Aluminium . . . . .	121
Eisen von Zirkon . . . . .	121
Eisen von Vanadin . . . . .	121
Eisen von Mangan und Phosphorsäure . . . . .	121
Eisen von Mangan, Aluminium und Phosphorsäure . . . . .	122
Eisen von Mangan und Schwefelsäure . . . . .	123

	Seite
Kupfer von Wismuth . . . . .	123
Kupfer von Kadmium . . . . .	124
Kupfer von Blei . . . . .	124
Kupfer von Silber . . . . .	124
Kupfer von Antimon und Arsen . . . . .	125
Kupfer von Zinn . . . . .	127
Kupfer von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Phosphorsäure . . . . .	127
Kupfer von Baryum, Strontium, Kalcium, Kalium, Natrium und Lithium . . . . .	128
Blei von Kadmium . . . . .	128
Blei von Wismuth . . . . .	128
Blei von Silber . . . . .	129
Blei von Quecksilber . . . . .	129
Blei von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Chrom und Aluminium . . . . .	129
Kadmium von Zink . . . . .	129
Kadmium von Nickel und Kobalt . . . . .	131
Kadmium und Wismuth von Mangan, Chrom und Aluminium . . . . .	131
Quecksilber von Silber . . . . .	131
Quecksilber von Kupfer . . . . .	131
Quecksilber von Arsen und Palladium . . . . .	132
Quecksilber von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom und Aluminium . . . . .	132
Antimon von Zinn . . . . .	132
Antimon von Arsen . . . . .	135
Antimon, Arsen und Zinn . . . . .	136
Zinn von Phosphorsäure . . . . .	138
Platin von Iridium . . . . .	139
Gold von anderen Metallen . . . . .	139
Kalium von Natrium . . . . .	140
Natrium und Ammoniak . . . . .	140

Zweite Abtheilung.

Legirung von Kupfer und Zink (Blei, Eisen) . . . . .	141
„ „ Kupfer und Silber (Silbermünzen) . . . . .	142
„ „ Zinn und Blei (Schnellloth) . . . . .	143
„ „ Blei und Wismuth . . . . .	143
„ „ Blei und Zink . . . . .	143
„ „ Wismuth und Kupfer . . . . .	144
„ „ Kupfer und Zinn . . . . .	144

	Seite
Legirung von Kupfer, Zinn, Zink und Phosphor (Phosphorbronze)	145
„ „ Kupfer, Zinn, Zink, Mangan und Phosphor (Phosphormanganbronze)	145
„ „ Nickel und Kupfer (Nickelmünzen)	145
„ „ Kupfer, Zink und Nickel (Neusilber)	146
„ „ Zinn, Blei, Wismuth und Kadmium (Wood'sches Metall)	146
„ „ Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber	147
„ „ Blei und Antimon (Hartblei, Buchdruckerlettern)	148
„ „ Antimon und Zinn	148
„ „ Antimon und Arsen	148
„ „ Antimon, Zinn und Arsen	149
Spatheisenstein	149
Rotheisenstein	150
Brauneisenstein	152
Thoneisenstein	152
Raseneisenstein	152
Chrom Eisenstein	153
Psilomelan	154
Zinkblende	157
Galmei und Kieselzinkerz	159
Ultramarin	159
Eisenfrischschlacke	160
Kupfer und Bleischlacken	161
Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken, Bessemerschlacken	163
Zirkon	163
Arsenkies	163
Kupferkies	164
Nickelstein (Kupferstein)	165
Kupfer- oder Bleispeisen	167
Rothgültigerz	168
Fahlerze	168
Ofensauen	168
Antimonglanz (Grauspiessglanz)	169
Antimonnickelglanz	169
Bournonit und Antimonkupferglanz	171
Zinkenit	172
Kobaltkies	172
Kobaltglanz	173
Kobaltarsenkies	174

	Seite
Weissbleierz . . . . .	174
Bleiglanz . . . . .	174
Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz) . . . . .	175
Bleistein . . . . .	176
Zinnober . . . . .	176
Wismuthglanz . . . . .	177
Uranpecherz . . . . .	178
Weichblei (Werkblei) . . . . .	179
Hartblei . . . . .	182
Antimon . . . . .	183
Rohzink . . . . .	183
Schwarzkupfer . . . . .	185
Gaarkupfer . . . . .	187
Zinn . . . . .	188
Wismuth . . . . .	189
Silber . . . . .	189
Würfelnickel . . . . .	190
Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan . . . . .	191

**Dritte Abtheilung.**

<b>Tabellen zur Berechnung der Analysen . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>Die Reagentien . . . . .</b>	<b>201</b>
Kaliumoxalat . . . . .	201
Ammoniumoxalat . . . . .	201
Oxalsäure . . . . .	202
Ammoniumsulfat . . . . .	202
Schwefelnatrium . . . . .	202
Alkohol . . . . .	203
<b>Analytische Belege . . . . .</b>	<b>204</b>



## Erste Abtheilung.

# Allgemeiner Theil.

---

### Einleitung\*).

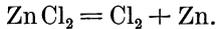
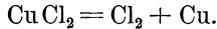
Schaltet man in den Schliessungsbogen eines galvanischen Stromes mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein, so wird dasselbe in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt; in ähnlicher Weise verhält sich eine ganze Anzahl von zusammengesetzten Substanzen. Man bezeichnet den Vorgang der galvanischen Zersetzung mit dem Namen Elektrolyse und die durch den Strom zersetzbaren Körper mit Elektrolyte. Durch die galvanische Zersetzung wird der Elektrolyt in zwei Gruppen gespalten, die auf der positiven Elektrode, Anode (mit dem + Pol des Stromerregers verbunden) sich ausscheidende, den elektro-negativen Bestandtheil bildende, nennt man das Anion, die auf der negativen Elektrode, Kathode (mit dem — Pol des Stromerregers verbunden) sich ausscheidende, den elektro-positiven Bestandtheil bildende, nennt man das Kation.

An der positiven Elektrode scheiden sich also die Metalloide bezw. elektronegativen Säuregruppen aus, während an der negativen Elektrode die Metalle ausgeschieden werden.

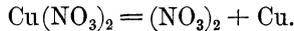
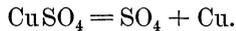
---

\*) Die Grundbegriffe der Elektrolyse muss ich als bekannt voraussetzen.

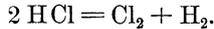
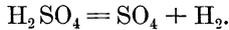
Leitet man z. B. durch die Lösung eines Haloidsalzes einen galvanischen Strom, so scheidet sich das Halogen an der Anode, das Metall an der Kathode aus.



Die Sauerstoffsalze verhalten sich ähnlich.

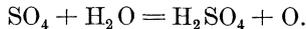


Ebenso werden auch mehrere Säuren zerlegt\*).



Die durch Elektrolyse zersetzten Körper erleiden indess in den meisten Fällen chemische Einwirkungen oder Einwirkungen der Elektroden; es vollziehen sich in der Zelle verschiedene sekundäre Reaktionen.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat zwischen Platinelektroden besteht der secundäre Process darin, dass die ausgeschiedene Säuregruppe  $\text{SO}_4$ , welche für sich nicht existiren kann, mit Wasser sich umsetzt:

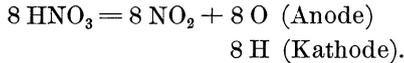


Man beobachtet also am positiven Pol Auftreten von Sauerstoffgas. Bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure zersetzt das an der Anode frei werdende Chlor sich mit Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure, Chlor-säure, Ueberchlorsäure u. s. w. Aehnliche sekundäre Erscheinungen beobachtet man auch bei der Elektrolyse von Chloriden. Unterwirft man z. B. eine Lösung von Chlorammonium der Elektrolyse, so wirkt u. A. das frei werdende Chlor auf noch unzersetztes Salz, unter Bildung von Stickstoff bezw. Chlorstickstoff ein. Haloidsalze der alkalischen Erden verhalten sich ähnlich.

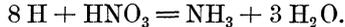
---

\*) Einzelne Säuren sind durch den Strom nicht zersetzbar, z. B. Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure u. a. m.

Salpetersäure liefert bei der Elektrolyse:



Der frei werdende Wasserstoff wirkt nun seinerseits sekundär auf Salpetersäure ein:

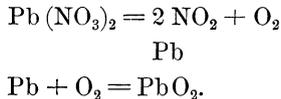


Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder eines Sulfats ist diese Umsetzung eine vollständige, es bildet sich als Endprodukt Ammoniumsulfat.

Die Zersetzung von Salpetersäure hat für die chemische Analyse praktische Bedeutung. Es wird nämlich aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung, welche Kupfer und Zink enthält, nur das erstere Metall reducirt, so dass dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle benutzt werden kann. Lässt man nun den Strom noch längere Zeit nach der Reduktion des Kupfers einwirken, so wird nach und nach alle Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und dementsprechend auch Zink aus der Lösung ausgeschieden.

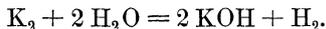
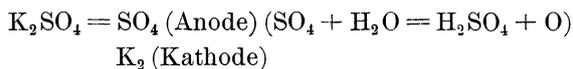
Bei der Elektrolyse einer Lösung von Bleinitrat vollzieht sich ein sekundärer Process in der Art, dass der an der Anode ozonisirte Sauerstoff (oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) auf das Bleisalz unter Bildung von Bleisuperoxyd einwirkt.

Bei genügender Menge von freier Salpetersäure in der Lösung scheidet sich alles Blei als Superoxyd an der positiven Elektrode aus.



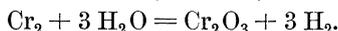
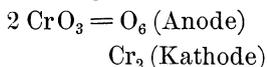
Bei der Elektrolyse von Mangan-, Wismuthsalzen u. s. w. treten ähnliche Zersetzungen ein.

Elektrolysirt man Salze mit Metallen, welche Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, so die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, so treten auch an der negativen Elektrode sekundäre Reaktionen auf:



Die Zersetzungsprodukte sind demnach Schwefelsäure und Sauerstoff einerseits, Kaliumhydroxyd und Wasserstoff andererseits.

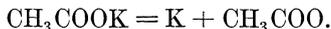
Eine ähnliche Reaktion tritt bei der Elektrolyse von Chromsäure auf, bei Gegenwart einer freien Säure:



Die an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Metalle können durch Einwirkung auf die Lösung auch sekundäre Produkte erzeugen. So setzt sich z. B. bei der Elektrolyse von Kupferchlorid das ausgeschiedene Kupfer mit demselben zu Kupferchlorür um; Kupferacetat liefert an der Kathode ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd (oder Oxydul).

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

Die Elektrolyse von Kaliumacetat müsste als Endprodukte Kalium (Kaliumhydroxyd) und Essigsäure liefern:



Statt dessen spaltet sich die Essigsäure entweder in Kohlensäure und Methyl bzw. Dimethyl, oder es wird noch durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Dimethyl, Aethylen gebildet.

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

Bernsteinsaures Natrium liefert u. A. Aethylen und

Kohlensäure; milchsaures Kalium zerfällt in Kohlensäure und Aldehyd.

Enthält eine Flüssigkeit mehrere Metalle gelöst, so können sekundäre Reaktionen dadurch hervorgerufen werden, dass das eine, an der negativen Elektrode ausgeschiedene Metall, welches stärker elektropositiv ist als das andere, in Lösung befindliche, auf letzteres einwirkt und eine äquivalente Menge desselben ausscheidet. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Kupfer mit Zinksulfat z. B. scheiden sich an der negativen Elektrode Kupfer und Zink aus. Durch Einwirkung des letzteren entsteht:



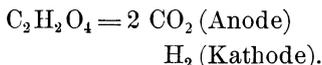
Die durch den galvanischen Strom ausgeschiedenen Elemente verbinden sich zuweilen wiederum unter sich und üben eine elektromotorische Kraft entgegenwirkend derjenigen aus, welche der primäre Strom erzeugt. Die in gedachter Art erzeugte elektromotorische Kraft bezeichnet man mit dem Namen der Polarisation der Elektroden.

Derartige Gegenströme können auch durch Vereinigung der an der Anode und Kathode auftretenden Gase entstehen. Dieser Gegenstrom kann bewirken, dass das auf der negativen Elektrode ausgeschiedene Metall sich wiederum auflöst. So kann es bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung unter Umständen vorkommen, dass die freiwerdende Schwefelsäure wiederum auf das Kupfer unter erneuter Bildung von Sulfat lösend einwirkt.

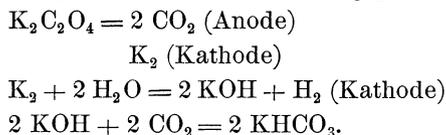
Für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse eignen sich, wie aus Vorstehendem hervorgeht, überhaupt nur solche Lösungen, welche ganz glatt ohne Bildung störender Zwischenprodukte durch den Strom zer setzt werden. Der Natur der Sache nach sind Lösungen, welche eine freie Mineralsäure enthalten, der leichten Zersetzbarkeit wegen zur Elektrolyse sehr geeignet. Bei Gegenwart einer freien Säure scheiden sich indess nur

einige wenige Metalle (z. B. Kupfer, Quecksilber, Platin) quantitativ aus, so dass solche Lösungen nur wenig Anwendung finden können.

Von allen anderen Verbindungen dürften die oxalsauren Doppelsalze die geeignetesten für die quantitative Analyse sein\*). Die Oxalsäure zerfällt durch den Strom:



Unterwirft man oxalsaures Kalium der Elektrolyse, so sind die hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte:



Bei Anwendung von Ammoniumoxalat sind die Zersetzungsprodukte Wasserstoff und Ammoniumhydrokarbonat. Letzteres zerfällt partiell wiederum in Ammoniak und Kohlensäure.

Bei der Elektrolyse von oxalsauren Doppelverbindungen, so beispielsweise des Zinkammoniumoxalats tritt Zersetzung in der Art ein, dass das Zinkoxalat in Zink und Kohlensäure, das Ammoniumoxalat in Ammonium und Kohlensäure zerfällt. Die am positiven Pole auftretende Kohlensäure vereinigt sich mit dem Ammonium zu Hydrokarbonat, wie oben erläutert.

Bei der Zersetzung oxalsaurer Verbindungen treten weder störende, sekundäre Prozesse, noch der Elektrolyse entgegenwirkende Ströme auf. Sämmtliche oxalsaure Verbindungen werden durch den Strom mehr oder weniger leicht zersetzt und werden die reducirten Metalle durch die sich bildenden Zersetzungsprodukte nicht angegriffen, selbst

---

\*) Siehe Classen: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Band XIV 1622, XIV 2771, XVII 2467, XVIII 1104, XVIII 1687, XIX 323, XX 504, XXI 2900.

dann nicht, wenn während der Zersetzung der Strom schwächer wird. Nach beendeter Reduktion kann man ohne Weiteres die zersetzte Flüssigkeit abgiessen und das Gewicht des ausgeschiedenen Metalls bestimmen. (Siehe weiter unten.)

### Galvanische Batterien.

Je nach der Natur des in einer Lösung befindlichen Metalls sind die zur Reduktion desselben erforderlichen Stromintensitäten wesentlich verschieden. Kupfer, Kadmium, Wismuth und Platin werden beispielsweise durch ganz schwache Ströme aus ihren Lösungen ausgeschieden, während Eisen, Nickel, Kobalt, Zink u. a. m. stärkere Ströme erfordern\*).

Zur Erzeugung der ersteren benutzt man vielfach Elemente von Meidinger, Daniell oder Leclanché; für stärkere Ströme solche von Bunsen und Grove.

Die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist eine sehr verschiedene, so beträgt z. B. die eines Daniell'schen Elementes 1,079, die eines Leclanché'schen Elementes 1,48, eines Bunsen'schen Elementes 1,80, eines Grove'schen Elementes 1,81 Volt.

### Element von Leclanché.

Dasselbe bildet ein Element mit einer Flüssigkeit: Chlorammoniumlösung, welche den negativen Pol, Zink, umgiebt. Das Element wird vielfach in der nebenstehenden Form, Fig. 1, angewendet. In dem viereckigen Glase mit runder Ausbiegung steht ein poröser Thoncyliner, aus welchem ein Kohlenstab *K* herausragt, der mit grob gepulvertem Braunstein oder einem Gemenge desselben mit grob gepulverter Retortenkohle umgeben ist. Im äusseren Glase steht ein amalgamirter Zinkstab *Z*.

---

\*) Siehe a. a. O.

Fig. 1.

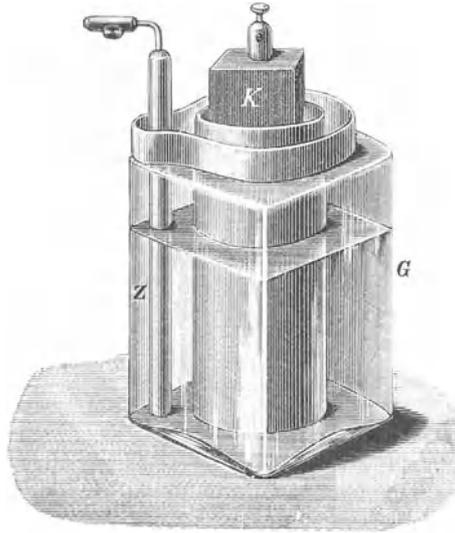
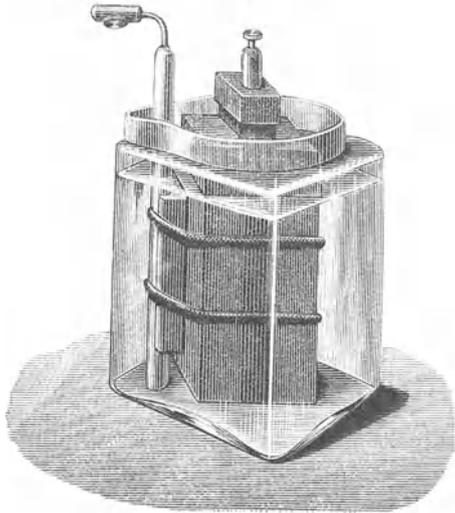


Fig. 2.

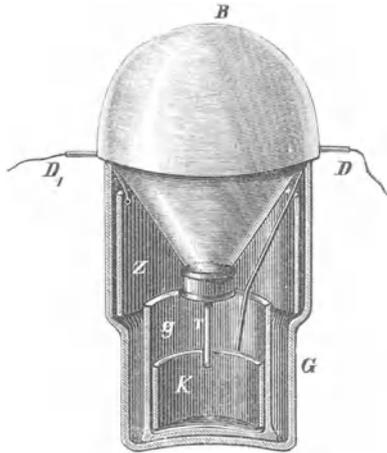


Kohlen- und Zinkstab, beide mit Klemmschrauben versehen, sind von einer concentrirten Lösung von Salmiak umgeben. Statt des Braunsteinpulvers wendet Leclanché auch gepresste Cylinder, bestehend aus 40 Theilen Braunstein, 55 Theilen Gaskohle und 5 Theilen Schellack an, welche, um die Leitungsfähigkeit zu erhöhen, noch einen Zusatz von einigen Procenten Kaliumsulfat erhalten. Fig. 2 zeigt die Anordnung des Elementes.

### Element von Meidinger.

Im Gegensatz zum Leclanché'schen Elemente enthält das Meidinger'sche zwei Flüssigkeiten: Magnesium- und

Fig. 3.



Kupfersulfatlösung. Das Element ist folgendermaassen konstruirt. In dem Glasgefässe *G*, Fig. 3, steht auf dem Boden ein kleineres Glas *g* und in diesem ein Kupfercylinder *K*, an welchem ein isolirter Kupferdraht *D* befestigt ist.

Ein zweiter, aus Zink gefertigter Cylinder *Z*, an welchem ebenfalls ein nach oben herausragender Draht *D*<sub>1</sub> be-

festigt ist, ist im oberen Theile des Glases  $G$  eingesetzt. Der mit Kupfervitriolkrystallen gefüllte Glasballon  $B$  schliesst das Element. Man füllt das Element zu etwa  $\frac{3}{4}$  des Raumes mit einer Lösung von 1 Theil krystallisirtem Magnesiumsulfat in 7 Theilen Wasser und den Kupfervitriol enthaltenden Ballon mit Wasser. Letzterer wird mit einem Pfropfen, in welchen ein Glasrohr  $r$  eingesetzt ist, geschlossen und, wie die Abbildung zeigt, in das Element eingesetzt.

Die von mir angewendeten Elemente haben folgende Dimensionen:

Glas . . . . .	21,5	cm	hoch,	15	cm	Durchmesser.
Ballon . . . . .	21	-	-	-	-	
Zinkcylinder . .	10	-	-	12	-	-
Kupfercylinder .	6,5	-	-	6	-	-

Ueber die Stromstärke von einer aus Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie geben folgende Messungen Aufschluss:

						Knallgas per Minute.
2 Meidinger'sche Elemente lieferten am Voltameter	0,3	ccm				
4	-	-	-	-	-	0,4 -
6	-	-	-	-	-	0,7 -

6 frisch gefüllte Meidinger'sche Elemente gaben nach 2 Tagen 1,5, nach 8 Tagen 1,9, nach 14 Tagen 2,6, nach 3 Wochen 3,1 ccm Knallgas. Nach dieser Zeit blieb die Batterie konstant.

### Element von Daniell.

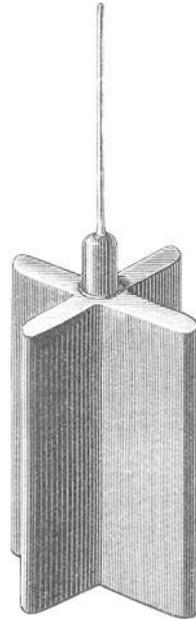
In einen Glascylinder, Fig. 4, ist ein poröser Thoncylinder  $T$  und in diesen ein gegossener Zinkcylinder (negativer Pol), Fig. 5, eingesetzt. Der Thoncylinder ist von einem aus Kupferblech gefertigten Cylinder  $K$  (positiver Pol) umgeben.

Der amalgamirte Zinkcylinder\*) steht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), der Kupfercylinder in Kupfervitriollösung; die Schwefelsäure kann auch durch Zinkvitriollösung ersetzt werden.

Fig. 4.



Fig. 5.



Ich habe Daniell'sche Elemente von folgenden Dimensionen in Gebrauch:

Glas . . . . .	20	cm hoch,	10,4	cm Durchmesser.
Thonzelle . . . . .	20,4	- -	7	- -
Kupfercylinder.	17	- -	8,5	- -
Zinkcylinder . . . . .	19	- -	6	- -

\*) Die Amalgamirung des Zinks vollzieht sich leicht, wenn man den Cylind in Quecksilber eintaucht, nachdem man vorher auf letzteres eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure aufgegossen hat. Den amalgamirten Cylind stellt man in ein Gefäß mit Wasser, damit das überflüssige Quecksilber abtropft und die Salzsäure entfernt wird.

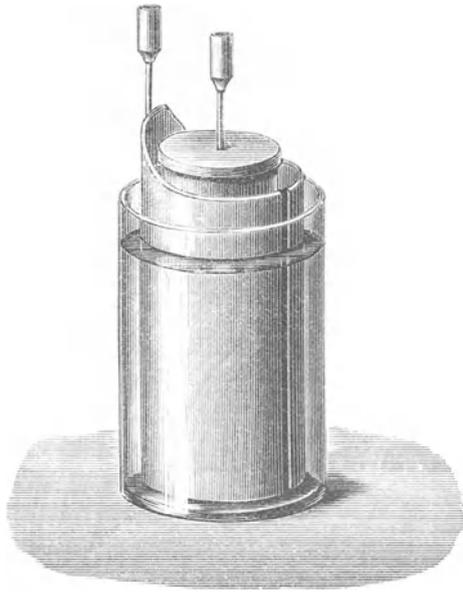
**Element von Grove.**

Als positiver Pol dient ein Platinblech von der in Fig. 6 abgebildeten Form, welches in einen mit Salpetersäure gefüllten Thonzylinder eingesenkt wird, als negativer Pol ein, in einem mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) gefüllten Glasgefäße stehender, amalgamirter Zinkcylinder. Fig. 7 zeigt die Anordnung des Elementes.

Fig. 6.



Fig. 7.



Die von mir benutzten Elemente haben die nachfolgenden Dimensionen:

Glas . . . .	13,5	cm	hoch,	10	cm	Durchmesser.
Thonzelle . .	13	-	-	5,2	-	-
Zinkcylinder.	14	-	-	8,5	-	-
Platinblech .	11	-	-			

**Element von Bunsen.**

Beim Bunsen'schen Element ist das Platin durch ein aus Retortenkohle hergestelltes Kohlenprisma, Fig. 8, ersetzt, welches in einem mit Salpetersäure gefüllten Thoncyliner steht. Als negative Elektrode dient, wie beim Grove'schen Element, ein amalgamirter Zinkcyliner, welcher in ein mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) gefülltes Glasgefäß eingesetzt wird. Um die Verbindung des Kohlenprismas mit

Fig. 8.

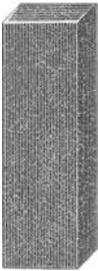


Fig. 9.

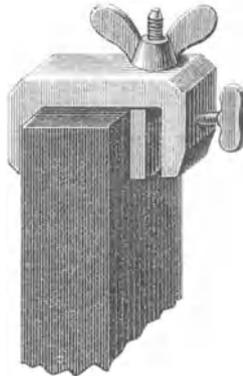


Fig. 10.



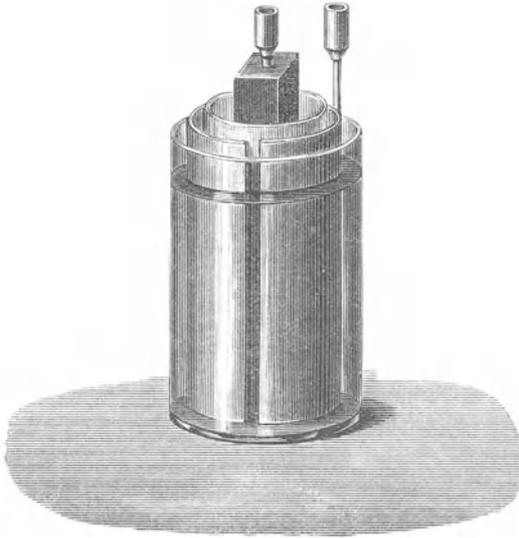
einer Metallfassung zu bewirken, benutzt man vielfach die in Fig. 9 abgebildete Klemmschraube. Die Anwendung einer solchen Verbindung hat indess den Nachtheil, dass durch Einwirkung der Zersetzungsprodukte der Salpetersäure die Schraube bald oxydirt und hierdurch der Kontakt unterbrochen wird. Zweckmässiger ist es daher, in die Kohle eine Metallhülse, Fig. 10, einzulassen, deren Stift mit einem Platinblech dicht umgeben ist.

Fig. 11 stellt das Bunsen'sche Element in der am meisten verbreiteten Form dar.

Ich verwende Elemente von folgenden Dimensionen:

Glas . . .	20	cm hoch,	11,5	cm Durchmesser,
Thonzelle .	19,5	-	-	9 - -
Zinkeylinder	20	-	-	9 - -
Kohle	21	-	-	5 - breit, 2,4 cm dick.

Fig. 11.



### Thermoelektrische Säulen.

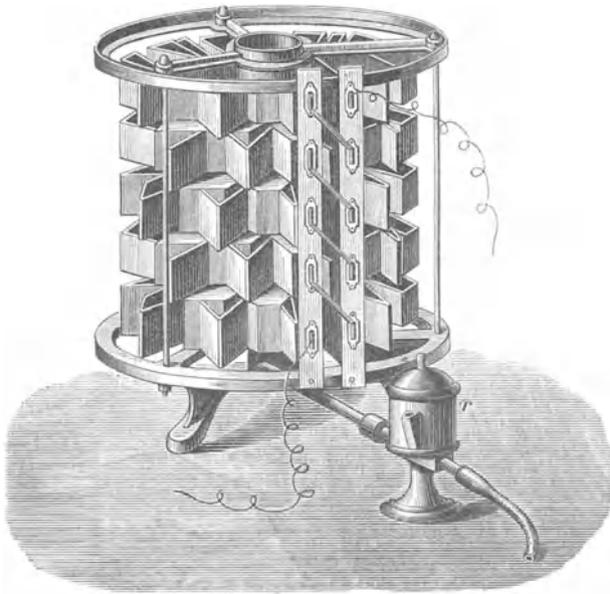
Von diesen Apparaten haben die von Clamond, Noë und Gülcher konstruirten Anwendung gefunden.

Die Clamond'sche Säule (Fig. 12 und 13 zeigen Totalansichten derselben) ist aus einer grossen Anzahl von Stäben aus einer Legirung von Antimon und Zink bestehend, und verzinnnten Eisenblechstreifen, welche die Elemente bilden, zusammengesetzt; die Eisenbleche liegen auf den oberen Flächen der Stäbe auf (Fig. 13a zeigt die Grundansicht der Stäbe mit Armaturen), so dass hierdurch gleichzeitig eine

Verbindung des einen Elementes mit dem anderen Element hergestellt wird. Sowohl die einzelnen Elemente als die übereinander gelagerten, aus Elementen zusammengesetzten Kränze sind durch eine Schicht von Asbest getrennt.

Die Pole eines jeden Elementenkränzes endigen in Klemmschrauben. Der Strom wird erzeugt durch Erwärmen

Fig. 12.



mit Leuchtgas, welches aus einem im Innern der Säule befindlichen, mit einer Anzahl von Löchern versehenen Thon- oder Porzellancyliner (Fig. 14,  $\frac{1}{3}$  nat. Grösse) heraus brennt. Dieser Röhrenbrenner ist mit einer Mischung von Asbestpulver und Kaliwasserglas im Innern des Cylinders eingekittet und kann bei etwaigem Zerspringen durch einen anderen ersetzt werden. Um den Zufluss des Gases konstant zu halten und zu starke Erhitzung der Elemente zu verhüten,

passirt das Gas zuerst einen kleinen mit Wasser gefüllten Regulator *r* (Fig. 12), dessen Ventil bei steigendem Gasdruck

Fig. 13.

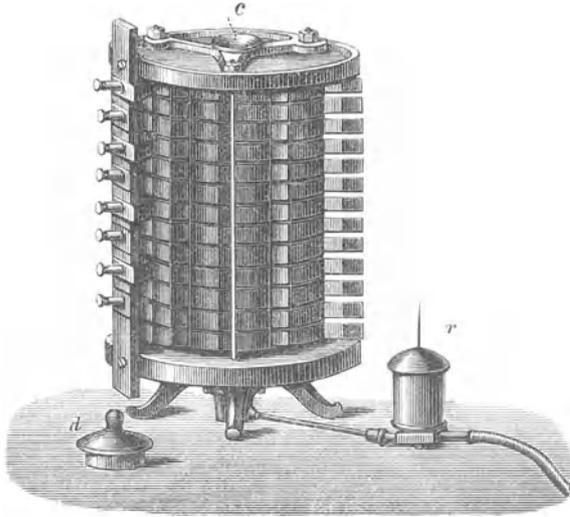
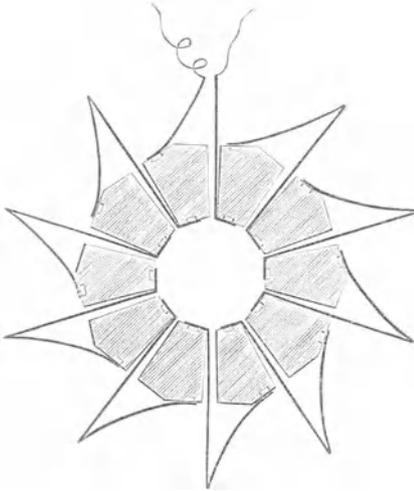


Fig. 13 a.



die Zufussöffnung theilweise schliesst und bei niedrigerem Druck mehr öffnet. Bei längerem Gebrauche der Säule muss das verdunstende Wasser in dem Regulator ersetzt werden. Nach etwa einstündigem Brennen des Gases besitzt die Säule die volle Stromstärke; dieselbe liefert alsdann etwa 400 bis 450 ccm Knallgas pro Stunde.

Nach Anwendung der Säule ist eine zu rasche Abkühlung des Röhrenbrenners zu vermeiden; man schliesst daher zuerst die Cylinderöffnung *c* (Fig. 13) mit dem eisernen Deckel *d* und dann erst den Gashahn.

Die Thermosäule von Noë besteht aus einer Anzahl Einzelementen, Stäbchen aus 63 % Antimon und 37 % Zink, von etwa 7 mm Dicke und 27 mm Länge (Fig. 15), welche mit einem Eisenstifte (*e*), zur Zuleitung der Wärme, versehen sind. Die Elemente liegen in einem Kreise herum auf einem Ringe von Ebonit befestigt und ruhen mit den Eisenstiften auf einer Glimmerplatte, welche dazu dient, die Flamme des Gasbrenners auszubreiten (Fig. 16). Die Verbindung der Elementenstäbchen unter sich mit Neusilberdrähten *mn* etc. ergibt sich aus Fig. 17. Die Elemente werden zu einer

Fig. 14.

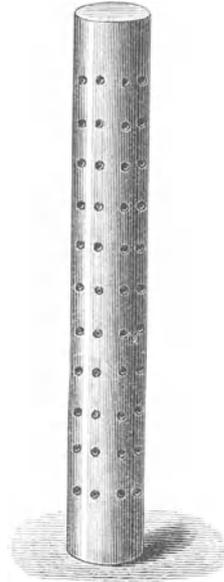


Fig. 16.

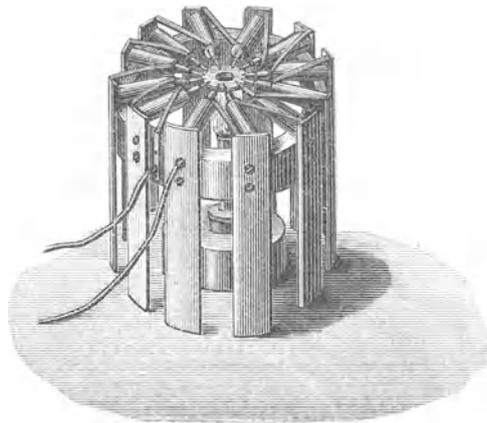


Fig. 15.



Fig. 17.

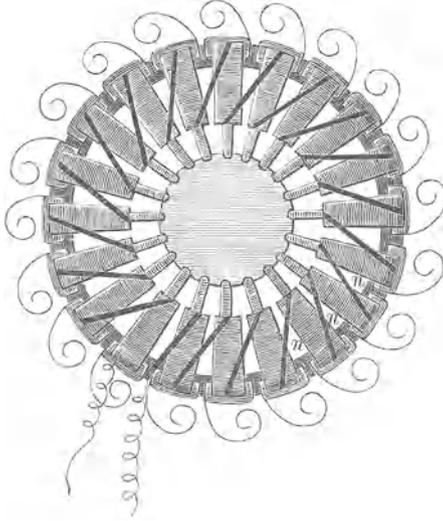
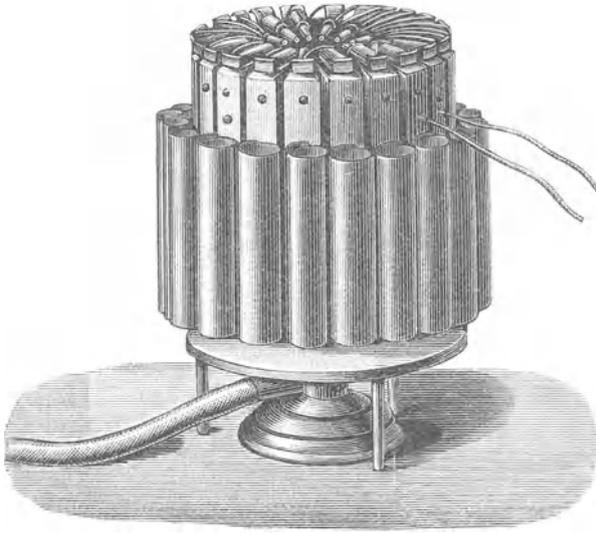


Fig. 18.



Säule vereinigt, indem man an dieselben spiralförmig gebogene Kupferblechstreifen anlöthet, welche als Gestell und Kühlvorrichtung dienen. Fig. 18 zeigt die Totalansicht der Noë'schen Säule. Beim mässigen Erhitzen der Säule genügt Abkühlung durch die Luft, während beim stärkeren Erhitzen die Säule in ein Gefäss mit Wasser gestellt werden muss.

Nach v. Waltenhofen besitzt eine aus 128 Elementen, in 4 Gruppen zu je 32 Elementen, gebildete Säule eine elektromotorische Kraft von ungefähr 2 Daniell'schen Elementen.

Nach meinen Erfahrungen sind die thermoelektrischen Säulen zu analytischen Zwecken wenig zu empfehlen, da die Stromstärke für die meisten Bestimmungen und Trennungen nicht ausreichend ist, auch die Säulen bei längerem Gebrauch den Dienst versagen, und dann schwer oder gar nicht zu repariren sind.

### Elektrische Maschinen.

Für elektrochemische Prozesse bedarf man konstanter Ströme von grosser Quantität (geringer Spannung) und gleicher Richtung.

Zur Ausführung von Analysen durch Elektrolyse habe ich zuerst (vom Jahre 1881—1885) eine magnet-elektrische Maschine von Siemens-Halske angewendet. Auf der Achse des Induktors dieser Maschine war eine Riemscheibe angebracht, welche mit einer zweiten Scheibe auf einem Vorgelege korrespondirte. Das Vorgelege trug eine Riemscheibe von fünf Stufen von 30, 25, 20, 15 und 10 cm Durchmesser und korrespondirte mit einem zweiten Vorgelege, sowie Stufenriemscheiben von gleicher Konstruktion. Das Vorgelege war mit zwei Wechselscheiben, einer festen und einer losen Scheibe zum Ausrücken versehen und stand mit der Haupttransmission in Verbindung. Je nachdem man also

die Stufenscheiben wechselt, wird auch die Tourenzahl der magnetelektrischen Maschine verändert.

Die beobachtete Geschwindigkeit der Maschine betrug bei dieser Anordnung 700, 500, 300, 200 und 100 Umdrehungen in einer Minute.

Um die Stromstärke noch mehr reguliren zu können, wurde noch ein Stromregulator mit Widerstandsspiralen und sechs Kontakten, 0,01, 0,02, 0,06, 0,6, 1,45, 1,4 und 3 Ohm, eingeschaltet, so dass die Maschine zu allen Bestimmungen und Trennungen zu verwenden war.

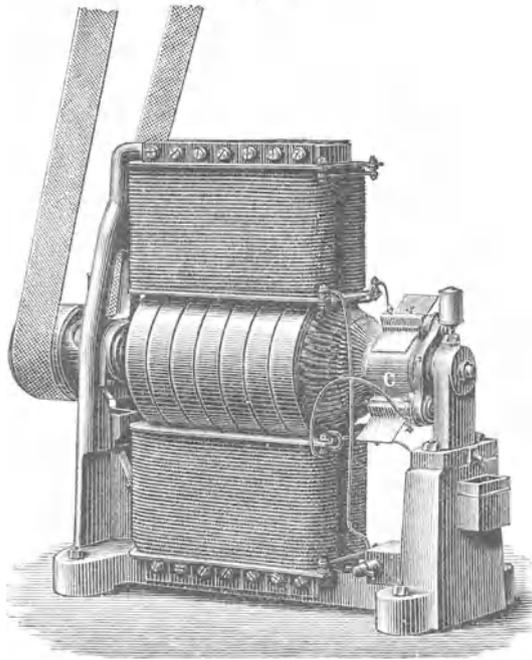
Diese Einrichtung gestattete selbstverständlich nur die Ausführung ziemlich gleichartiger Versuche nebeneinander; es gelang z. B. nicht, neben Eisenbestimmungen, Antimon- oder Kupferbestimmungen auszuführen.

Die Firma Siemens & Halske hat für das hiesige Laboratorium eine Einrichtung konstruirt, welche gestattet, eine grössere Anzahl von Versuchen verschiedenster Art gleichzeitig zu betreiben, ohne dass die Versuche sich gegenseitig stören. Die Wirkung der Einrichtung beruht im Wesentlichen darauf, dass der Hauptstrom der Maschine durch einen künstlichen Widerstand mit vielen Unterabtheilungen geschickt, und die Polspannung der letzteren konstant erhalten wird; es herrscht dann an jeder Unterabtheilung eine bestimmte konstante Spannung, welche unverändert bleibt, wenn an derselben ein Zweigstrom von verhältnissmässig geringer Stärke angelegt wird, welcher einen Versuch speist.

Ehe ich die Einzelheiten der gedachten Einrichtung erläutere, muss ich vorausschicken, dass der Strom mittelst einer Dynamomaschine von der in Fig. 19 abgebildeten Form erzeugt wird, welche, bei 1000 Umdrehungen in der Minute bis 60 Ampère Stromstärke, bei 10 Volt Polspannung, liefert. Der Arbeitsverbrauch der Maschine beträgt etwas mehr als 1 Pferdekraft.

Nach Siemens & Halske's Angaben beruht die Wirkungsweise der Dynamomaschine darauf, dass in einem sich geschlossenen Elektricitätsleiter ein Strom entsteht, wenn ein Theil desselben zwischen zwei einander entgegengesetzten Polen, die in feststehendem oder sich bewegendem Eisen auftreten können, hindurchgeführt wird. Die Richtung

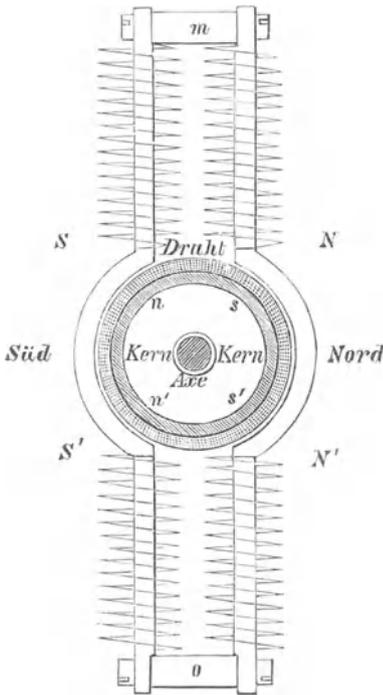
Fig. 19.



dieses Stromes ist von der Lage der Magnetpole zur Bewegungsrichtung abhängig. Der Leiter, durch dessen Bewegung der elektrische Strom erzeugt wird, ist umspannter Kupferdraht, welcher in mehreren Abtheilungen und vielen Windungen auf einen eisernen Kern so gewickelt ist, dass er dessen ganze äussere Oberfläche auch an den Stirnseiten bedeckt. Diesen Kern bildet ein um seine

Längsachse drehbarer, aus weichem Eisendraht oder Eisenblechen bestehender Hohl- oder Massivcylinder, Fig. 20,  $mn_1 ss_1$ . Dieser Hohlcylander wird von links und rechts von entsprechend geformten Eisenstücken  $NN_1 SS_1$  umfasst, deren geradlinige Fortsätze zwei mit den gleichnamigen

Fig. 20.



Polen einander zugekehrte hufeisenförmige Elektromagnete  $NmS$  und  $N_1 OS_1$  bilden.

Unter der Einwirkung der Elektromagnete werden während der Thätigkeit der Maschine in den Eisenstücken links und rechts von dem rotirenden Drahtmantel kräftige Magnetpole von entgegengesetzter Polarität hervorgehoben.

Der innere Eisenkern wird durch Induktion zum Transversalmagneten, welcher den äusseren Polen stets die entgegengesetzte Polarität zukehrt. Die Zwischenräume, in denen sich die Drähte bewegen, werden zu magnetischen

Feldern von hoher Intensität. Bei jeder Umdrehung des Drahtcylinders entstehen in jeder Drahtumwindung bei dem zweimaligen Durchgang durch die magnetischen Felder zwei Stromimpulse von einander entgegengesetzter Richtung. Durch das Zusammenwirken dieser einzelnen, ihre Richtung wechselnden Stromimpulse und vermöge einer Kommutator-

vorrichtung, die mit den einzelnen Drähten in eigenthümlicher Schaltungsweise verbunden ist, wird ein kontinuierlicher, in seiner Richtung sich gleichbleibender Strom hervorgerufen. Der Kommutator *C* (Fig. 19) besteht aus einer Anzahl unter einander isolirter Kupferplatten, welche in ihrer Gesamtheit einen auf die Achse des Eisenkerns aufgeschobenen und mit demselben rotirenden Cylinder bilden. Schleiffedern (Bürsten) von Kupferdraht vermitteln die Verbindung des Kommutators mit der Leitung.

Nach dem dynamo-elektrischen Princip wird der erzeugte elektrische Strom selbst benutzt zur Verstärkung des in der Maschine nöthigen Magnetismus, welcher Vorgang beim Ingangsetzen der Maschine durch den im Eisen vorhandenen, schwachen remanenten Magnetismus eingeleitet wird.

Der Strom durchfliesst deshalb sowohl die Drahtumwindungen der Elektromagnete, als auch den äusseren Stromkreis, in welchem er nutzbar gemacht wird.

Wie bereits erwähnt, hat die betreffende Maschine bei 1000 Umdrehungen eine Polspannung von 10 Volt. Um die Polspannung während des Betriebs der Maschine kontrolliren zu können, dient ein Spannungsmesser. In Fig. 21 ist der mit *G* bezeichnete Stromzeiger mit den beiden Enden des Messingsiebwiderstandes  $MM_1$  verbunden.

Siemens & Halske beschreiben den Spannungszeiger wie folgt. Derselbe besteht aus einem Elektromagnet, auf dessen einem Pol mit einer Schneide ein Stück Eisen steht, welches dieselbe Polarität erhält und infolge dessen von diesem unsoemehr abgestossen wird, je stärker der Magnetismus und mithin der das Instrument umkreisende elektrische Strom ist. Die Grösse der Abstossung wird auf einer Theilung abgelesen, vor welcher der an dem abgestossenen Eisenstück angebrachte Zeiger spielt. Die Ausschläge des Instrumentes sind nicht ganz unabhängig vom remanenten

Magnetismus, es muss deshalb die Stromrichtung im Instrument immer dieselbe sein; zu diesem Zwecke ist ein kleiner permanenter Magnet vor dem unteren Pole des Elektromagneten drehbar angebracht; derselbe zeigt die Stromrichtung im Instrument an und arretirt den Zeiger, falls die Stromrichtung die falsche ist. Siehe *Z* in Figur 21. Tritt dies ein, so sind die beiden Leitungsdrähte des Instrumentes zu verwechseln.

Dem Instrument ist ein Messingring beigegeben, welcher (ehe der Strom durchgeht) auf das runde Gewicht des Zeigers gesteckt wird und alsdann den Zeiger so weit zum Ausschlag bringen muss, dass er sich auf das auf der Skala befindliche Zeichen (auf der Abbildung mit *O* bezeichnet) einstellt. Ist letzteres nicht der Fall, so steht das Instrument nicht im Loth. Beim Gebrauch des Instrumentes wird der Ring wiederum entfernt. — Wie ich bereits oben andeutete, bezweckt die von Siemens & Halske konstruirte Laboratoriumseinrichtung, eine grössere Anzahl von elektrolytischen Versuchen in kleinem Maassstabe, welche verschiedene Stromstärken und Spannungen beanspruchen, gleichzeitig zu betreiben, in der Art; dass jeder Versuch unabhängig von den übrigen ist. Nach den Mittheilungen von Siemens & Halske wird der gedachte Zweck im Wesentlichen dadurch erreicht, dass weitaus der grösste Theil des Maschinenstromes durch einen Messingsiebwiderstand\*) geschickt wird, und die einzelnen Versuchsbäder nur ver-

---

\*) Beim Betrieb vieler ungleichartiger Versuche durch dieselbe Stromquelle ist, wie auch aus den weiter unten folgenden Ausführungen hervorgeht (Kapitel: Apparate zur Reduktion von Stromstärken), das Verwenden von Widerständen und die Verschwendung eines Theiles der Kraft unerlässlich. Die von Siemens-Halske getroffene Anordnung hat den Vorzug, dass nur ein einziger Widerstand nöthig ist; bei anderen Anordnungen sind ebensoviel Widerstände erforderlich, als Versuche anzustellen sind.

hältnissmässig kleine Zweigströme erhalten, deren Intensität durch Verbindung mit verschiedenen Stellen des Messingsieb-widerstandes in für jeden Versuch unabhängiger Weise variiert werden kann.

Die Dynamomaschine wird durch kurze, kräftige Leitungen mit den Enden des zickzackförmig ausgespannten Messingsieb-widerstandes  $MM_1$  verbunden. Mit denselben Enden des Widerstandes ist (mit dünneren Zuleitungen) ein Instrument verbunden, welches die Spannung am Widerstand unmittelbar anzeigt. Der Maschinenwärter hat dafür zu sorgen, dass dieses Instrument stets dieselbe Spannung anzeigt, d. h. die Geschwindigkeit der Maschine konstant bleibt. Beträgt die Spannung an den Enden des Widerstandes z. B. 6 Volt und besteht ferner der Widerstand aus 24 gleichen Theilen, deren Enden an Klemmen geführt sind, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen je 2 aufeinanderfolgenden Klemmen  $\frac{6}{24} = \frac{1}{4}$  Volt; wird die Spannung an der ersten Klemme mit Null bezeichnet, so betragen die Spannungen an den folgenden Klemmen  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{2}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $\frac{5}{4}$  u. s. w. Volt; das ganze Intervall von 6 Volt wird dadurch in Unterabtheilungen von je  $\frac{1}{4}$  Volt getheilt.

Wird nun zwischen irgend 2 Klemmen ein elektrolytischer Versuch eingeschaltet, dessen Stromstärke klein ist im Verhältniss zu dem im Messingsieb-widerstand cirkulirenden Strom, so werden die Spannungen an den Klemmen durch diesen Versuch nicht wesentlich geändert; man kann also diesen Versuch zwischen beliebigen Klemmen einschalten, ohne im Hauptkreise etwas zu ändern; auch die Einschaltung von einer Anzahl verschiedener Versuche ändert die Klemmenspannung nicht beträchtlich, und die Spannung an einem einzelnen Versuch lässt sich beliebig ändern, ohne dass die übrigen Versuche davon beeinflusst werden.

Bei der von mir benutzten Einrichtung, Fig. 21 ( $\frac{1}{10}$  nat. Grösse) ist der Messingsieb-widerstand in 20 gleiche Theile,

welche mit 1, 2, 3, 4 u. s. w. bezeichnet sind, getheilt. Wie ich bereits erwähnte, liefert meine Maschine bei 1000 Umdrehungen bis 60 Ampère Stromstärke bei 10 Volt Polspannung. Von den 60 Ampère Stromstärke werden 40 Ampère durch den Widerstand geleitet, so dass 20 Ampère für die elektrolytischen Versuche bleiben.

Die Spannungsdifferenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Klemmen beträgt  $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$  Volt. Die Spannung an der mit 19 bezeichneten Klemme ist demnach  $\frac{1}{2}$ , an der Klemme  $18 = 1$ , an  $17 = 1\frac{1}{2}$ , an  $16 = 2$ , an  $0 = 10$  Volt.

Der Maschinenstrom tritt bei der mit 0 bezeichneten Klemme durch ein starkes Kupferseil ein und an der mit 20 bezeichneten Klemme wiederum aus. Auf dem Montagebrett *B, B, B, B*, sind 6 eiserne, verzinkte T-Schienen mit  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$  und  $S_6$  bezeichnet, ferner 6 Widerstände von 0,1 Ohm (um die Stromstärke in jedem einzelnen Versuche bestimmen zu können), mit  $W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6$ , und die Messingschiene  $M_2$  befestigt. Schiene  $S_1$  steht mit  $W_1$ ,  $S_2$  mit  $W_2$ ,  $S_3$  mit  $W_3$ ,  $S_4$  mit  $W_4$ ,  $S_5$  mit  $W_5$  und  $S_6$  mit  $W_6$ , mit Hülfe eines dünneren Drahtes in leitender Verbindung. Man kann nun mittelst der auf den Schienen aufgeschraubten Messingköpfe  $K_1, K_2$  u. s. w. die Verbindung dieser mit den Klemmschrauben 1, 2, 3 u. s. w. bewirken. Wenn man die Einrichtung, wie die Abbildung zeigt, benutzt und in der Weise eintheilt, dass die Klemmen 1, 2 oder 3 mit Schiene  $S_1$ , 4, 5 oder 6 mit  $S_2$ , 7, 8 oder 9 mit  $S_3$ , 10, 11 oder 12 mit  $S_4$ , 13, 14, 15 oder 16 mit  $S_5$  und eine der übrigen mit der letzten Schiene in Verbindung gesetzt werden, so ist bei dieser Anordnung die grösste Stromintensität bei  $W_1$  und die geringste bei  $W_6$ . Selbstverständlich kann indess jede Schiene mit jeder Klemme verbunden werden.

Zur Ausführung von Elektrolysen werden nun die zu elektrolysirenden Flüssigkeiten, beziehungsweise die die-

Additional material from *Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse*,  
ISBN 978-3-662-35531-2, is available at <http://extras.springer.com>



selben enthaltenden Platinschalen, mit einem Pol (negativen)  $n_1$  oder  $n_2, n_3$  u. s. w. (an den Widerstand  $W_1$  oder  $W_2, W_3$  u. s. w.) und mit dem anderen (positiven) Pol  $p_1$  oder  $p_2, p_3$  u. s. w. an die Messingschiene  $M_2$  gelegt, je nachdem also der betreffende Versuch eine grössere oder geringere Stromstärke erfordert.

Man kann nun, wie auch die weiter unten angeführten Belege zeigen, an  $W_1$  oder  $W_2$  u. s. w., beziehungsweise  $p_1$   $p_2$  u. s. w. mehrere Versuche mit gleicher Stromintensität anlegen. Um die Verbindung mit den Platinschalen bequemer vermitteln zu können, setzt man z. B.  $n_1$  und  $p_1$  mit einem Messingstab  $z$  (auf der Abbildung ist nur die Verbindung mit  $n_1$  ausgeführt), auf welchem eine Anzahl von Schraubenköpfen  $z_1, z_2, z_3$  u. s. w. befestigt sind, in Verbindung.

An jeder Schale kann Spannung und Stromstärke gemessen werden. Soll z. B. bei  $W_2$  die Spannung an der Schale gemessen werden, so sind die zum Galvanometer führenden Stöpsel bei  $b_2$  und  $c_2$  einzusetzen; durch Einstecken der Stöpsel bei  $a_2$  und  $b_2$  lässt sich die Spannung an dem Widerstand bestimmen, aus welcher durch Multiplikation mit 10 die Stromstärke in Ampère sich ergibt, welche in dem Versuch  $W_2$  herrscht.

Um die Wirksamkeit der beschriebenen Einrichtung zu prüfen, wurde zunächst, mittelst des Torsionsgalvanometers, die Polspannung an den einzelnen Stellen des Messing-sieb-widerstandes gemessen.

Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Aufschluss.

Widerstand, verbunden mit: bezeichnet:	Klemme, bezeichnet:	Polspannung. Volt.
$W_1$	1	10,3
-	2	9,9
-	3	9,4
$W_2$	4	8,95
-	5	8,3
-	6	7,75
$W_3$	7	7,2
-	8	6,65
-	9	5,95
$W_4$	10	5,5
-	11	5,05
-	12	4,5
$W_5$	13	4,0
-	14	3,45
-	15	2,85
-	16	2,30
$W_6$	17	1,70
-	18	1,10
-	19	0,56
-	20	0,007.

Zur Messung der Stromstärke an den Klemmen 1 bis 20, mit dem Torsionsgalvanometer, wurde eine Zelle mit 150 cem 15proc. Kupfersulfatlösung unter Anwendung einer Kupferelektrode benutzt\*) und die Zelle an dem Widerstand  $W_6$  (zwischen  $n_6$  und  $p_6$ ) eingeschaltet. Es wurden nun mit der Schiene  $S_6$  successive alle Klemmen (1 bis 20) verbunden und der Ausschlag am Galvanometer abgelesen, während die Stöpsel sich bei  $a_6$  und  $b_6$  befanden.

\*) Als Zelle diente eine Platinschale von 9 cm Durchmesser und als positive Elektrode ein rundes Kupferblech (von der Form der in Fig. 29 abgebildeten Platinelektrode) von 6 cm Durchmesser und 2 mm Dicke. Der Abstand der Elektroden betrug 2,5 cm.

Nach dieser Ablesung wurde noch bei jeder Klemme die Polspannung an der Zelle durch Stöpselung bei  $b_6$  und  $c_6$  gemessen.

Um den Gang der Maschine während der Versuchszeit zu kontrolliren, wurde  $p_1$  und  $n_1$  an dem Widerstand  $W_1$  durch einen Rheostaten geschlossen und durch Stöpselung bei  $b_1$  und  $c_1$ , mit einem zweiten Torsionsgalvanometer die Polspannung an Klemme I (durch Verbindung mit der Schiene  $S_1$ ) bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik I verzeichnet.

Eine zweite Versuchsreihe bezweckte, die Stromstärken aus dem ausgeschiedenen Kupfer zu berechnen.

In sechs möglichst gleichen Platinschalen wurden je 150 ccm 15procentige Kupfersulfatlösung gegeben und mit Hilfe von Kupferelektroden (vergl. Anmerkung S. 28) in gleichen Zeiträumen verschiedene Kupfermengen ausgeschieden. Diese Versuche wurden in drei Serien ausgeführt und zwar sind gleichzeitig angestellt: I, IV, VIII, XII, XVI, XIX, ferner II, V, IX, XIII, XVII, XX und III, VI, X, XI, XIV, XVIII.

Unter der Rubrik II bezeichnet A die aus den Kupfermengen berechneten Stromstärken, B einige am Torsionsgalvanometer gemessene Stromstärken und C die gleichzeitig mit dem Torsionsgalvanometer gemessenen Polspannungen.

	I			II		
	Ampère <sup>1)</sup>	Volt am Bade	Volt Maschine	Ampère	Ampère	Volt
Klemme I	18,018	7,90	10,9	15,97		9,2
- II	15,352	7,40	9,9	14,04		9,0
- III	13,231	7,10	10,1	10,86	10,8	7,9

\*) 1 Ampère = 10,436 ccm Knallgas bei 0° und 760 mm in 1 Minute = 19,69 mg Kupfer oder 67,1 mg Silber in der Minute.

	I			II		
	Ampère	Volt am Bade	Volt Machine	Ampère	B Ampère	C Volt
Klemme IV	11,615	6,65	10,1	8,87		7,4
- V	10,302	6,35	10,3	8,00		7,1
- VI	9,595	6,01	10,4	6,04		5,5
- VII	8,383	5,71	10,5			
- VIII	6,565	5,30	10,6	4,97		5,0
- IX	5,757	5,10	10,6	4,21	3,8	4,5
- X	4,747	4,70	11,1	4,03		3,8
- XI	4,040	4,25	10,9	3,75	3,7	3,1
- XII	3,838	3,80	11,0	3,54		2,9
- XIII	3,535	3,40	10,9	3,47		2,5
- XIV	3,030	2,85	10,9	3,09	2,7	2,3
- XV	2,520	2,40	11,05			
- XVI	2,120	1,90	11,0	1,85		1,2
- XVII	1,560	1,50	11,0	1,35		1,05
- XVIII	0,759	0,89	10,9	0,76	0,605	0,6
- XIX	0,396	0,29	11,0	0,54		0,36
- XX	0,000	0,007	11,1	0,00		0,007.

Folgende 16 Versuche wurden gleichzeitig unter denselben Verhältnissen wie vorhin angestellt. Die unter A aufgeführten Zahlen bezeichnen die in 6,5 Minuten ausgeschiedenen Kupfermengen, unter B sind die mit dem Torsionsgalvanometer gemessenen Polspannungen verzeichnet. Die mit Klammer umschlossenen Zellen waren nebeneinander verbunden.

	A	B		A	B
	Kupfer	Volt		Kupfer	Volt
Klemme I an $W_1$	0,7616 g 0,7415 - 0,8286 -	7,1	Klemme XII an $W_4$	0,2648 g 0,2963 - 0,2652 -	1,8

	A	B		A	B
	Kupfer	Volt		Kupfer	Volt
Klemme IV an $W_2$	0,6021 g 0,5716 - 0,4788 -	5,3	Klemme XVI an $W_5$	0,1435 g 0,1470 -	0,9
Klemme VIII an $W_3$	0,4155 - 0,3510 - 0,3535 -	3,3	Klemme XIX an $W_6$	0,0363 - 0,0260 -	0,23

Um ein Urtheil über den Werth der Einrichtung zu Zwecken der quantitativen Analyse zu ermöglichen, hat mein früherer Assistent, Herr Dr. Rob. Ludwig, auf meine Veranlassung wiederholt zwölf Versuche zu gleicher Zeit ausgeführt. Zu diesen Versuchen wurden Lösungen von Eisen, Kobalt, Zinn, Antimon und Kupfer, welche, wie später ausgeführt wird, wesentlich von einander verschiedene Stromstärken zu ihrer Ausscheidung bedürfen, an den entsprechenden Klemmen der Elektrolyse unterworfen. Die Resultate einer Reihe dieser Versuche mögen an dieser Stelle Platz finden.

Angewendet:	Gefunden:
I 0,3546 g $Fe_2 O_3$	0,2479 g Fe = 0,3541 g $Fe_2 O_3$
II 0,3836 - -	0,2691 - - = 0,3844 - -
III 0,2624 - Co	0,2619 - Co
IV 0,2234 - -	0,2231 - -
V 0,1145 - Sn	0,1142 - Sn
VI 0,2290 - -	0,2290 - -
VII 0,2025 - $Sb_2 S_3$	0,1444 - Sb = 0,2019 g $Sb_2 S_3$
VIII 0,1890 - -	0,1348 - - = 0,1885 - -
IX 0,1670 - -	0,1189 - - = 0,1663 - -
X 0,8374 - $Cu SO_4$	0,2133 - Cu = 25,47 % (Theorie: 25,39 %)
XI 0,8768 - -	0,2225 - - = 25,31 -
XII 0,7905 - -	0,1991 - - = 25,29 -

### **Ueber die Anwendbarkeit von Akkumulatoren und über die Vorzüge derselben gegenüber Maschinenstrom und galvanischen Elementen.**

Die oben beschriebene Vorrichtung zur Ausführung einer grösseren Anzahl von Analysen gleichzeitig, mittelst Maschinenstrom, welche im hiesigen Laboratorium mehrere Jahre ausschliesslich zu dem gedachten Zweck benutzt wurde, hat den Nachtheil, dass während der Nacht und an Tagen, an welchen die Dampfmaschine nicht in Betrieb ist, Analysen nicht ausgeführt werden können. Dieser Umstand veranlasste mich, Versuche mit Akkumulatoren, speciell mit den von den Professoren Farbaký und Scheneck\*) in Schemnitz (Ungarn) construirten Apparaten, anzustellen. Die genannten Herren hatten die Freundlichkeit mir zwei Akkumulatoren zur Verfügung zu stellen und führte ich die ersten Versuche im Jahre 1888, gemeinschaftlich mit Herrn R. Schelle, z. Z. Professor an der Schemnitzer Kgl. Bergakademie, aus. Die betreffenden Akkumulatoren enthalten 6 negative und 5 positive, 6 mm dicke Elektrodenbleiplatten. Das Gesamtgewicht der Elektroden beträgt 15,5 kg, das Volumen der 33procentigen Schwefelsäure 3,5 l und das Totalgewicht eines Akkumulators 35 kg. Die wirksame Fläche der Elektroden ist 3133 qcm, in Folge dessen ist der innere Widerstand sehr klein und schwankt zwischen 0,0166 bis 0,017 Ohm. Die Akkumulatoren können mit 20 bis 25 Ampères geladen werden und geben beim Entladen mit 23, 30, 40 und 60 Ampères = 150, 148, 140 und 125 Stunden-Ampères, ohne dass die Polspannung um mehr als 10 % ab-

---

\*) Vergleiche: Ueber die elektrischen Akkumulatoren von Farbaký und Scheneck. (Dingler polyt. Journ. 257, 357; ferner Bericht über die Akkumulatoren von Farbaký und Scheneck von A. v. Waltenhofen. Zeit. f. Elektrotechnik 1886.

nimmt. Entladet man mit schwächeren Strömen, oder ist die geringe Abnahme der Spannung, wie beispielsweise bei elektrolytischen Analysen, nicht so maassgebend wie bei der Beleuchtung, so kann ein Akkumulator über 250 Stunden-Ampères abgeben.

Zwei solcher Akkumulatoren wurden mit einem Strome von 20 bis 25 Ampères, welchen die Dynamomaschine unter Einschaltung des S. 24 beschriebenen Messingsiebwiderstandes lieferte, vollkommen geladen, bis deutliche Knallgasentwicklung eintrat. Zur Kontrolle des zur Ladung dienenden Stromes wurde ein Kohlrausch'sches Federgalvanometer (Konstruktion von Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M.), dessen Skala von 0—60 Ampère getheilt ist, eingeschaltet. Den zu den Versuchen den Akkumulatoren entnommenen Strom zeigte ein zweites Kohlrausch'sches Ampèremeter (von 0—15 Ampère getheilt) an.

Im geladenen Zustande zeigte das Siemens'sche Torsionsgalvanometer für je einen Akkumulator eine Spannung von 2,05 Volt; wurden beide Akkumulatoren auf Spannung hintereinander geschaltet, so lieferten dieselben 40—50 ccm Knallgas am Voltameter (siehe S. 48) in einer Minute.

Mit Hülfe dieser beiden geladenen Akkumulatoren wurden nun je 4 bis 8 Analysen gleichzeitig ausgeführt, in der Art, dass die Akkumulatoren Tag und Nacht unausgesetzt in Thätigkeit waren, abgesehen von der kurzen Unterbrechung, welche das Auswechseln der Platinschalen verlangte.

Nachfolgend sind die Resultate der Analysen, innerhalb 6 Tagen ausgeführt, verzeichnet.

**Erster Tag.**

Spannung 2,55 Volt. (Voltameter = 48 ccm Knallgas.)

*Bestimmung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung.*

Angewendet $\text{Cu S O}_4 \cdot 5 \text{ H}_2 \text{ O}$	Gefunden Cu
4,0140 g	1,0170 g = 25,33 %
4,1376 -	1,0480 - = 25,33 -
2,2340 -	0,5661 - = 25,34 -
2,3575 -	0,5978 - = 25,35 -

*Zinn aus saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz<sup>1)</sup>.*

Angewendet $\text{Sn Cl}_4 \cdot 2 \text{ N H}_4 \text{ Cl}$	Gefunden Sn
1,8450 g	0,5964 g = 32,33 %
2,0210 -	0,6548 - = 32,39 -

*Antimon aus der Lösung in Schwefelnatrium<sup>2)</sup>.*

Angewendet $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$	Gefunden Sb
0,2404 g	0,1720 g = 71,50 %
0,2551 -	0,1827 - = 71,60 -

**Zweiter Tag.**

Spannung 1,95 Volt. (Voltameter = 42 ccm Knallgas.)

2,0490 g $\text{Ni S O}_4 + (\text{N H}_4)_2 \text{ S O}_4 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$	gaben 0,3053 g Nickel = 14,90 % <sup>3)</sup>
2,0180 - - - - -	0,300 - - = 14,91 -
2,340 - $\text{Co S O}_4 + \text{K}_2 \text{ S O}_4 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$	0,3440 - Kobalt = 14,70 - <sup>4)</sup>
2,1200 - - - - -	0,3120 - - = 14,71 -
1,8920 - $\text{Fe S O}_4 + (\text{N H}_4)_2 \text{ S O}_4 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$	0,2697 - Eisen = 14,25 - <sup>5)</sup>
2,1240 - - - - -	0,3027 - - = 14,25 -
1,0 - $\text{Cu S O}_4 \cdot 5 \text{ H}_2 \text{ O}$	0,2533 - Kupfer = 25,33 - <sup>6)</sup>
1,0 - - - - -	0,2533 - - = 25,33 -
1,0 - - - - -	0,2534 - - = 25,34 -
1,0 - - - - -	0,2537 - - = 25,37 -
1,9210 - $\text{Sn Cl}_4 + 2 \text{ N H}_4 \text{ Cl}$	0,6219 - Zinn = 32,37 - <sup>7)</sup>
2,1320 - - - - -	0,6900 - - = 32,36 -

<sup>1)</sup> Methode von A. Classen, siehe Zinn.<sup>2)</sup> Methode von A. Classen, siehe Antimon.<sup>3)</sup> Methode von A. Classen, siehe Nickel.<sup>4)</sup> Methode von A. Classen, siehe Kobalt.<sup>5)</sup> Methode von A. Classen, siehe Eisen.<sup>6)</sup> Aus der Lösung des sauren oxalsauren Doppelsalzes, Methode von A. Classen.<sup>7)</sup> Aus saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz.

**Dritter Tag.**

Spannung 1,95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

*6 Analysen zu gleicher Zeit.*

1,005 g Cu S O <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	gaben 0,2550 g Cu = 25,37 %
1,0170 - - -	- 0,2580 - - = 25,36 -
1,0006 - - -	- 0,2539 - - = 25,37 -
1,0013 - - -	- 0,2540 - - = 25,37 -
1,5680 - Sn Cl <sub>4</sub> + 2 N H <sub>4</sub> Cl	- 0,5070 - Ni = 32,34 -
2,4520 - - -	- 0,7946 - - = 32,40 -

**Vierter Tag.**

Spannung 1,95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

1,0 g Cu S O <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	gaben 0,2532 g Cu = 25,32 %
1,0 - - -	- 0,2535 - - = 25,35 -
1,0 - - -	- 0,2532 - - = 25,32 -
1,0 - - -	- 0,2536 - - = 25,36 -
1,0 - - -	- 0,2535 - - = 25,35 -
1,0 - - -	- 0,2538 - - = 25,38 -
1,0 - - -	- 0,2539 - - = 25,39 -
1,0 - - -	- 0,2537 - - = 25,37 -
2,20 - Ni S O <sub>4</sub> + (N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O	- 0,3277 - Ni = 14,89 -
2,45 - - -	- 0,3650 - - = 14,89 -
2,1340 g Co S O <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O	- 0,3148 - Co = 14,75 -
2,4350 - - -	- 0,3587 - - = 14,73 -

**Fünfter Tag.**

Spannung 1,95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

1,0 g Cu S O <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	gaben 0,2537 g Cu = 25,37 %
1,0 - - -	- 0,2537 - - = 25,37 -
2,4120 - Fe S O <sub>4</sub> + (N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O	- 0,3438 - Fe = 14,25 -
2,2130 - - -	- 0,3156 - - = 14,26 -

**Sechster Tag.**

Spannung 1,92 Volt. (Voltameter = 39 ccm Knallgas.)

*8 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit.*

1,0 g Cu S O <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	gaben 0,2533 g Cu = 25,33 %
1,0 - - -	- 0,2534 - - = 25,34 -
1,0 - - -	- 0,2536 - - = 25,36 -
1,0 - - -	- 0,2533 - - = 25,33 -
1,0 - - -	- 0,2537 - - = 25,37 -
1,0 - - -	- 0,2534 - - = 25,34 -
1,0 - - -	- 0,2536 - - = 25,36 -
1,0 - - -	- 0,2535 - - = 25,35 -

In sechs Tagen demnach 50 Analysen. Da am sechsten Tage die Spannung auf 1,85 Volt und die Knallgasmenge am Voltameter auf 37 ccm gesunken war, so wurden die Akkumulatoren mit einem Strom von 10 Ampères vollkommen entladen, wobei noch 54 Stunden-Ampères erhalten wurden. Da die ganze Capacität eines solchen Akkumulators über 250 Stunden-Ampères beträgt, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass mit einer Ladung 60 bis 70 Analysen ausgeführt werden können, eine Annahme, welche durch die langjährige Erfahrung inzwischen bestätigt wurde.

Zur Prüfung, ob die im Gebrauche befindlichen Akkumulatoren noch elektrische Energie aufgespeichert enthalten, misst man die Spannung derselben oder das specifische Gewicht der Schwefelsäure, welches im geladenen Zustande höher ist als im ungeladenen Zustande.

Als besonderer Vorzug der Akkumulatoren muss noch hervorgehoben werden, dass die Schönheit der Metallniederschläge, in Folge des sehr konstanten Stromes bei Weitem diejenige übertrifft, welche mit galvanischen Elementen oder direktem Maschinenstrom erzielt werden. Im hiesigen Laboratorium sind seit dem Jahre 1888 4 Stück, je 2 Paare Akkumulatoren, ununterbrochen und ohne jede Störung im Betrieb. Zwei Akkumulatoren sind für das analytische Laboratorium bestimmt und vollkommen ausreichend, und dieselbe Anzahl für mein Privatlaboratorium. Der Strom der Dynamomaschine wird also nur noch zum Laden der Akkumulatoren benutzt. In neuester Zeit hat F. Rüdorff\*) anstatt der „so viel gepriesenen Dynamomaschinen mit und ohne Akkumulatoren“\*\*), wie Herr Rüdorff sich ausdrückt,

---

\*) Zeit. f. angewandte Chemie 1892, Seite 3.

\*\*) Der Vorschlag der Anwendung von Dynamomaschinen und Akkumulatoren rührt bekanntlich von mir her. Dass ich der Dynamomaschine einen Platz im chemischen Laboratorium verschafft habe, ist von berufener Seite als ein besonderes Verdienst hervorgehoben worden

die Anwendung von Meidinger'schen Elementen aus dem Grunde vorgeschlagen, weil die Anschaffung von Dynamomaschinen und Akkumulatoren nur solchen Laboratorien möglich sei, welche über reichliche Mittel und über einen Motor verfügen, welcher indess wiederum besonders beaufichtigt werden müsse. Was die Anwendung von Meidinger'schen Elementen anbelangt, so konstatire ich zunächst, dass, wie aus den früheren Auflagen dieses Buches und den Veröffentlichungen in den Berichten der Chem. Gesellschaft ersichtlich ist, ich Meidinger'sche Elemente zur Bestimmung einer Anzahl von Metallen vorgeschlagen, ferner Angaben über Stromstärke gemacht und aus Meidinger'schen Elementen gebildete Batterien Jahre lang im hiesigen Laboratorium angewendet habe. Diese Elemente genügen auch vollkommen, wenn dieselben nicht längere Zeit täglich benutzt werden (also für kleine Handelslaboratorien) und wenn es sich nicht darum handelt, regelmässig eine grössere Anzahl von Analysen zu gleicher Zeit auszuführen. Diese Erfahrung haben auch viele frühere Schüler von mir in der Praxis gemacht, welche mit Meidinger'schen Batterien ge-

---

(Kiliani: Berg- und Hüttenmännische Zeitung März 1886). Von einer Anpreisung genannter Stromquellen ist mir nichts bekannt, in den bezüglichen Publikationen waren nur die Vorzüge gegenüber Elementen, unter Mittheilung der Versuchsergebnisse hervorgehoben. Dynamomaschinen bezw. Akkumulatoren haben auch inzwischen nicht allein Eingang in Unterrichtslaboratorien, sondern auch in den Laboratorien von Fabriken und Hüttenwerken gefunden. (Laboratorium des Züricher Polytechnikums, der techn. Hochschule in München, der Kgl. Bergakademie in Schemnitz in Ungarn, der Universität in Louvain, der Cornell-Universität (Amerika), der École des mines in Madrid, Realschule in Aachen, Laboratorium des Hütten-Aktien-Vereins, Rothe Erde, Laboratorium der Aktien-Gesellschaft Stolberg und Westphalen in Stolberg Rheinl., Laboratorium der Bleiweissfabrik von Leyendecker in Köln, Laboratorium des Bochumer Vereins für Gussstahlfabrikation in Bochum, Schlagwetter-Laboratorium der Bochumer Bergschule.)

arbeitet haben bezw. noch arbeiten. Zu Unterrichtszwecken ist die Anwendung Meidinger'scher Batterien schon deshalb nicht zu empfehlen, weil mit diesen Elementen die quantitative Ausscheidung der Metalle lange Zeit (12 bis 14 Stunden) beansprucht und der Schüler die Reaktion nicht verfolgen kann. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich für ein Unterrichtslaboratorium auch nicht, Elektrolysen während der Nacht auszuführen. Wenn auch die Trennung verschiedener Metalle (z. B. Antimon von Zinn und Arsen, Kadmium, Wismuth, Quecksilber von anderen Metallen) mit Meidinger'schen Elementen möglich ist, so dürfte die Trennung vieler anderer Metalle doch auf Schwierigkeiten stossen.

Die Ausführung von Analysen während der Nacht ist ein unbestrittener Vorzug der Elektrolyse, in der Technik kommt es jedoch häufig darauf an, Analysen ebenso rasch als genau auszuführen und dies ist nicht allein zur Kontrolle gewisser Betriebe durchaus erforderlich, sondern auch dann, wenn es sich darum handelt, Ankäufe von Erzen auf den Märkten des Auslandes auszuführen. Zur raschen Ausführung von Elektrolysen sind nun die Meidinger'schen Elemente keineswegs geeignet. Wie uns der Betriebsdirektor des grössten Hüttenwerkes Rheinlands und Westphalens s. Z. mittheilte, herrscht auf den meisten Märkten, namentlich denjenigen des Auslandes, der Gebrauch, Muster der zur Versteigerung gelangenden Erze an solche Hüttenwerke zu schicken, welche mit der Verarbeitung derselben sich befassen. Eine rasche und genaue Bestimmung der in dem Erze enthaltenen Metalle ist nun von höchster Wichtigkeit, weil die Versteigerungen nach kurzen Fristen stattfinden und der Werth, welchen die Erze für die Hütte haben, schnellstens dem Verkäufer aufgegeben werden muss. Es wird mir bei dieser Gelegenheit bestätigt, dass eine rasche und scharfe Bestimmung der in Frage kom-

menden Metalle erst durch Anwendung meiner elektrolytischen Methoden und Apparate möglich geworden sei und der Ankauf von Antimon, Blei, Silber- und Golderzen etc. erst seit Einführung der Elektrolyse sich wesentlich steigern konnte. In dem betreffenden Laboratorium, in welchem die Bestimmungen früher mit Meidinger'schen Elementen ausgeführt wurden, werden seit einigen Jahren, mit Hülfe von zwei Akkumulatoren, durchschnittlich 2500 Elektrolysen pro Jahr ausgeführt. Der Einwand von Rüdorff, dass die Anwendung von Dynamomaschinen, mit oder ohne Akkumulatoren, nur solchen Laboratorien möglich sei, welche über reichliche Mittel und über einen Motor verfügen, ist nicht zutreffend. Die Beschaffung einer kleinen Dynamomaschine und zweier Akkumulatoren lässt sich für einige Hundert Mark bewirken und was den Motor anlangt, so hat Rüdorff nur Unterrichtslaboratorien im Auge. In den gewerblichen Etablissements (auch im hiesigen Laboratorium) wird die Dynamomaschine an eine Transmission gehängt und die Füllung der transportablen Akkumulatoren ohne Schwierigkeiten bewirkt. Grössere Fabrikanlagen besitzen meist Lichtmaschinen, welche bei Tage ebenfalls zur Füllung der Akkumulatoren verwendet werden können. In gedachter Art wird beispielsweise auf einem benachbarten Hüttenwerk verfahren. In Städten mit Elektrizitätswerken besorgen letztere die Füllung der Akkumulatoren, es reducirt sich alsdann die Ausgabe auf Beschaffung von 2 Akkumulatoren. Am hiesigen Platze benutzen sogar Specialärzte Akkumulatoren, deren Neufüllung das hiesige Elektrizitätswerk bewirkt. In jedem Falle kann die Ladung der Akkumulatoren mit Bunsen'schen Elementen geschehen; man hat nur nöthig ein Ampèremeter und einen Widerstand einzuschalten, um die für die betreffenden Akkumulatoren zum Füllen vorgesehene Maximalstromstärke zu kontrolliren.

---

## **Apparate zur Reduktion von Stromstärken.**

---

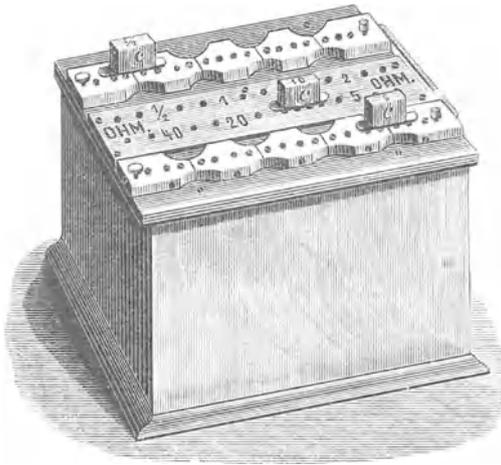
### **Widerstände.**

Um bei Anwendung von Elementen oder Akkumulatoren Ströme von beliebiger Stärke zu erzeugen, ist man genöthigt, in den Stromkreis einen Widerstand einzuschalten. Wie sich aus dem angewandten Theil des vorliegenden Buches ergibt, sind die Stromstärken, welche zur Ausscheidung der einzelnen Metalle behufs quantitativer Bestimmung angewendet werden müssen, wesentlich verschiedene. So ist beispielsweise zur Bestimmung von Eisen ein Strom von der Stärke von 0,5—1 Ampère, von Zinn ein solcher von annähernd  $\frac{1}{2}$  Ampère, von Antimon ein Strom von ungefähr 0,15 Ampère erforderlich. Konstante Ströme von 0,15 Ampère lassen sich durch Kombination von 5 bis 6 Meidinger'schen Elementen erzeugen, während Stromstärken von 0,5, 1,  $1\frac{1}{2}$  Ampère durch Bildung von Batterien schwierig herzustellen, bezw. konstant zu erhalten sind. Bei Anwendung einer Meidinger'schen Batterie zu Antimonbestimmungen u. s. w. bedarf man zur Ausführung mehrerer Analysen zu gleicher Zeit einer ganzen Anzahl dieser Elemente, während man mit Bunsen'schen Elementen oder mit Hülfe von Akkumulatoren, unter Anwendung geeigneter Widerstände, jede beliebige Bestimmung oder Trennung ausführen kann.

Zur Reduktion von Stromstärken überhaupt benutze ich in der Regel Stöpsel-Rheostaten. In der bekannten Konstruktion sind dieselben aber zum Gebrauch im Laboratorium wenig geeignet, da die Stöpsel durch die Säuredämpfe der Elemente oder die Dämpfe im Laboratorium sehr bald angegriffen und hierdurch die eingeschalteten Widerstände verändert werden. Die genannten Apparate

besitzen ferner den Fehler, dass die funktionirenden Stöpsel gelockert werden, wenn einer oder mehrere derselben ausgeschaltet werden. Beide Fehler lassen sich umgehen, wenn man statt der Stöpsel zur Verbindung der Metallstücke Quecksilberkontakte verwendet. Fig. 22 zeigt die Einrichtung eines solchen Rheostaten\*). Durch Einstecken oder Herausnehmen der Kontakthäkchen *c* aus den Quecksilbernäpfchen kann man in Intervallen von 0,5 Ohm jeden Widerstand von 0,5 bis 80,5 Ohm in den Stromkreis einschalten.

Fig. 22.



Einige Daten über die Wirkung dieser Rheostaten enthält die folgende Versuchsreihe. Es wurde ein durch 3 Bunsen'sche Elemente erzeugter Strom, welcher am Voltmeter gemessen 28 ccm Knallgas pro Minute lieferte, reducirt durch Einschalten von:

\*) Auf meine Veranlassung haben sich Gebr. Fraas in Wunsiedel mit der Konstruktion dieser Apparate befasst.

Ohm	auf	ccm Knallgas pro Minute
0,5		16
1,0		12,5
1,5		9,75
2,0		7,0
3,0		6,0
4,0		5,0
5,0		4,9
7,5		4,0
10,0		3,5
15,0		2,2
20,0		1,3
30,0		1,1
40,0		0,8
50,0		0,7
60,0		0,6
70,0		0,5
80,0		0,45

Einen Strom von 16 ccm Knallgas pro Minute (mit 2 Bunsen'schen Elementen erzeugt) reducirten 40 Ohm auf 0,4 und 80 Ohm auf 0,15 ccm Knallgas.

In neuester Zeit wende ich die in Fig. 23 abgebildete vereinfachtere Form von Rheostaten an, bei welchen die Messingstücke ganz fortgelassen sind und der Kontakt mit den Neusilber-Drahtrollen direkt durch Quecksilber vermittelt wird.

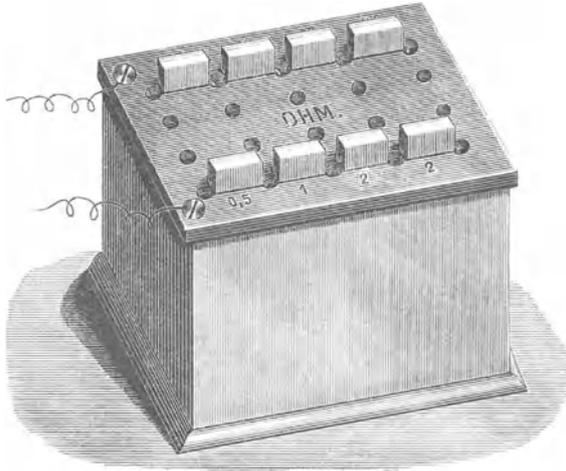
Von der Konstanz eines Stromes von 2 Bunsen'schen Elementen mit eingeschaltetem Rheostaten giebt die folgende Versuchsreihe ein Bild. Es wurde behufs Trennung des Antimons von Zinn der Strom von 2 Bunsen'schen Elementen auf 0,6 und 2 ccm Knallgas in der Minute reducirt.

Unter A und B sind die Stromstärken der beiden Bunsen'schen Elemente, unter C und D die Stromstärken mit eingeschalteten Rheostaten verzeichnet.

A und C sind vor den erwähnten Versuchen, B und D nach denselben (nach Verlauf von etwa 14 Stunden) gemessen.

A	B	C	D
17	16	0,6	0,3 ccm Knallgas
24	19	0,6	0,4 - -
18	11,5	0,6	0,3 - -
17	15,5	0,6	0,4 - -

Fig. 23.



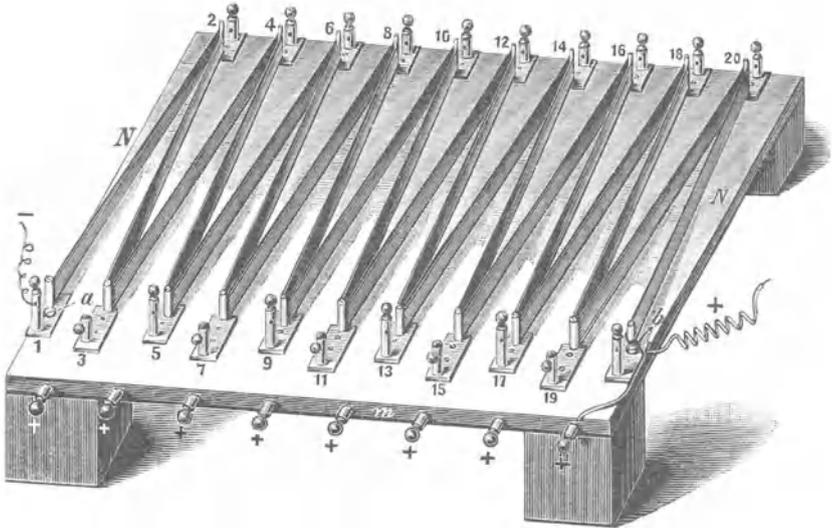
Um eine Ersparniss an Elementen und vor Allem an Rheostaten zu ermöglichen, habe ich einen einfachen Apparat konstruirt\*), welcher gestattet, mit ein und derselben Batterie eine Anzahl von Versuchen gleichzeitig auszuführen. Die Einrichtung erhellt aus Fig. 24 ( $\frac{1}{2}$  nat. Grösse).

Der Strom der Batterie tritt bei *a* ein, derselbe circulirt durch den Neusilberwiderstand *N* und geht bei *b* zur

<sup>1)</sup> Sämmtliche Apparate zur Ausführung von Elektrolysen (inkl. Platinelektroden) können durch den Mechaniker des Laboratoriums G. Meyer (Adresse: Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule) bezogen werden.

Batterie zurück. Zur Ausführung von Elektrolysen kann man die als negative Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1—20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platinblech mit den mit + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von 8 verschiedenen Versuchen gleichzeitig. Die Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken wurde durch folgende Versuche dargethan. Um zunächst die Stromstärke an den mit 1—20 bezeichneten Klemmen zu bestimmen, wurden in 6 gleich grossen Platin-

Fig. 24.



schalen, unter Anwendung von Kupferelektroden\*), je 150 cem 15 procentiger Kupfersulfatlösung in gleichen Zeiträumen, 7 Minuten, durch den Strom zersetzt. Als Stromquelle diente eine aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie,

\*) 6 cm Durchmesser, 2 mm Dicke. Der Durchmesser der Platinschalen betrug 9 cm, der Abstand der Elektroden 2,5 cm.

welche beim ersten und zweiten Versuch 56 ccm, beim dritten Versuch 68 ccm Knallgas in der Minute lieferte.

Versuch I.

Klemme	1	0,5064 g Cu = 3,75	Ampère	
-	2	0,3507 - - =	2,617	-
-	3	0,2873 - - =	2,085	-
-	4	0,2358 - - =	1,711	-
	5	0,1857 - - =	1,348	-
-	6	0,1453 - - =	1,054	-
-	7	0,1341 - - =	0,973	-
-	8	0,1128 - - =	0,818	-

Versuch II.

Klemme	7	0,2213 g Cu = 1,606	Ampère	
-	8	0,1622 - - =	1,177	-
-	9	0,1356 - - =	0,984	-
-	10	0,1083 - - =	0,786	-
-	11	0,0846 - - =	0,614	-
-	12	0,0744 - - =	0,576	-
-	13	0,0506 - - =	0,367	-
-	14	0,0410 - - =	0,225	-

Versuch III.

Klemme	13	0,1983 g Cu = 1,446	Ampère	
-	14	0,1304 - - =	0,946	-
-	15	0,1276 - - =	0,926	-
-	16	0,0855 - - =	0,620	-
-	17	0,0605 - - =	0,439	-
-	18	0,0385 - - =	0,280	-
-	19	0,0314 - - =	0,227	-
-	20	0,0136 - - =	0,098	-

Aus einer Anzahl von quantitativen Bestimmungen, welche Herr Nörrenberg mit dem Apparat ausgeführt hat, greife ich folgende heraus.

Versuchsreihe I.

Der Apparat wurde mit einer Batterie, aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehend, welche 62 ccm Knallgas lieferten, verbunden und 8 Eisenbestimmungen zu gleicher Zeit ausgeführt. Nach 6 Stunden war der Versuch beendet.

Angewendet	Gefunden			
Mohr'sches Salz	Eisen			
1,2918 g	0,1846 g = 14,30 %	} Klemme 2	{ 24,0 ccm Knallgas	
1,4360 -	0,2059 - = 14,33 -			25,0 - -
1,1926 -	0,1708 - = 14,32 -			24,0 - -
1,1964 -	0,1700 - = 14,30 -	} Klemme 3	{ 16,8 - -	
1,2945 -	0,1851 - = 14,30 -			16,6 - -
1,3218 -	0,1892 - = 14,31 -			17,2 - -
1,2931 -	0,1854 - = 14,34 -	} Klemme 4	{ 13,2 - -	
1,3255 -	0,1895 - = 14,30 -			13,4 - -

Nach Beendigung der Versuche lieferte die Batterie (ohne Widerstand) noch 50 ccm Knallgas.

#### Versuchsreihe II.

Es wurden 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit durchgeföhrt. Die Stromstärke der aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie entsprach 65 ccm Knallgas.

Angewendet	Gefunden			
Nickel-ammonium-sulfat	Nickel			
1,2848 g	0,1963 g = 15,28 %	} Klemme 2	{ 21,5 ccm Knallgas	
1,4341 -	0,2201 - = 15,35 -			24,0 - -
1,2008 -	0,1842 - = 15,34 -			22,5 - -
Kupfervitriol	Kupfer			
1,1531 g	0,2910 g = 25,23 %	} Klemme 7	{ 2,5 - -	
0,9787 -	0,2476 - = 25,30 -			2,5 - -
1,0092 -	0,2556 - = 25,32 -			2,5 - -
0,9938 -	0,2515 - = 25,30 -	} Klemme 8	{ 2,0 - -	
1,0088 -	0,2550 - = 25,27 -			2,0 - -

#### Versuchsreihe III.

Dieselbe bestätigt die Anwendbarkeit des Apparates zur gleichzeitigen Bestimmung von Nickel, Antimon und Kupfer. Die Gesamtzahl der Analysen betrug wiederum 8. Die aus

5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie lieferte 65 ccm Knallgas in der Minute.

Angewendet	Gefunden			
Nickel-				
ammonium-	Nickel			
sulfat				
1,3022 g	15,30 %	} Klemme 3	{ 21,0 ccm Knallgas	
1,1520 -	15,27 -			22,0 - -
1,4391 -	15,32 -			22,0 - -
Antimon-	Antimon			
trisulfid				
0,1609 g	71,44 %	} Klemme 9	{ 1,0 - -	
0,1691 -	71,47 -			1,0 - -
0,1626 -	71,49 -			1,0 - -
Kupfervitriol	Kupfer			
0,2527 g	25,30 %	} Klemme 7	{ 3,6 - -	
0,2550 -	25,30 -			3,6 - -

Die Stromstärke der Batterie betrug nach Beendigung der beiden letzten Versuchsreihen annähernd die Hälfte.

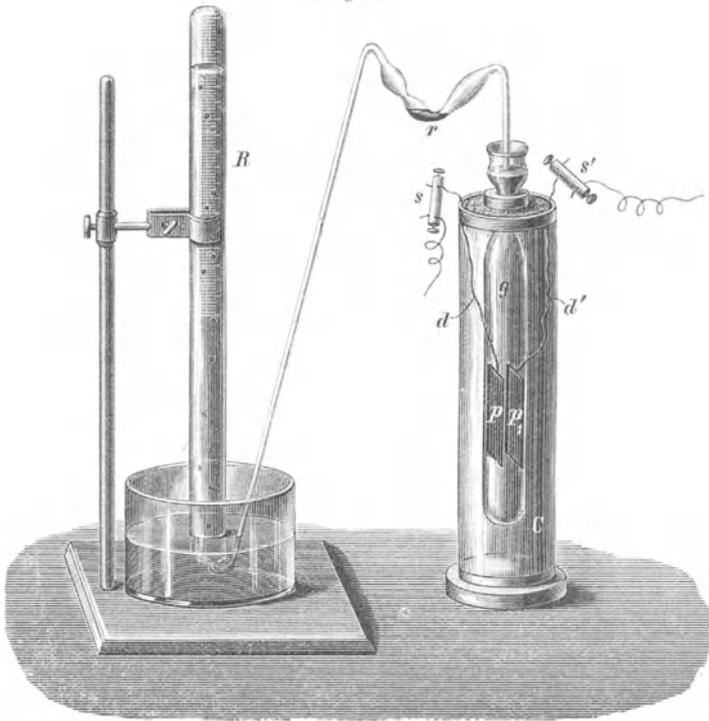
Diese Versuche beweisen deutlich die praktischen Vorzüge des neuen Rheostaten. Will man 8 Eisenbestimmungen gleichzeitig (Reihe I) ohne diesen Rheostaten ausführen, so gehören hierzu ebensoviele Rheostaten anderer Konstruktion und mindestens 16 Elemente. Zu 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen gleichzeitig sind erforderlich, 16 Bunsen'sche Elemente und 8 Rheostaten bzw. 6 Elemente, 3 Rheostaten und 5, aus je 3—4 Meidinger'schen Elementen gebildete Batterien, letztere zur Bestimmung des Kupfers. Aehnlich verhält es sich mit den Analysen, welche unter III ausgeführt sind.

### Die Messung der Stromstärke.

Die Einheit der Stromstärke heisst Ampère, die der elektromotorischen Kraft heisst Volt und die Einheit des Widerstandes Ohm. In einem Stromkreise, dessen Widerstand gleich ist 1 Ohm, liefert 1 Volt die

Stromstärke 1 Ampère. 1 Ohm ist gleich 1,0615 Siemens-Einheiten, S. E. (1 S. E. = Quecksilbersäule 1 m lang und 1 qmm Querschnitt bei 0°). 1 Volt ist gleich 0,95 Daniell (D = elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes). 1 Ampère =  $\frac{0,85 D}{1 S E}$ ; 1 Ampère = 10,436 ccm Knallgas bei 0° und 760 mm

Fig. 25.



Druck, = 19,69 mg Kupfer = 67,1 mg Silber in einer Minute. Die in ccm Knallgas gemessene Stromstärke giebt mit 0,0958 multiplicirt die Stromstärke in Ampère.

Zur Messung der Stromstärken benutzt man entweder die chemischen oder magnetischen Wirkungen des Stromes. Nach dem ersteren Verfahren wird die Stromstärke einfach

durch galvanische Zersetzung des Wassers und Messung der gebildeten Menge von Knallgas bestimmt. Man benutzt hierzu einen besonderen Apparat, das Voltameter, dessen Einrichtung aus Fig. 25 ersichtlich ist. In das mit reiner verdünnter Schwefelsäure von 33 % theilweise gefüllte cylindrische Gefäss  $g$  sind 2 Platinbleche  $p$  und  $p_1$ \*) an den Platindrähten  $d$  und  $d_1$  eingeschmolzen. Zur Abkühlung der verdünnten Schwefelsäure ist das Gefäss in einen grösseren, mit Wasser gefüllten Cylinder  $C$  eingesetzt. Die beiden Platindrähte münden in den Polschrauben  $s$  und  $s_1$ , welche mit der Batterie verbunden werden. Das sich entwickelnde Knallgas passirt die Röhre  $r$ , welche eine kleine Menge Wasser enthält, und gelangt dann in die in  $\frac{1}{10}$  ccm eingetheilte, mit Wasser gefüllte Messröhre  $R$ . Will man mit dem Voltameter Strommessungen ausführen, so sättigt man zunächst das zum Absperren des Gases dienende Wasser mit Knallgas und beobachtet alsdann mit Hülfe einer Sekundenuhr die Menge von Knallgas, welche der Strom innerhalb einer Minute oder bei schwächeren Strömen während einer grösseren Zeitdauer erzeugt. Für vergleichende Messungen ist die Reduktion des Gasvolumens auf 0° und 760 mm Druck erforderlich.

Bedeutet  $v$  das beobachtete Volumen des Knallgases,  $v_1$  das auf 0° und 760 mm Quecksilber reducirte Volumen,  $t$  die beobachtete Temperatur,  $h$  den in mm Quecksilber von 0° gemessenen Druck, unter welchem das Gas aufgefangen wurde, so ist:

$$v_1 = \frac{v}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{h}{760}$$

Bezeichnet  $l$  die Höhe der Flüssigkeitssäule in mm über

---

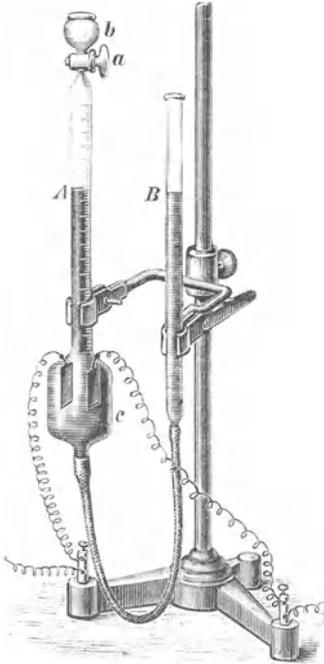
\*) In den von mir benutzten Apparaten ist jedes Platinblech 31 mm lang und 13 mm breit, der Abstand der Bleche von einander beträgt 20 mm.

der Oberfläche,  $s$  die Dichtigkeit der Flüssigkeit,  $b$  den Barometerstand, so ist:

$$h = b - 1 \frac{s}{13,6^*)}$$

Die obige, bislang gebräuchliche Form des Voltameters zeigt sich im Gebrauch wenig bequem, abgesehen davon, dass beim Ablesen des Gasvolums im Eudiometer der Druck ganz unberücksichtigt bleibt. Füllt man daher die Mess-

Fig. 26.



röhre nicht vor einem jeden Versuch ganz mit Wasser an, so fallen die Angaben bei ein und derselben Stromstärke verschieden aus, je nach der Menge von Knallgas, welche das Eudiometer bereits enthält. J. Walter hat einen Apparat für elektrolytische Analyse konstruirt, welcher um Vieles handlicher als der bisher gebräuchliche, und auch frei von dem erwähnten Fehler ist. In der von Walter vorgeschlagenen Form lässt der Apparat sich aber nicht verwenden, da die Strommessungen, welche meinen elektrolytischen Methoden speciell zu Grunde liegen, auf Anwendung eines Voltameters mit Platinelektroden von 31 mm Länge, 13 mm Breite und 20 mm Abstand von

einander sich beziehen. Herr G. Neumann, früher Assistent am hiesigen Laboratorium, hat nun den Walter'schen Apparat entsprechend modificirt. Das in Fig. 26 abgebildete Voltameter

\*) 13,6 spec. Gewicht des Quecksilbers.

besteht aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilten, 40 ccm fassenden Röhre *A*. Die Theilung beginnt unter dem Hahn *a*. Unterhalb der Graduirung erweitert die Röhre sich derartig, dass sie bequem die 31 mm langen und 13 mm breiten Platinelektroden, in dem erwähnten Abstände von einander, aufzunehmen vermag. Das dadurch entstehende cylindrische Gefäss *c* verzüngt sich alsdann wieder, und steht durch einen Gummischlauch mit dem Niveauröhr *B* in Verbindung. Von den Platinelektroden führen durch die Wandung von *c* Platindrähte, deren Enden ösenförmig umgebogen sind. Es ist zweckmässig, den Apparat in dem aus der Figur ersichtlichen Stativ zu befestigen. Das Voltameter wird mit 33procentiger Schwefelsäure gefüllt, und durch Heben der Niveauröhre *B* und Oeffnen des Hahnes *a*, die Säure bis zur Nullmarke gedrängt. Der kleine Trichter *b* nimmt die event. über den Glashahn steigende Säure auf. Nachdem *a* geschlossen ist, verbindet man die Elektroden mit der Stromquelle und entwickelt Knallgas, dessen Menge man nach Unterbrechung des Stromes und Einstellen in das Niveau erfährt. Ehe man das Niveau einstellt, ist der Apparat schwach zu erschüttern und so lange zu warten, bis alle Gasblasen in der Messröhre aufgestiegen sind.

Die andere Art der Messung des Stromes, welche auf Ablenkung der Magnetnadel durch den Strom basirt, wird mit Hülfe eines Galvanometers, einer Tangentenbussole, Sinusbussole oder anderer Instrumente ausgeführt.

Um die an der Bussole beobachtete Ablenkung der Nadel in chemischem Maasse auszudrücken, schaltet man mit derselben gleichzeitig ein Voltameter in den Stromkreis ein und beobachtet sowohl die Ablenkung der Nadel, als das Volumen Knallgas (auf 0° und 760 mm reducirt), welches in einer Minute entwickelt wird. Bezeichnet man das Vo-

lumen mit *v*, so hat man den Quotienten  $\frac{\text{tang } a}{v}$ , als eine

charakteristische Grösse für die Bussole.\*) Ist der Reduktionsfaktor der Bussole  $= R$ , so ist die Stromstärke  $J$ , welche die Ablenkung  $a$  hervorbringt,

$$J = R \cdot \tan a.$$

Werden beispielsweise, bei Einschaltung von Voltameter und Tangentenbussole gleichzeitig, in einer Minute  $v = 12,3$  ccm Knallgas entwickelt und beobachtet man den Ablenkungswinkel  $a = 15^\circ 30'$ , so ist

$$R = \frac{12,3}{\tan 15^\circ 30'} = 44,35.$$

Wird mit derselben Bussole bei einem anderen Versuch der Ablenkungswinkel  $a_1 = 25^\circ$  beobachtet, so ist die Stromstärke  $J$  in chemischem Maasse

$$J = 44,35 \tan 25^\circ = 20,68^{**}).$$

Ueber das Messen der Stromstärke mit Hülfe des Siemens'schen Torsionsgalvanometers ist Seite 27 das Nöthige mitgetheilt.

Zur Messung der Stromstärke eignet sich speciell das von Kohlrausch konstruirte Federgalvanometer, dessen Anwendung zur Messung der Stromstärke in Ampère ich S. 33 bereits erwähnte und welches von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M. in verschiedenen Grössen ausgeführt wird. Im hiesigen Laboratorium werden Instrumente mit einer Skaleneintheilung von 0 bis 2 Ampère, welche das Ablesen von Unterabtheilungen von Ampère gestattet, benutzt.

Bisher haben die meisten Chemiker, welche sich mit elektrolytischen Arbeiten beschäftigt haben, die Stromstärken in chemischem Maasse, d. h. in ccm Knallgas, ausgedrückt und zur Messung sich fast ausschliesslich des Voltameters

---

\*) Man bezeichnet die Stärke eines Stroms, welcher in einer Minute 1 ccm Knallgas liefert, mit 1. Ein Strom, welcher in einer Minute  $v$  ccm Knallgas liefert hat die Stromstärke  $J = v$ .

\*\*\*) A. Winkelmann. Physik. Lehren (bei Vieweg, Braunschweig).

bedient. Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Knallgasvoltmeter zu wissenschaftlichen Messungen ganz unbrauchbar ist, weil es u. A. eine bedeutende Spannung für sich verlangt, welche unter Umständen um vieles grösser ist, als die des Versuchs\*). Ferner beziehen sich die bisherigen in der Literatur enthaltenen Angaben durchweg auf Messung des Stroms vor Einschaltung der Zersetzungszelle und nicht, wie es sich von selbst versteht und wie es Seite 28 beschrieben wurde, unter gleichzeitiger Einschaltung von Voltmeter (oder Galvanometer) und Zersetzungszelle in den Stromkreis. Wenn ich bei meinen, in den folgenden Blättern niedergelegten experimentellen Arbeiten dieses Verfahren der Stromstärkemessung beibehalten habe, so geschah es der einfachen Ausführung und ganz besonders deswegen, weil die in gedachter Art gewonnene Kenntniss der Stromstärke zu den Zwecken der quantitativen Analyse vollständig genügt. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist zur Ausführung einer quantitativen Bestimmung oder Trennung eine ganz bestimmte Stromstärke nicht erforderlich, es schwankt dieselbe innerhalb gewisser Grenzen, so dass es bei der grössten Zahl der Bestimmungsmethoden auf ein plus oder minus von mehreren Kubikcentimetern Knallgas in der Minute keineswegs ankommt. Nur hierdurch ist es möglich, dass ohne weitere Schwierigkeiten Analysen durch Elektrolyse ausgeführt werden können.

Die in den nachfolgenden Blättern enthaltenen Angaben über Stromstärken sind selbstverständlich nur unter der Annahme zutreffend, dass die Wiederholung der Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen (gleiche Grösse und Form der Elektroden, gleicher Abstand derselben von einander, annähernde Konzentration u. s. w.) ausgeführt werden.

---

\*) Vergleichende Angaben mit Knallgasvoltmeter sind nur dann möglich, wenn die Platinplatten sowohl gleiche Grösse als gleichen Abstand von einander haben und die Konzentration der Säure eine gleiche ist.

Will man sich von der Form der Elektroden unabhängig machen, so ist neben der Kenntniss der Stromstärke die der Stromdichte (d. h. das Verhältniss der Stromstärke zur Polfläche, an welcher die Elektrolyse erfolgt) erforderlich. Bezeichnet man die Stromdichte mit  $D$ , die Stromstärke mit  $J$  und die Polfläche der Elektrode, an welcher der Metallniederschlag erfolgen soll, mit  $O$ , so ist  $D = \frac{J}{O}$ .

In diesem Falle muss demnach die Oberfläche  $O$  annähernd bestimmt werden. Wendet man stets ein und dieselbe Form der Elektroden, beispielsweise eine Platinschale als negative Elektrode an, so ist es bequem, die Oberfläche derselben, bei Füllung mit Flüssigkeit bis zu verschiedenen Höhen zu kennen.

Für die in Figur 27 (S. 56) abgebildete und beschriebene Platinschale besteht zwischen Oberfläche (in Quadratcentimeter ausgedrückt) und Inhalt (in ccm ausgedrückt), annähernd das folgende Verhältniss:

Oberfläche	Inhalt	Oberfläche	Inhalt
qcm	ccm	qcm	ccm
63	50	113	150
92	100	124	175

Im Laboratorium der Münchener Hochschule ist das Verhältniss der Stromstärke zur Elektrodenoberfläche für eine Anzahl von Metallen bestimmt und sind im vorliegenden Buche diese Bestimmungen an entsprechender Stelle aufgenommen worden. Die für jeden Fall anzuwendende normale Stromdichte ist als  $N \cdot D_{100}$  bezeichnet, bezogen auf 100 Quadratcentimeter der Elektrodenoberfläche, auf welcher das Metall niedergeschlagen werden soll.

Für eine Fläche von der Grösse  $O$  leitet sich die entsprechende Stromstärke aus der Formel  $J = (N \cdot D_{100}) \cdot \frac{O}{100}$  ab.

Ist z. B. für die Abscheidung von Eisen aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes  $N \cdot D_{100} = 0,5$  Ampère,

so ist, wenn beispielsweise  $O = 180$  qcm beträgt, die Stromstärke in Ampère  $= 0,5 \cdot \frac{180}{100} = 0,9$ .

Sämmtliche diesbezüglichen Angaben des Münchener Laboratoriums verstehen sich selbstverständlich unter gleichzeitiger Einschaltung des Ampèremeters und der Zersetzungs- zelle in den Stromkreis.

### Die Ausführung der Analyse.

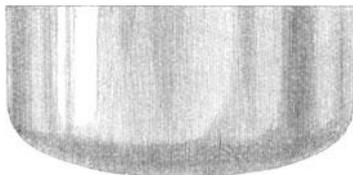
Die Ausführung einer quantitativen Analyse durch Elektrolyse verlangt vor allen Dingen die Beachtung grösster Reinlichkeit. So wenig es möglich ist, in der Galvano- plastik irgend einen Metallüberzug auf einem Gegenstand zu erzeugen, wenn letzterer nicht vor Einsenkung in's Bad auf das allersorgfältigste gereinigt wurde, ebensowenig ist es möglich, eine quantitative Elektrolyse mit Erfolg durchzuführen, wenn nicht die als Kathode dienende Metallfläche vorher tadellos gereinigt und entfettet wird. Dasselbe be- zieht sich auch auf die Metallkontakte der Elemente, ferner auf die zur Einführung des Stromes dienenden Gestelle u. s. w., da sonst Unterbrechung oder Schwächung des Stromes un- vermeidlich ist.

Der Natur der Sache nach erscheint es vortheilhaft, die Oberfläche der Kathode möglichst gross zu wählen, da das ausgeschiedene Metall auf derselben besser haften muss. Wenn irgend ein Metall aus einem Lösungsmittel sich in dichter Form ausscheidet, wie dieses bei der Elektrolyse von oxalsauren Doppelsalzen der Fall ist, so ist die durch Vergrösserung der Kathode vermehrte Aussicht der Oxy- dation des Metalls von keinem Belang.

Bei der Abscheidung von Superoxyden (z. B. Blei- oder Mangansuperoxyd), welche überhaupt schlechter festhaften, spielt die Grösse der Elektroden, auf welchen dieselben aus- geschieden werden sollen, jedenfalls eine grosse Rolle.

Platintiegel zu elektrolytischen Fällungen anzuwenden, ist daher nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausscheidung weniger Milligramme handelt, da, abgesehen von der geringen Oberfläche der Kathode, die Entfernung der beiden Elektroden von einander nicht genügend ist, um eine Ausscheidung des Metalls in dichter Form zu ermöglichen.

Fig. 27.



Aus diesen Gründen benutze ich als negative Elektrode eine dünn ausgeschlagene Platinschale, ca. 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe und ca. 200 ccm Inhalt. Die Schale hat die in

Fig. 27 in  $\frac{1}{2}$  nat. Grösse abgebildete Form. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können zur Elektrolyse nicht verwendet werden.

Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man beispielsweise gehämmerte Schalen zur Reduktion von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultirt nach dem Auflösen des Metalls in Säure stets ein grauer Anflug von Platinschwarz, welcher selbst durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat schwer entfernt werden kann und weitere Bestimmungen von Metallen in der Schale erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polirte und vor Allem gut gereinigte Schalen zur Elektrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zwecke zu reserviren.

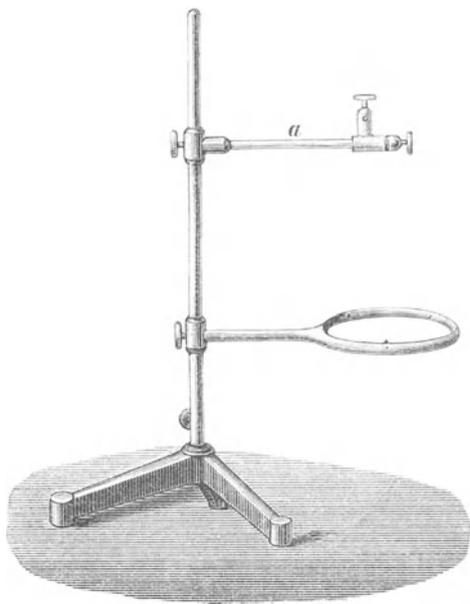
Als Anode, positive Elektrode, benutze ich ein mässig dickes Platinblech von etwa 4,5 cm Durchmesser, welches an einem ziemlich starken Platindraht leitend befestigt ist (Fig. 28). Es ist zweckmässig, um während der Elektrolyse Mischung der Lösung zu ermöglichen, das Platinblech mit

Hülfe eines Korkbohrers zu durchlöchern. Unterlässt man letzteres, so zeigt es sich, dass, infolge Vereinigung einer Anzahl kleiner Gasbläschen zu einer Gasblase unterhalb der Anode ein Platzen derselben am Rande der Schale eintritt, und eine gewisse Menge von Lösung verspritzt wird, was unter Umständen geringe Verluste zur Folge haben kann.

Fig. 28.



Fig. 29.



In neuester Zeit benutze ich als positive Elektrode eine solche von der Form der in Fig. 27 abgebildeten Platinschale, von 50 mm Durchmesser und 20 mm Tiefe. Um eine bessere Circulation der Flüssigkeit und raschere Reduction zu ermöglichen, ist die Elektrode an fünf Stellen durchbrochen. Diese Form der Elektrode ist besonders zur Bestimmung derjenigen Metalle geeignet, welche unter gewissen Verhältnissen Neigung haben, sich schwammig abzuschcheiden, wie beispielsweise Kadmium und Wismuth.

Zur Aufnahme von Anode und Kathode dienen ursprünglich, nach einem Vorschlage von anderer Seite, zwei besondere Gestelle. Diese habe ich zu einem einzigen Stativ vereinigt, welches mit einem zur Aufnahme der Platinschale bestimmten Metallring, an welchem drei kurze Platinkontaktstifte festgenietet sind, und einem zur Befestigung der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm *a* aus Glas versehen wird. Fig. 29. Der Gebrauch dieses Stativs hat jedoch den Uebelstand, dass das Messingstativ, an welchem

Fig. 30.

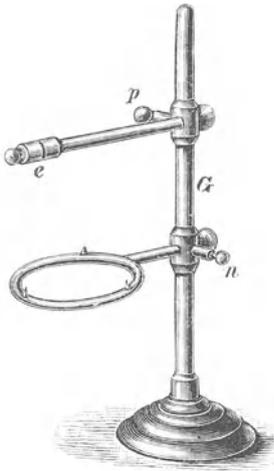
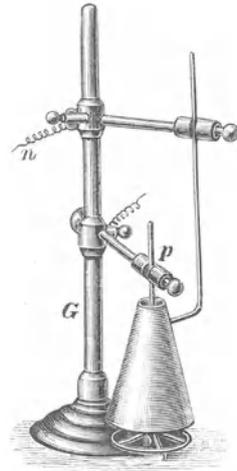


Fig. 31.



Ring und Glasarm befestigt sind, von den Dämpfen im Laboratorium stark angegriffen wird, was Kontaktunterbrechung während der Elektrolyse zur Folge haben kann. Seit längerer Zeit hat sich das in Fig. 30 abgebildete Stativ sehr gut bewährt. Ring und Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt, *n* wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt. Will man statt einer Platinschale einen Platinkonus zur Abscheidung eines Metalls

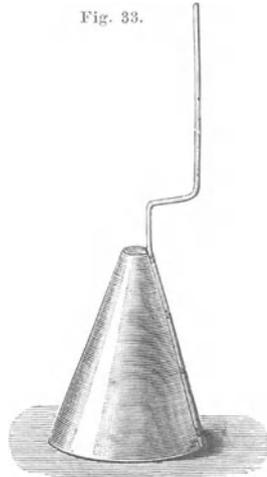
verwenden (s. weiter unten), so befestigt man an der Glasstange zwei Arme, wie dies aus Fig. 31 ersichtlich ist. Diese Anordnung ist auch zweckmässig, wenn es sich darum handelt, aus sauren Lösungen Metalle auszuschcheiden: man hebt das Gestell mit den Elektroden rasch aus der Flüssigkeit heraus, senkt dasselbe ohne Verzug in ein geeignetes, theilweise mit Wasser gefülltes Glas und entfernt alsdann das Wasser an der negativen Elektrode durch Aufspritzen von Alkohol.

Bei Anwendung einer Platinschale kann man dieselbe auf ein Metalldreieck und dieses auf ein Becherglas stellen

Fig. 32.



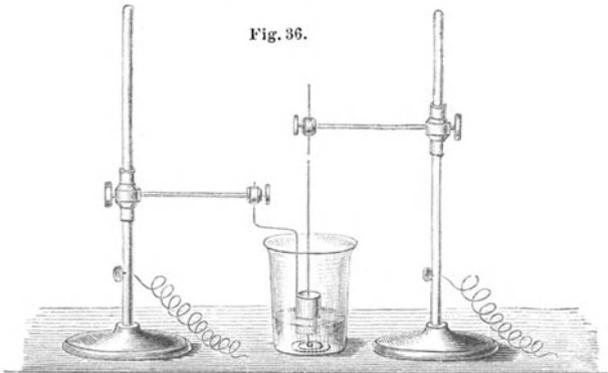
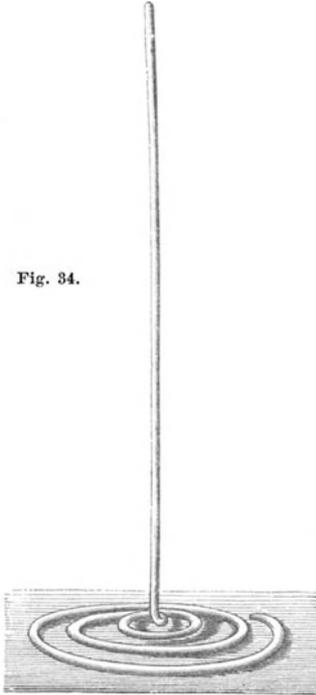
Fig. 33.



und nach beendeter Zersetzung die Säure durch einen Strahl Wasser aus der Schale verdrängen.

Die von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-direktion in Vorschlag gebrachten Elektroden, welche dort fast ausschliesslich zu Kupferbestimmungen benutzt werden, sind in den Figuren 32—37 abgebildet. Je nachdem grössere oder geringere Mengen eines Metalls zu bestimmen sind, wendet man entweder das in Fig. 32 ( $\frac{1}{3}$  natürl. Grösse) abgebildete cylinderförmige Platinblech oder den in Fig. 33 ( $\frac{1}{3}$  natürl. Grösse) abgebildeten Platinmantel an. Als posi-

tive Elektrode dient dann entweder ein spiralförmig aufgewundener dicker Platindraht, Fig. 34, oder die in Fig. 35



abgebildete Elektrode. Die Anordnung der einzelnen Theile bei Anwendung von 2 Stativen statt des S. 58 beschriebenen Gestells, ist aus den Figuren 36 und 37 leicht ersichtlich.

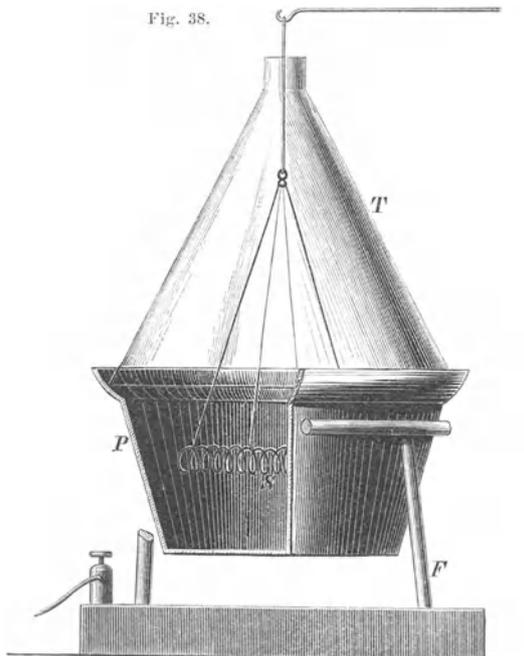
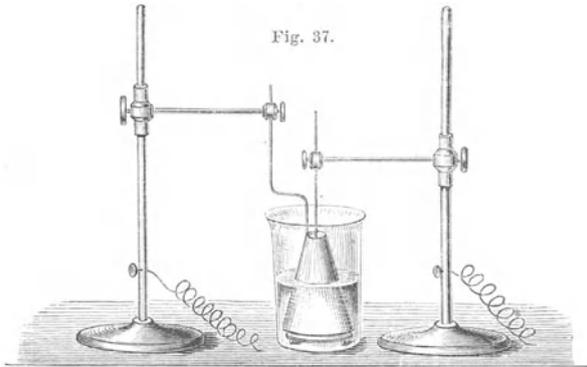
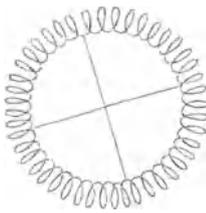


Fig. 39.



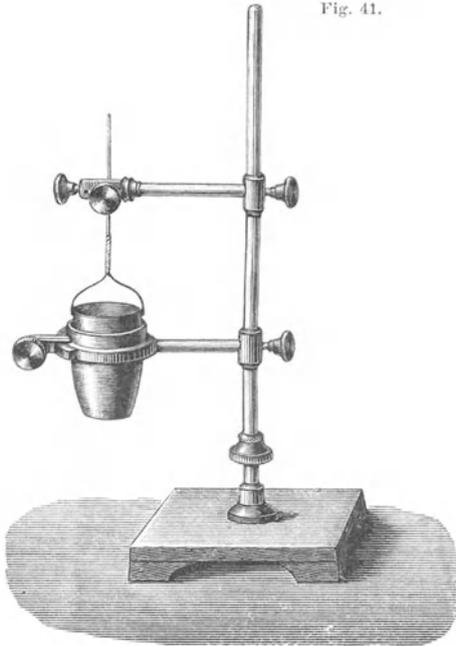
Herpin benutzt zur Ausführung von Elektrolysen den in Fig. 38 abgebildeten Apparat. Die auf einem Dreifuss *F* ruhende Platinschale *P* wird mit dem negativen Pol, die Platinspirale *S* (in Fig. 39 gesondert abgebildet) mit dem positiven Pole in Verbindung gebracht. Um Verlust durch Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist die Schale mit einem Glastrichter *T* bedeckt.

Riche verwendet als Kathode einen an beiden Seiten

Fig. 40.



Fig. 41.



offenen Platinkonus, Fig. 40, welcher die Form eines Tiegels hat und mit einem Bügel versehen ist. Um während der Reduktion eine gleichmässige Konzentration der Flüssigkeit zu ermöglichen, sind in den Konus längliche Oeffnungen

geschnitten. Der Konus wird in einen Platintiegel eingesenkt, so dass der Abstand 2—4 mm beträgt. Die ganze Anordnung ergibt sich aus Fig. 41.

Was nun die Ausführung der Elektrolyse selbst anbelangt, so sind zur Ueberführung in oxalsaure Doppelverbindungen (siehe Seite 6) Sulfate am geeignetsten, weniger gut sind Chloride, während Nitrate ganz ungeeignet sind. Hat man Chloride angewendet und tritt bei der Elektrolyse der Geruch nach Chlor auf, so muss man nach und nach soviel Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auflösen, bis der Geruch verschwindet. Zur Bildung der Doppelsalze wird bald Kaliumoxalat, bald Ammoniumoxalat und zuweilen auch ein Gemenge beider angewendet.

Da heisse Flüssigkeiten den Strom besser leiten, so wird vielfach die vorher erhitzte Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen. In einzelnen Fällen erfordert indess die Ausführung derselben eine Flüssigkeit von gewöhnlicher Temperatur.

Zur Ausführung einiger Bestimmungen und Trennungen empfiehlt es sich, die zu elektrolysirende Flüssigkeit fort-dauernd auf höchstens 50° zu erhitzen. Welchen Einfluss das Erwärmen auf die Zeitdauer der Elektrolyse ausübt, mögen folgende Versuche belegen. Es wurden annähernd gleiche Mengen von Eisen und Nickel unter möglichst gleichen Bedingungen (Stromstärke, Konzentration etc.) sowohl aus einer Lösung von etwa 50°, als aus einer solchen von etwa 15° ausgeschieden.

### Eisen.

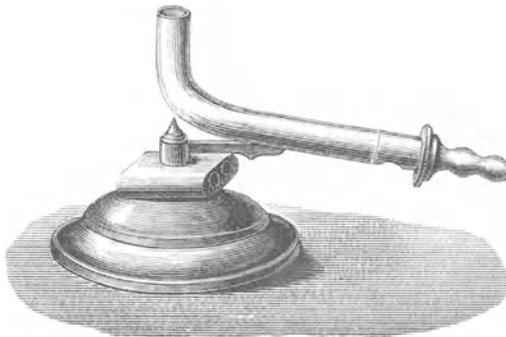
	Angewendet	Gefunden	Stromstärke	Zeitdauer Std. Min.
I	0,2385 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kalt electrolys.)	0,2384 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 ccm Knallgas	4 20
	0,2345 - - (warm - -)	0,2342 - -	11 - -	2 10
II	0,2246 - - (kalt - -)	0,2244 - -	10 - -	4 10
	0,2369 - - (warm - -)	0,2369 - -	10 - -	2 15

**Nickel.**

	Angewendet	Gefunden	Stromstärke	Zeitdauer Std. Min.
I	0,2660 g Ni (kalt electrolys.)	0,2660 g Ni	13 ccm Knallgas	7 25
	0,2660 - - (warm - - )	0,2659 - -	13 - -	2 20
II	0,2660 - - (kalt - - )	0,2661 - -	13 - -	7 30
	0,2660 - - (warm - - )	0,2660 - -	13 - -	2 20

Aus den vorstehenden Versuchen geht auch hervor, dass bei Anwendung heisser Lösungen die Stromstärke erheblich reducirt werden kann, wenn es auf Beschleunigung der Elektrolyse nicht ankommt.

Fig. 42.



Die im vorliegenden Buche enthaltenen Angaben beziehen sich, wo nicht das Gegentheil bemerkt wird, auf Lösungen von gewöhnlicher Temperatur.

Zur Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 50° (dieselbe darf in keinem Falle zum Sieden erhitzt werden, da sonst das reducirte Metall von der Platinschale abblättert und alsdann nicht bestimmt werden kann) benutzt man Brenner von nebenstehender Form (Fig. 42). Man kann auch die Hülse eines Bunsen'schen Brenners abschrauben und die aus dem zickzackförmigen Einschnitt brennende, leuchtende Gasflamme, welche bis auf wenige Millimeter Höhe zu reduciren ist, zur Erwärmung der Flüssigkeit benutzen. Die

Entfernung der Schale vom Brenner muss etwa 15 cm betragen. Um eine gleichmässige Ausscheidung des zu reducirenden Metalls auf allen Punkten der Schale zu ermöglichen, muss gleichmässige Erwärmung der Platinfläche bewirkt werden. Letzteres lässt sich am einfachsten mit Hülfe einer Unterlage von dünnem Asbestpapier erreichen, welches so ausgeschnitten wird, dass die Platinkontakte der Schale tragenden Gestells frei bleiben. Die Anwendung von Asbestpapier verhindert auch, dass die Flüssigkeit in's Kochengeräth.

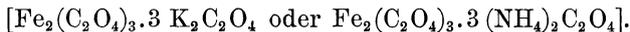
Bei längerer Einwirkung des Stroms ist das Verdampfen einer kleinen Menge von Flüssigkeit nicht zu vermeiden. Letzteres hat nun zur Folge, dass ein Theil des reducirten Metalls der Einwirkung von Wasserdampf und Luft ausgesetzt wird. Zur Vermeidung der Oxydation des durch Verdampfen blossgelegten Metalls giesst man von Zeit zu Zeit wenig Wasser auf das die Schale bedeckende Glas, so dass das Metall stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Nach beendeter Fällung führt man die in der Schale befindliche Flüssigkeit ohne Verlust in ein Becherglas über, spült die Schale nacheinander dreimal mit etwa 5 ccm kaltem Wasser und alsdann ebenso oft mit reinem, absolutem Alkohol aus. Die etwa 5 Minuten lang im Luftbade bei 70 bis 90° C. getrocknete Schale lässt man im Exsikkator völlig erkalten und bestimmt deren Gewicht.

## Gewichtsbestimmung der Metalle.

### Eisen.\*)

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes\*\*) mit Kalium- oder Ammoniumoxalat, so entsteht ein intensiv gelbroth gefärbter Niederschlag von Eisenoxyduloxalat, welcher im Ueberschusse des Reagens unter Bildung von Doppelsalz mit gelbrother Farbe löslich ist.



Eisenoxydsalze werden durch die genannten Oxalate nicht gefällt, es entsteht bei genügender Menge der letzteren eine mehr oder weniger grüne Lösung von Eisenoxyddoppelsalz. Unterwirft man die Lösung desselben der Elektrolyse, so bildet sich zunächst Eisenoxydul-doppelsalz, welches weiter unter Abscheidung von metallischem Eisen zerlegt wird; die grün gefärbte Flüssigkeit geht demnach durch Roth in farblos über. Hiernach ist also die Bestimmung des Eisens in den Lösungen der Oxydulsalze rascher ausführbar als die in den Lösungen der Oxydsalze. Zur Elektrolyse ist das Kaliumeisendoppelsalz aus dem Grunde nicht geeignet, weil das durch Zersetzung des Kaliumoxalats entstehende Kaliumkarbonat seinerseits einen Niederschlag

---

\*) Methode des Verfassers.

\*\*) Wie schon S. 63 erwähnt, sind Sulfate am geeignetsten, weniger gut sind Chloride, während Nitrate ganz ausgeschlossen sind. Gegenwart von Phosphorsäure ist nicht hinderlich.

von Eisenkarbonat erzeugt, in Folge dessen eine vollständige Reduktion unmöglich ist. Die Elektrolyse des Ammoniumeisendoppelsalzes geht bei einem genügenden Ueberschusse von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung, von Statten. Enthält die Eisenlösung freie Chlorwasserstoffsäure, so ist es zweckmässig, dieselbe durch Eindampfen im Wasserbade zu entfernen.

Freie Schwefelsäure kann man mit Ammoniak neutralisieren, da das sich bildende Ammoniumsulfat die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit nur erhöht. Nitrate werden durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Sulfate oder Chloride übergeführt.

Zur Ausführung der Bestimmung löst man, unter Annahme, dass bis 1 g Eisen in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit vorhanden sein kann, ca. 6 g Ammoniumoxalat in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen in der Platinschale auf und fügt alsdann die Eisenlösung nach und nach unter Umrühren hinzu\*). Man verdünnt mit Wasser auf 150—175 ccm und unterwirft die warme Lösung der Elektrolyse (siehe Seite 64). Man leitet die Zersetzung mit einem Strome von 8—10 ccm Knallgas in der Minute ein und verstärkt gegen Ende der Reduktion, zur Beschleunigung der Ausscheidung der letzten Mengen, auf 12—15 ccm Knallgas. Falls sich während der Elektrolyse ein rother flockiger Eisenoxydniederschlag bilden sollte, fügt man tropfenweise Oxalsäure bis zur Lösung hinzu.

---

\*) Es ist nicht zweckmässig, das oxalsaure Ammonium zu einer Eisenoxydulsalzlösung hinzuzufügen, da sich hierbei schwer lösliches Eisenoxyduloxalat ausscheidet, welches erst durch längeres Erwärmen in lösliches Doppelsalz übergeführt wird. Ist nur Eisenoxydsalz in Lösung, so ist es gleichgültig, ob man in dieser das oxalsaure Ammonium auflöst, da kein Niederschlag hierbei entsteht.

Zur Erkennung der Endreaktion nimmt man mit Hilfe eines Kapillarrohres eine geringe Menge der entfärbten Flüssigkeit aus der Schale heraus, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt mit Rhodankalium. Nach beendeter Reduktion hebt man die positive Elektrode aus der Flüssigkeit heraus, giesst letztere sofort ab und spült die Schale nacheinander dreimal mit kaltem Wasser (jedesmal etwa 5 ccm) und dreimal mit reinem absolutem Alkohol aus. Die Schale trocknet man wenige Minuten im Luftbade bei einer Temperatur von 70° bis 90° C. und bestimmt nach dem Erkalten deren Gewicht.

Das ausgeschiedene Eisen besitzt eine glänzende, stahlgraue Farbe; dasselbe haftet sehr fest auf der Schale und kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass Oxydation eintritt.

Nach den Versuchen im Münchener Laboratorium wird die 8 g oxalsaures Ammonium enthaltende und mit Wasser passend verdünnte Lösung unter Erwärmen mit  $N.D_{100} = 0,5-1,0$  Ampère elektrolysiert (siehe hierüber S. 54). F. Rüdorff hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen die Fällung des Eisens aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes unter Anwendung von Meidinger'schen Elementen gelingt. (siehe hierüber S. 36). Die zu elektrolysirende Eisenlösung darf höchstens 0,3 g Eisen enthalten. Man fügt bei Gegenwart von freier Säure, nach vorherigem Neutralisiren mit Ammoniak, 60 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, verdünnt mit Wasser bis ca. 120 ccm und elektrolysiert mit einer aus 6—8 Elementen bestehenden Batterie\*). Die quantitative Fällung dauert ca. 14 Stunden,

---

\*) Als Elektroden wendet Rüdorff eine Platinschale in Tiegelform (60 mm hoch, 75 mm oberen Durchmesser) von etwa 40 g Gewicht und 170 ccm Wasserinhalt, und als positive Elektrode einen dicken Platindraht, theilweise spiralförmig gewunden an (siehe Figur 34).

gegen etwa 4 Stunden, wenn man, wie oben angegeben, verfährt.

Nach den von A. Brand im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuchen gelingt die elektrolytische Fällung des Eisens aus einer mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss versetzten Lösung. Eisenoxydsalze werden durch dieses Reagens weiss gefällt und geben auf Zusatz eines Ueberschusses eine farblose, Eisenoxydulsalze eine hellgrüne Lösung. Man macht die Lösung mit Ammoniumkarbonat alkalisch und elektrolysiert mit einem Strom von 20—30 ccm pro Minute. Das Ende der Reduktion prüft man mit Schwefelammonium. Es ist erforderlich, ohne Unterbrechung des Stromes auszuwaschen, da sonst Eisen in Auflösung geht.

Edgar F. Smith fällt das Eisen mit einem Strome von 6—15 ccm Knallgas in der Minute aus einer mit Natriumcitrat und einigen Tropfen Citronensäure versetzten Lösung. Nach Versuchen, welche ich vor langen Jahren mit Citronensäure und Weinsäure behufs Trennung des Eisens von anderen Metallen angestellt habe, erhält man stets kohlenstoffhaltige Metalle, bei Gegenwart fixer organischer Säuren.

### Kobalt.

Die elektrolytische Abscheidung des Kobalts geht aus der mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzten Lösung von Kobaltammoniumoxalat sehr glatt von Statten. Das Metall scheidet sich auf der negativen Elektrode mit seinen charakteristischen metallischen Eigenschaften rasch und festhaftend ab. Man verfährt ähnlich wie vorhin und löst unter Erwärmen in der etwa 25 ccm betragenden Flüssigkeit 5—6 g Ammoniumoxalat auf, verdünnt auf 150 bis 175 ccm und unterwirft die Lösung unter Erwärmen der Elektrolyse. Hierzu verfährt man wie bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens.

Nach einer anderen Methode versetzt man die Kobalt-

lösung mit 15—20 ccm Ammoniumsulfat (300 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Liter), fügt 40 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,96 (bei mehr als 0,5 g Kobalt in der Lösung, 50—60 ccm  $\text{NH}_3$ ) hinzu, verdünnt mit Wasser auf 150—170 ccm und elektrolysiert mit einem Strome von ca. 5 ccm Knallgas ( $\text{N.D}_{100} = 0,7$  Ampère im Maximum, siehe S. 54), bei gewöhnlicher Temperatur. (Fresenius und Bergmann.) Die Gegenwart von Chloriden und Nitraten ist der Reduktion hinderlich. Schädlich wirken noch fixe organische Säuren (Citronensäure, Weinsäure), sowie Magnesiumverbindungen.

F. Rüdorff giebt für die vorstehende Methode folgende Konzentrationsverhältnisse, bei Anwendung von Meidinger'schen Elementen, an. Die Lösung, welche 0,1—0,3 g Kobalt enthalten darf, versetzt man mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat und einer gleichen Menge von Ammoniak (spec. Gew. 0,91) und elektrolysiert, nach dem Verdünnen auf 100 ccm, mit einer aus 3—6 Elementen gebildeten Batterie. Das Ende der Reaktion (man prüft nach 12—14 Stunden) wird mit Schwefelammonium ermittelt.

Nach A. Brand kann das Kobalt wie das Eisen aus der Lösung des pyrophosphorsauren Doppelsalzes ausgeschieden werden. Man versetzt mit Natriumpyrophosphat bis zur vollständigen Lösung des entstehenden pyrophosphorsauren Kobaltoxyduls, fügt Ammoniumkarbonat in geringem Ueberschuss hinzu und reducirt mit einem Strom von etwa 3 ccm Knallgas. Zur Ausfällung der letzten Spuren ist ein Strom von etwa 15 ccm Knallgas erforderlich. Das Metall muss ohne Unterbrechung des Stroms ausgewaschen werden.

### Nickel.

Die Reduktion des Nickels gelingt unter ähnlichen Verhältnissen wie die des Kobalts; das Metall scheidet sich aus der mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten

Lösung des entsprechenden Doppelsalzes, unter Anwendung des oben erwähnten Stroms, als heller dichter Ueberzug auf der negativen Elektrode ab. Das Ende der Reduktion prüft man entweder mit Schwefelammonium oder mit Kaliumsulfokarbonat und verfährt im Uebrigen wie vorhin.

Nach Fresenius und Bergmann wird das Nickel analog wie das Kobalt, auch aus einer mit Ammoniumsulfat und Ammoniak versetzten Lösung quantitativ als solches ausgeschieden. (Siehe Kobalt.)

Auch aus der Lösung des pyrophosphorsauren Doppelsalzes kann nach den Angaben von A. Brand das Nickel quantitativ gefällt werden. Man verfährt wie beim Kobalt. Mit einem Strom von 2—3 ccm Knallgas in der Minute können innerhalb 24 Stunden 0,2—0,3 g Nickel gefällt werden. Zur rascheren Abscheidung leitet man die Zersetzung mit einem Strom von etwa 20 ccm Knallgas ein.

F. Rüdorff giebt zur Ausführung der vorstehenden Methode folgende Vorschrift. Man versetzt die Nickellösung mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat, fügt 25 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,91) hinzu und elektrolysiert mit 4 bis 6 Meidinger'schen Elementen.

### Zink.

Dasselbe scheidet sich aus der Zinkammoniumdoppelsalzlösung ebenso leicht und rasch wie die vorhin erwähnten Metalle aus.

Das reducirte Metall besitzt blauweisse Farbe und haftet, wenn auch nicht so fest als Eisen, Kobalt oder Nickel, doch genügend auf der negativen Elektrode. Zur Reduktion verwendet man die nicht erwärmte Lösung, reducirt mit einem 5—6 ccm Knallgas in der Minute entsprechendem Strom und ermittelt mit Ferrocyankalium (unter Erwärmen) das Ende der Zersetzung. Das ausgeschiedene Metall, welches man in der früher angegebenen Weise mit Wasser

und Alkohol reinigt, haftet nach dem Trocknen so fest auf der Schale, dass es nur mit Mühe durch Erwärmen mit Säuren in Lösung zu bringen ist; in der Regel resultirt hierbei ein dunkler Ueberzug von Platinschwarz, welcher sich nur entfernen lässt, wenn man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, auf der Schale vor dem Tariren eine Schicht von Kupfer, Zinn oder besser Silber niederzuschlagen.

Zur Verkupferung der Platinschale zersetzt man eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Kupfersulfat mit einem Strome von 2—3 cem Knallgas und unterbricht nach einigen Stunden. Der Kupferüberzug wird mit Wasser und Alkohol abgespült und die Schale im Luftbade bei 90—100° kurze Zeit getrocknet. Einen Ueberzug von Zinn erhält man aus der Lösung des sauren oxalsauren Doppelsalzes (siehe Zinn) und einen solchen von Silber aus der Lösung in Cyankalium (siehe Silber).

Nach den Angaben von v. Miller und Kiliani löst man 4 g Kaliumoxalat und 3 g Kaliumsulfat\*) in Wasser, fügt hierzu die sorgfältig neutralisirte Zinklösung (Sulfat oder Nitrat, welche im Maximum 0,3 g Zink enthalten darf), und elektrolysiert ohne Erwärmung, mit einem Strome von  $N. D_{100} = 0,3—0,5$  Ampère (siehe S. 54). Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reduktion beendet.

Beilstein und Jawein fällen das Zink aus der Lösung von Kaliumzinkcyanür. Zu diesem Zweck versetzt man die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Entstehung eines Nieder-

---

\*) Die Reduktion des Zinks aus der Lösung von Zink-Kaliumoxalat wird vielfach als von Reinhardt und Ihle herrührend, bezeichnet. Diese Methode beschrieb ich indess im Handwörterbuch von Fehling (als damaliger Mitarbeiter), bevor die Arbeit der Genannten im Journ. f. prakt. Chemie erschien, was ich Herrn Kolbe gegenüber besonders konstatarite.

schlages und fügt Cyankalium bis zur Lösung desselben hinzu. Zur Reduktion sind 4 Bunsen'sche Elemente erforderlich. Da in Folge des starken Stroms die Flüssigkeit sich sehr stark erhitzt, so empfehlen die genannten Autoren, dieselbe abzukühlen.

Parodi und Mascazzini empfehlen zur Bestimmung des Zinks, die Lösung, welche dasselbe als Sulfat enthält, mit Natriumacetat zu versetzen und mit Citronensäure anzusäuern. Die auf ca. 175 ccm mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird der Einwirkung eines Stromes von 4 bis 5 ccm Knallgas in der Minute ausgesetzt.

Nach vollendeter Fällung muss die Flüssigkeit ohne Unterbrechung des Stroms mit Hilfe eines Hebers entfernt werden.

Nach Riche reducirt man das Zink aus essigsaurer, Ammoniumacetat im Ueberschuss enthaltender Lösung, welche durch Uebersättigen mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure erhalten wird.

F. Rüdorff giebt für vorstehende Methode folgende Vorschrift an. Zur Lösung, welche höchstens 0,25 g Zink enthalten darf, fügt man 20 ccm einer 25 procentigen Lösung von Natriumacetat und etwa 3 Tropfen verdünnte Essigsäure (50proc.). Man verdünnt mit soviel Wasser, dass in der mit Kupfer überzogenen Platinschale ein Kupferüberzug von 1—2 cm unbenetzt bleibt. Die Elektrolyse wird mit einer aus 5—6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie bewirkt. Um eine Lösung des Zinks zu verhüten, muss das Reinigen der Schale möglichst rasch bewerkstelligt werden. Zum Trocknen der Schale darf die Temperatur im Luftbade 60° nicht übersteigen.

Zur Ausführung vorstehender Methode eignen sich nur die Lösungen, welche das Zink als Sulfat enthalten.

A. Brand scheidet das Zink aus der mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss versetzten Lösung ab. (Siehe Eisen.)

Nach erfolgter Bildung des Doppelsalzes macht man mit Ammoniumkarbonat stark alkalisch und leitet die Zersetzung mit einem Strom von 5—10 ccm Knallgas pro Minute ein.

Zur vollständigen Ausscheidung des Zinks verstärkt man schliesslich den Strom auf 15—20 ccm Knallgas. Das Metall muss ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

G. Vortmann hat in meinem Laboratorium Versuche über Abscheidung von Metallen als Amalgame angestellt\*). Die Abscheidung des Zinks als Amalgam bewirkt derselbe entweder aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes (siehe S. 71.) oder aus ammoniakalischer Lösung. In der zu elektrolysirenden Zinksalzlösung löst man eine gewogene Menge von Quecksilberchlorid und 3—5 g Ammoniumoxalat, verdünnt mit Wasser und elektrolysiert. Man lässt zuerst einige Minuten einen Strom von 6—8 ccm Knallgas durch die Flüssigkeit gehen, reducirt denselben alsdann auf etwa die Hälfte und verstärkt während der Analyse allmählich auf die ursprüngliche Stromstärke.

Bezüglich des Quecksilberzusatzes ist zu beachten, dass das Verhältniss von 2—3 Theilen Quecksilber auf 1 Theil Zink nicht überschritten wird. Das erhaltene Amalgam wird nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Zur Abscheidung des Amalgams aus ammoniakalischer Lösung versetzt man mit Weinsäure und Ammoniak im Ueberschuss. Die Menge des Quecksilbers muss in diesem Falle mindestens die dreifache des Zinks betragen.

Da die Abscheidung des Zinks aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes und nach der Methode von Riche ohne jede Schwierigkeit gelingt, so bietet die Bestimmung des Metalls als Amalgam keine praktischen Vorzüge.

---

\*) Die Bestimmung des Zinks als Amalgam wurde schon von C. Luckow im Jahre 1885 angegeben.

**Mangan.**

Das Mangan gehört zu denjenigen Metallen, welche durch den Strom zu Superoxyd oxydirt und an der positiven Elektrode als solches ausgeschieden werden. Die quantitative Abscheidung als Peroxyd lässt sich aus der Lösung des Kaliummanganoxalats (aus der des Ammoniumdoppelsalzes ist die Fällung nicht vollständig), sowie aus der freien Salpetersäure oder Schwefelsäure enthaltenden Lösung irgend eines Mangansalzes erreichen. Zur Ausführung der ersteren Methode versetzt man die Lösung des Mangansalzes mit Kaliumoxalat in geringem Ueberschuss, verdünnt mit Wasser und elektrolysiert mit einem Strom von 9 bis 12 ccm Knallgas in der Minute. Kleine Mengen von Superoxyd haften genügend fest an der positiven Elektrode, so dass man dasselbe nach dem Auswaschen mit Wasser durch Glühen der vorher gewogenen Elektrode in Manganoxydoxydul überführen kann. Bei grösseren Mengen empfiehlt es sich, die Platinschale zur positiven Elektrode zu machen und nach beendeter Fällung\*) zu versuchen, ohne Filtration das ausgeschiedene Superoxyd durch Glühen in Oxydoxydul überzuführen. Ist letzteres nicht möglich, so filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser aus und führt das Mangan entweder in Oxydoxydul oder in Sulfat über.

Die vorstehende Methode gestattet, wie weiter unten ausgeführt ist, auch eine Trennung des Mangans von einer ganzen Anzahl von Metallen und gleichzeitige Bestimmung der letzteren.

Die Abscheidung des Mangans aus saurer Lösung gelingt bei Gegenwart freier Salpetersäure oder Schwefelsäure.

---

\*) Zur Ermittlung der Endreaktion ist Schwefelammonium ganz ungeeignet, da die Oxalsäure die Fällung als Sulfür sehr verzögert. Man verdampft am Besten eine kleine Probe auf dem Platindeckel und schmilzt mit Kaliumkarbonat.

Zur Ausführung der ersteren Methode säuert man die Lösung des Mangannitrats (welche höchstens 0,05 g Mn enthalten darf) mit Salpetersäure an, macht die Platinschale zur positiven Elektrode und senkt als negative Elektrode eine Platinspirale (S. 60.) ein, erwärmt andauernd im Wasserbade auf etwa 50° und elektrolysiert mit einem Strome von ca. 0,03 ccm Knallgas pro Minute. Da die Salpetersäure in Ammoniak umgesetzt wird (S. 3) so überzeugt man sich von Zeit zu Zeit ob die Flüssigkeit noch sauer reagiert; event. fügt man Salpetersäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Der Ueberzug von Mangansuperoxyd wird vorsichtig mit Wasser abgewaschen und die Schale im Luftbade bei 60° oder im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Derselbe hat die Zusammensetzung  $MnO_2 + H_2O$ . Durch Glühen geht das  $MnO_2$  in  $Mn_3O_4$  über, dessen Gewicht ebenfalls bestimmt werden kann.

Ist das Mangan als Sulfat in Lösung, so empfiehlt F. Rüdorff die Lösung mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen und mit einer aus 2 Meidinger'schen Elementen bestehenden Batterie zu elektrolysieren. Die Maximalmenge von Mangan, welche in Lösung sein darf, ist 0,04 g. Die Fällung vollzieht sich in 12—14 Stunden; man prüft mit Schwefelammonium.

Zur Entfernung des Mangansuperoxyds aus der Schale benutzt man zweckmässig stark verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Abscheidung des Mangans als Superoxyd aus der Lösung des pyrophosphorsauren Doppelsalzes versetzt man nach A. Brand die Lösung mit so viel Natriumpyrophosphat, als reichlich zur Bildung des Doppelsalzes erforderlich ist und fügt Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages hinzu. Beträgt die Menge von Mangan nicht mehr als etwa 0,02 g in 100 ccm, so elektrolysiert man mit

einem Strom von 0,1 ccm Knallgas in der Minute, bei höherem Mangengehalt leitet man die Zersetzung mit einem Strom von nur 0,01 ccm Knallgas ein und steigert erst gegen Ende auf etwa 0,4 ccm Knallgas. Brand empfiehlt das Superoxyd nur mit Wasser auszuwaschen, da auf Zusatz von Alkohol der Ueberzug leicht abblättert und führt das  $MnO_2$  durch Glühen über dem Gebläse in  $Mn_3O_4$  über. Wenn man die Platinschale zur positiven Elektrode macht, so kann man, nach den Angaben von Brand, aus einer 150 ccm betragenden Flüssigkeit 0,2 g Mn als Superoxyd fest haftend abcheiden.

#### Aluminium. Chrom. Uran. Beryllium.

Unterwirft man das Aluminiumammoniumoxalat in der Lösung eines Ueberschusses von Ammoniumoxalat der Einwirkung des Stromes, so wird in dem Maasse, als das Ammoniumoxalat in Ammoniumkarbonat umgesetzt wird, das Aluminium in Form von Hydroxyd aus der Flüssigkeit ausgeschieden. Ist die Oxalsäure oxydirt, so kocht man bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und führt das Hydroxyd durch Glühen in  $Al_2O_3$  über.

Uran verhält sich wie Aluminium.

Das Chromoxydammoniumoxalat wird durch Einwirkung des Stroms unter Bildung von Ammoniumchromat oxydirt. Zur Bestimmung der Chromsäure zersetzt man das Ammoniumhydrokarbonat durch Kochen, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Blei- oder Baryumacetat.

Bei der Elektrolyse des Berylliumammoniumoxalats wird unter der Voraussetzung, dass eine kalte Lösung angewendet wird, das Beryllium durch das entstehende Ammoniumhydrokarbonat in Lösung gehalten.

Das Verhalten von Aluminium, Chrom, Uran und Beryllium wird, wie weiter unten erörtert, zur Trennung der-

selben von einander, sowie von allen denjenigen Metallen benutzt, welche aus oxalsaurer Doppelsalzlösung als solche auf der negativen Elektrode ausgeschieden werden.

### Kupfer.

Zur Reduktion des Kupfers aus einer mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten Lösung darf nur ein schwacher Strom angewendet werden, weil das Metall sich sonst schwammig auf der negativen Elektrode ausscheidet. Da es nicht immer gelingt, das Kupfer aus der Lösung dieses Doppelsalzes in dichter Form zu erhalten, so habe ich diese Methode nicht weiter angewendet und schon im Jahre 1888 Versuche zur Bestimmung dieses Metalls aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Doppelsalz angestellt\*). Man versetzt die Kupferlösung mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat und leitet die Elektrolyse mit einem 3—4 cem Knallgas entsprechenden Strom ein. Ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange und nimmt die ursprünglich tiefblaue Färbung der Lösung ab, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im Ganzen etwa 25 bis 30 cem hinzugefügt werden. Bei der Analyse kupferarmer Substanzen kann man gleich bei Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen, in konzentrierteren Kupferlösungen dagegen muss die Elektrolyse in möglichst neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden, weil sonst durch die freie Oxalsäure, schwer lösliches Kupferoxalat ausgeschieden wird.

Nach beendeter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit

---

\*) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft XXI 2898. Ich statire dies nur deshalb, weil F. Rüdorff in der Zeit. f. angewandte Chemie (Jahrg. 1892) neuerdings die ältere Methode kritisirt und das abgeänderte Verfahren nicht erwähnt.

ab, wäscht zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet im Luftbade und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht.

Der Kupferniederschlag besitzt eine lebhaft rothe Farbe, haftet sehr fest und ist in keiner Weise dem aus salpetersaurer Lösung (siehe weiter unten) gebildeten nachstehend. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht in der raschen Ausführbarkeit. Erwärmt man die Flüssigkeit auf 40—50° und unterhält diese Temperatur während der Zersetzung, so gelingt es leicht, in 3—4 Stunden ca. 2 g Kupfer, als schönen festhaftenden Niederschlag abzuscheiden. In der überstehenden Flüssigkeit lässt sich keine Spur von Kupfer mehr nachweisen.

Aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung lässt sich, wie Luckow nachgewiesen hat, das Kupfer ebenfalls quantitativ fällen; die Ausscheidung gelingt ebenso leicht und noch sicherer aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit. Die Fällung aus sauren Lösungen hat indess den Uebelstand, dass das Auswaschen des Kupfers ohne Unterbrechung des Stroms geschehen muss, wodurch eine grössere Menge von Flüssigkeit erhalten wird, welche die Bestimmung anderer in Lösung befindlicher Metalle erschwert.

Die Reduktion des Kupfers aus salpetersaurer Auflösung setzt eine bestimmte Menge von Salpetersäure und die Abwesenheit von Chloriden voraus; zu ca. 200 ccm Flüssigkeit, welche das Kupfer als Sulfat enthält, fügt man 20 ccm Salpetersäure\*) vom spec. Gewicht 1,21 und elektrolysiert mit einem Strome, welcher 3 bis 4 ccm Knallgas in der Minute

---

\*) Diese grosse Menge von Salpetersäure ist nur dann erforderlich, wenn es sich gleichzeitig um Trennung des Kupfers von anderen Metallen handelt.

Ist ausser Kupfer kein anderes Metall in Lösung, so genügen 1—2 ccm Salpetersäure.

am Voltameter ( $N. D_{100} = 1$  Ampère, wenn ausser Kupfer kein anderes Metall in Lösung ist, sonst  $= 0,5$  Ampère siehe S. 54) liefert.

Chloride dürfen nicht vorhanden sein. Bei Gegenwart von Antimon, Arsen oder Wismuth gehen Antheile derselben in den Kupferniederschlag über.

Zur Fällung des Kupfers mit Hilfe einer aus 2 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie giebt F. Rüdorff folgende Vorschrift. Die zu elektrolysirende Kupferlösung, welche event. mit Ammoniak oder Natriumkarbonat vorher zu neutralisiren ist, versetzt man mit ca. 5 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Bei einem Gehalt an Kupfer von 0,1—0,4 g (in Form von Nitrat oder Sulfat), ist die Fällung nach etwa 12—14 Stunden beendet. Das Ende der Reduktion wird mit Schwefelwasserstoffwasser ermittelt.

Die Gegenwart von Chloriden bewirkt schwammige Ausscheidung. Um den Einfluss derselben zu kompensiren und eine dichte Ausscheidung von Kupfer zu ermöglichen, fügt man 2—3 g Ammoniumnitrat und 20 cc Ammoniak (spec. Gew. 0,01) hinzu, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und elektrolysiert mit einer Batterie aus 4—6 Meidinger'schen Elementen. Nach beendeter Reduktion säuert man die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure an, füllt die Schale bis zum Ueberfließen mit Wasser an, giesst aus, entfernt die letzten Reste von Wasser durch Umkehren der Schale und trocknet bei 100° im Luftbade.

Zur Ausscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung nach F. Rüdorff verfährt man im Münchener Laboratorium wie folgt: Man versetzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, so dass der durch dieses Reagens hervorgerufene Niederschlag sich wiederum auflöst und fügt nun noch 20—25 ccm Ammoniak (0,96 spec. Gew.) hinzu, in der

Annahme, dass die Menge des in Lösung befindlichen Kupfers bis 0,5 g beträgt<sup>1)</sup>).

In dieser Flüssigkeit löst man noch 3—4 g Ammoniumnitrat und elektrolysiert mit einem Strom von  $ND_{100} = 2$  Ampère. Das Auswaschen muss ohne Unterbrechung des Stromes bewirkt werden.

Eine freie Salpetersäure enthaltende Lösung kann auch zur Trennung derjenigen Metalle benutzt werden, welche bei Gegenwart dieser Säure nicht reducirt, oder als Superoxyde auf der positiven Elektrode ausgeschieden werden (z. B. Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Eisen, Mangan, Blei). Hierbei ist indess zu beachten, dass die Salpetersäure nach und nach in Ammoniak umgesetzt wird, weshalb bei längerer Einwirkung des Stromes von Zeit zu Zeit Salpetersäure hinzugefügt werden muss. Aus der Lösung des Kupfers in Ammoniumoxalat oder aus einer solchen, welche freie Salpetersäure enthält, kann dasselbe auch bei Anwesenheit von kleinen Mengen von Antimon und Arsen gefällt werden. Ist der Gehalt an letzteren indess einigermaßen bedeutend, so lagert sich bei längerer Einwirkung des Stromes Arsen und Antimon auf dem Kupfer ab, in Folge dessen die negative Elektrode mehr oder weniger dunkel gefärbt erscheint. Um in solchen Fällen das Kupfer bestimmen zu können, glüht man die trockene Elektrode kurze Zeit, wodurch das Kupfer oxydirt und Antimon und Arsen verflüchtigt werden. Das rückständige Oxyd löst man in Salpetersäure und wiederholt die Elektrolyse. (Mansfeld'sche Hüttendirektion.)

### Wismuth.

Die Elektrolyse bietet insofern Schwierigkeiten, als es nicht gelingt, grössere Mengen des Metalls als festhaftende, dichte Masse auf Platin abzuschneiden.

<sup>1)</sup> Ist bis 1 g Cu in Lösung, so steigert man die Ammoniakmenge auf 30—35 ccm.

Man erhält das Wismuth stets in gleicher Form, ob dasselbe aus saurer, aus der oxalsauren Ammoniumdoppelsalz- oder aus einer mit Kaliumtartrat versetzten Lösung gefällt wird. Sorgt man für eine möglichst grosse Fläche und füllt die als negative Elektrode dienende Schale fast bis zum Rand, so kann, wenn die Menge von Wismuth nicht gross ist, das Auswaschen mit Wasser und Alkohol ohne Verlust bewirkt werden. Lösen sich indess hierbei Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse versetzt man die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und reducirt in der Kälte, mit einem Strom von etwa 0,02 ccm Knallgas in der Minute. Bei der Zersetzung beobachtet man an der positiven Elektrode Ausscheidung von Superoxyd, welche indessen langsam wiederum verschwindet. Um das reducirte Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit absolutem Alkohol zu entfernen.

Nach A. Brand erhält man gute Resultate, wenn man die saure, verdünnte Wismuthlösung mit der 4—5 fachen Menge der zur Bildung des Doppelsalzes nothwendigen Menge von Natriumpyrophosphat versetzt, mit Ammoniumkarbonat genau alkalisch macht und in dieser Flüssigkeit 3—5 g Ammoniumoxalat auflöst. Man verdünnt die Lösung auf etwa 200 ccm und leitet zuerst einen Strom von 0,1 bis 0,5 ccm ein, welchen man nach und nach verstärkt, gegen Ende bis auf 2—3 ccm. Wenn man mit einem Strom von 0,5 ccm beginnt, so kann man, nach den Versuchen von Brand, innerhalb 12 Stunden bis zu 0,25 g Wismuth reduciren. Scheidet sich auf der positiven Elektrode ein Anflug von Wismuthsuperoxyd ab, so entfernt man denselben (indess erst gegen Ende der Fällung) mit einigen Tropfen

Oxalsäure. Die Beendigung der Reduktion erkennt man mit Schwefelwasserstoffwasser. Anstatt das Gewicht des ausgeschiedenen Metalls zu bestimmen, welches sich leicht etwas oxydirt, zieht Brand die Ueberführung in Oxyd ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) vor, was man durch Lösen in Salpetersäure und Glühen des eingetrockneten Nitrats bewirkt.

Rüdorff schlägt zur Bestimmung des Wismuths folgende kombinierte Methode vor. Unter der Voraussetzung, dass die Menge des in Lösung befindlichen Metalls im Maximum 0,1 g beträgt, fügt man zu der schwach salpetersauren Auflösung soviel Natriumpyrophosphat, dass der entstehende Niederschlag sich wiederum löst und versetzt nun mit 20 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat und einer gleichen Menge von Kaliumsulfat. Die auf 120 ccm verdünnte Flüssigkeit wird mit einem Strom von 4 Meidinger'schen Elementen zersetzt. Die Reduktion dauert mindestens 20 Stunden. Das erhaltene Wismuth wird nach dem Auswaschen im Luftbade bei  $60^\circ$  getrocknet.

G. Vortmann bewirkt die Ausscheidung des Wismuths als Amalgam (siehe Zink S. 74). Man versetzt die in möglichst wenig Salzsäure gelöste Wismuthverbindung mit einer gewogenen Menge von Quecksilberchlorid und fügt soviel Jodkalium hinzu, bis der durch dieses Reagens hervorgerufene Niederschlag sich wiederum löst. Nach dem Verdünnen mit Wasser verfährt man zur Ausscheidung des Wismuthamalgams, wie beim Zink angegeben wurde. Bei der Elektrolyse scheidet das Jod sich in Gestalt einer bläulichen Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Ist die Reduktion beendet, was man mit Hilfe von Ammoniak und Schwefelammonium ermittelt, so fügt man ohne Stromunterbrechung, zur Lösung des Jods etwas concentrirte Natronlauge hinzu und beschleunigt die Auflösung durch Bewegung der Flüssigkeit mit der positiven Elektrode. Lässt man nun den verstärkten Strom noch etwa eine Stunde lang

einwirken, so ist die Abscheidung quantitativ. Man überzeugt sich hiervon durch Hinzufügen von Natriumsulfit und Schwefelammonium zu einer kleinen Menge der Flüssigkeit. Das Amalgam wird, wie beim Zink angegeben wurde behandelt.

Die Anwendung von Jodkalium lässt sich umgehen, wenn man die Abscheidung des Amalgams aus salzsaurer, mit Alkohol versetzter Lösung bewirkt. Zu diesem Zwecke löst man die Wismuthverbindung und die abgewogene Menge Quecksilberchlorid in Salzsäure und fügt ca. 50 ccm Alkohol (96 %) hinzu. Nach und nach verdünnt man mit soviel Wasser, dass die Oberfläche der Lösung etwa 1 cm vom Rande der Schale entfernt bleibt und elektrolytisch wie gewöhnlich.

Die letztere Methode empfiehlt G. Vortmann besonders zur Abscheidung grösserer Mengen von Wismuth. In den mitgetheilten Beleganalysen betrug die Maximalmenge von angewandtem Wismuthoxyd 0,833 g.

### Kadmium.

Das Kadmium kann aus der Kadmiumammoniumoxalat-, sowie aus der Kaliumoxalatdoppelsalzlösung quantitativ abgeschieden werden; letzteres scheint den Vorzug zu verdienen. Man versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalium- oder Ammoniumoxalat und elektrolytisch die auf etwa 175 ccm verdünnte warme Lösung unter Anwendung einer Stromstärke, welcher etwa 0,05 ccm Knallgas in der Minute entsprechen. Man muss Sorge tragen, dass während der Elektrolyse keine Flüssigkeit aus der Schale verdunstet, event. fügt man von Zeit zu Zeit Wasser hinzu, genügend, um das ausgeschiedene Metall zu bedecken. Die Fällung von etwa 0,2 g Kadmium nimmt 4—5 Stunden in Anspruch; man ermittelt die Endreaktion mit Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des Kadmiams sind noch andere Methoden in Vorschlag gebracht worden. Smith und Luckow empfehlen, dasselbe aus der Chlorid- oder Sulfatlösung, nach vorherigem Uebersättigen mit Natriumacetat, auszuscheiden. Herr Eliasberg, welcher im hiesigen Laboratorium die Methode prüfte, fand, dass die Reduktion gut von Statten geht, wenn man zu der etwa 100 ccm betragenden Lösung ca. 3 g Natriumacetat und wenige Tropfen Essigsäure zugeibt und die Elektrolyse in der Wärme unter Anwendung eines Stromes von ungefähr 0,6 ccm Knallgas in der Minute bewirkt.

Im Laboratorium der Münchener Hochschule führt man die vorstehende Methode in der Art aus, dass man die event. vorher neutralisirte Lösung, welche im Maximum 0,5 g Kadmium enthalten darf, mit 3 g Natriumacetat versetzt und schwach mit Essigsäure ansäuert. Die auf 45° erwärmte Flüssigkeit wird mit einem Strom von  $N. D_{100} = 0,02-0,07$  Ampère zersetzt. (Siehe S. 54.) Das Metall wird ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen und rasch bei 100° getrocknet.

Nach Beilstein und Jawein kann die Bestimmung des Kadmiams ähnlich wie die des Zinks ausgeführt werden. Enthält die Lösung freie Säure, so stumpft man dieselbe mit Kalilauge ab und fügt soviel Cyankalium hinzu, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Zur Reduktion benutzen die genannten Autoren eine Batterie von 3 Bunsen'schen Elementen (Stromstärke geben dieselben nicht an) und verdünnen die zu elektrolysirende Flüssigkeit derart, dass in ca. 75 ccm derselben etwa 0,2 g Kadmium enthalten sind. Das Gefäß, in welchem die Fällung ausgeführt wird, kühlt man während des Versuchs ab.

Nach F. Rüdorff erhält man nach vorstehendem Verfahren gute Resultate, wenn man wie folgt verfährt. Man fügt zu der möglichst neutralen Lösung, welche bis 0,4 g Kadmium enthalten darf, soviel Cyankalium, bis eine klare Flüssigkeit entsteht, verdünnt auf ca. 100 ccm und elek-

trolysirt mit einem Strome von 3—6 Meidinger'schen Elementen. Das erhaltene Metall wird mit Wasser und Alkohol abgespült und bei 70—80° getrocknet.

A. Brand führt das Kadmium mittelst Natriumpyrophosphat in Kadmiumpyrophosphat über und löst dasselbe in einem grossen Ueberschuss von Ammoniak. Zur Zersetzung wendet man zunächst einige Sekunden einen Strom von 2—3 ccm Knallgas an und reducirt denselben alsdann auf 0,3—1 ccm Knallgas. Gegen Ende der Reduktion verstärkt man auf etwa 5 ccm Knallgas.

Zur Bestimmung des Kadmiums nach G. Vortmann als Amalgam kann man wie beim Zink angegeben wurde (S. 74), entweder die Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes, oder ammoniakalische Lösung anwenden. Auf 1 Theil Kadmium sind mindestens 4 Theile Quecksilber erforderlich. Beträgt der Gehalt an Quecksilber etwa das 6fache des Kadmiums, so ist das Amalgam so hart, dass es ohne Verlust mit dem Finger abgerieben werden kann. Sind auf 1 Theil Kadmium 8 Theile Quecksilber vorhanden, so ist das ausgeschiedene Amalgam flüssig.

Die Abscheidung des Amalgams aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes ist vorzugsweise, der geringen Löslichkeit des Kadmiumsalzes wegen, zur Bestimmung kleinerer Mengen, bis etwa 0,3 g, geeignet.

Zur Ausscheidung grösserer Mengen versetzt man die das Kadmium- und Quecksilbersalz enthaltende Flüssigkeit mit ca. 3 g Weinsäure, fügt Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu, verdünnt mit Wasser und elektrolysirt. Das Ende der Fällung wird mit Schwefelammonium ermittelt.

### Blei.

Bei der Elektrolyse einer mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten Bleilösung in der Wärme, mit einem Strome von ungefähr 0,2 ccm Knallgas in der Minute, er-

hält man zwar das Blei mit seinen charakteristischen metallischen Eigenschaften festhaltend auf der negativen Elektrode, allein dasselbe oxydirt sich theilweise beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol, so dass die Bestimmungen stets zu hoch ausfallen.

Die Abscheidung des Bleis als Amalgam (siehe Zink) bietet ebenfalls einige Schwierigkeiten, da neben dem Amalgam, stets etwas Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode entsteht, welches gelöst werden muss. Nach G. Vortmann verfährt man in der Art, dass man zu der wässerigen Lösung des Bleisalzes, welche eine zur Amalgambildung ausreichende Menge Quecksilberchlorid enthält, 3—5 g Natriumacetat und einige Cubikcentimeter concentrirte Kaliumnitritlösung hinzufügt. Der durch letzteres Reagens (welches die Superoxydbildung verhindern soll) hervorgerufene Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und die klare, gelb gefärbte Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser elektrolysiert. Tritt während der Elektrolyse Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode auf, so fügt man neuerdings etwas Kaliumnitrit hinzu. Das Ende der Reaktion wird mit Schwefelammonium ermittelt. Da das Bleiamalgam sich relativ leicht im feuchten Zustande oxydirt, so spült man dasselbe rasch mit Wasser, Alkohol und Aether ab, trocknet das Amalgam zunächst durch die Wärme der Hand und Anblasen und schliesslich im Exsikkator.

Die Ausscheidung des Amalgams gelingt auch aus der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung. Da die freie Salpetersäure indess die Bildung von Bleisuperoxyd begünstigt, so ist öfteres Hinzufügen von Kaliumnitrit erforderlich, wodurch die vollständige Fällung wesentlich verzögert wird.

In einer freien Salpetersäure enthaltenden Lösung verhält sich das Blei wie Mangan, es wird oxydirt und als wasserhaltiges Superoxyd auf der positiven Elektrode ausgeschieden. Enthält die zu elektrolysirende Lösung ausser

Blei keine anderen Metalle, so muss, nach den Angaben von Luckow, dieselbe wenigstens 10 % freie Salpetersäure enthalten; bei Anwesenheit von anderen Metallen (z. B. Quecksilber, Kupfer etc.) findet die vollständige Oxydation auch bei geringerem Gehalt an Salpetersäure statt.

Kleinere Mengen von Bleisuperoxyd haften genügend fest auf der positiven Elektrode, um dasselbe nach vorherigem Abwaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° C. als solches bestimmen zu können. Bei grösseren Mengen von Blei macht man die Platinschale zur positiven Elektrode und verfährt wie vorhin.

Zur Fällung genügt nach Luckow ein Strom von einigen Zehnteln ccm Knallgas in der Minute. Man darf nicht ausser Acht lassen, das Auswaschen des Superoxyds ohne Unterbrechung des Stromes zu bewirken, da sonst Verlust entsteht.

J. Messinger, welcher s. Z. diese Methode in meinem Laboratorium einer Prüfung unterworfen hat, empfiehlt zu der etwa 175 ccm betragenden Lösung 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,38) hinzuzufügen und, bei Anwendung der Platinschale als positive Elektrode, mit einem Strom von 0,1 ccm (2 Meidinger'sche Elemente des Laboratoriums) zu elektrolysiren. Das Superoxyd wird mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 120°—130° getrocknet. Es erwies sich als vortheilhaft, zu Anfang der Elektrolyse den Strom, durch Einschalten eines Rheostaten noch abzuschwächen und erst nach Bildung einer Schicht von Bleisuperoxyd, den Strom, wie angegeben, zu verstärken. Das Superoxyd haftet sehr fest und lässt sich, selbst bei einer Menge von mehr als 0,2 g ohne Verlust auswaschen.

Chlorverbindungen dürfen in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein.

Im Münchener Laboratorium sind Versuche über die anzuwendende Menge von Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) ausgeführt worden, welche ergeben haben, dass dieselbe sich nach

der Temperatur der Flüssigkeit und der anzuwendenden Stromdichte (siehe S. 54) richten muss. Die Stromdichte ist wiederum abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche der positiven Elektrode. Ist letztere sehr glatt, so ist  $N. D_{100} = 0,05$  und im anderen Falle  $= 0,5$  Ampère anzuwenden, um einen gut haftenden Ueberzug zu erhalten. Bei  $N. D_{100} = 0,05$  Ampère, beträgt, bei Erwärmen der Flüssigkeit, der Zusatz von Salpetersäure 2 Vol.-Proc., unter denselben Verhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur 10 Vol.-Proc. Bei  $N. D_{100} = 0,5$  Ampère fügt man, Erwärmen der Flüssigkeit vorausgesetzt, 7 Vol.-Proc, sonst 20 Vol.-Proc. Salpetersäure von angegebener Stärke hinzu.

Erwärmen der Flüssigkeit auf etwa  $50^{\circ}$  beschleunigt die Ausscheidung ganz wesentlich. Der Niederschlag kann ohne Verlust, nach erfolgter Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

F. Rüdorff empfiehlt zur Abscheidung des Bleis als Superoxyd, die von Luckow gemachte Beobachtung, dass das Blei bei Gegenwart von Kupfer aus schwach salpetersaurer Lösung als Superoxyd ausfällt, zu verwerthen und verfährt hierzu wie folgt. Zu der Lösung, welche höchstens 0,1 g Metall enthalten darf, fügt man 2—3 ccm Salpetersäure und 10 ccm Kupfernitrat (in 100 ccm = 1 g Cu enthaltend), verdünnt auf 100—120 ccm und elektrolysiert mit 3—4 Meidinger'schen Elementen. Macht man die Schale zur positiven und das Platinblech zur negativen Elektrode, so scheidet sich auf ersterem das Bleisuperoxyd und auf letzterem das Kupfer aus. Die Fällung ist nach 12 Stunden beendet.

Diese Methode kann selbstverständlich nur in den wenigsten Fällen angewendet werden, da es sich meist noch um Bestimmung anderer Metalle, neben Blei handelt. Nach den im Münchener Laboratorium angestellten Versuchen, soll Mangel an Salpetersäure die Ausscheidung von metallischem Blei neben Superoxyd zur Folge haben und bei zu langer Dauer der Elektrolyse Bleisuperoxyd in Auflösung gehen.

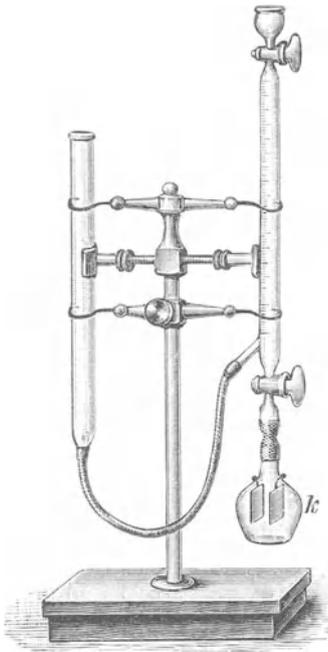
Zur Lösung des gewogenen Bleisuperoxyds sind ver-

schiedene Vorschläge gemacht worden: Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure und Eintauchen eines Kupfer- oder Zinkstabes, ferner Erhitzen mit Salpetersäure unter Zusatz von Oxalsäure oder Versetzen mit Salpetersäure und Hinzufügen von Kaliumnitrit.

### Thallium.

Dieses Metall lässt sich aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ als solches ausscheiden. Die Eigenschaften des Thalliums sind indess mit denen des

Fig. 43.



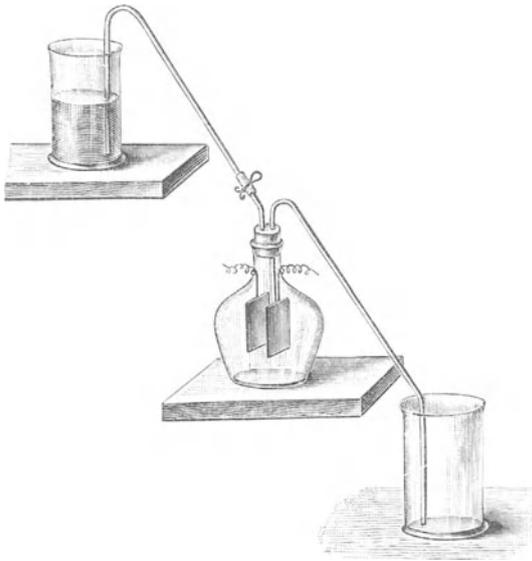
Bleies übereinstimmend, so dass die Bestimmung nicht ohne weiteres möglich ist.

G. Neumann hat sich, gelegentlich einer Untersuchung über die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze des Thalliums, mit der quantitativen Bestimmung dieses Metalls im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Da die Methode wichtig ist für die Untersuchung von Thalliumverbindungen, so lasse ich dieselbe hier folgen. Die Bestimmung basirt auf Fällung des Thalliums als Metall und Ermittlung der Menge von Wasserstoff, welche dasselbe durch Auflösen in Salzsäure entwickelt. Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man den in Fig. 43 ab-

gebildeten Apparat. K ist ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, welches zwei 9 ccm grosse Platinbleche enthält, die zur Verbindung mit der Stromquelle aussen mit Platinösen oder

Drähten in Kontakt sind. In diesem Kölbchen löst man das Thalliumsalz und etwa 5 g Ammoniumoxalat auf und elektrolysiert, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit einem Strom von 0,1 Ampère. Das Ende der Fällung wird mit Schwefelammonium ermittelt. Da bekanntlich das oxalsaure Ammonium durch den Strom in kohlenstoffsaures Ammonium übergeführt wird und die Messröhre die entbundene Kohlensäuremenge

Fig. 44.



nicht fassen kann, so wird die im Kölbchen nach der Zersetzung befindliche Lösung zunächst entfernt. Es lässt sich dies nun mit Hilfe von zwei Hebern in bekannter Weise bewirken. Die Umständlichkeit dieses Verfahrens zur Ausführung einer grösseren Anzahl von Bestimmungen, veranlasste indess Neumann eine selbstthätige Waschvorrichtung zu konstruieren, welche in Fig. 44 abgebildet ist und deren Anwendung leicht ersichtlich ist. Das Auswaschen geschieht ohne Unterbrechung des Stromes. Um die an den Elektroden

haftenden Gasbläschen zu entfernen, ist es nach beendetem Auswaschen erforderlich, das Kölbchen kurze Zeit zu erwärmen. Man verbindet nun das Kölbchen mit dem Messrohr und bewirkt die Auflösung des Thalliums und Messung des sich entwickelnden Wasserstoffgases in bekannter Art.

### Silber.

Mit Ammoniumoxalat bildet das Silber einen weissen Niederschlag von Silberoxalat, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist. Dieses Verhalten lässt sich zur Trennung des Silbers von denjenigen Metallen benutzen, welche mit Ammoniumoxalat lösliche Doppelsalze bilden. Aus der Lösung in Cyankalium scheidet sich das Silber mit seinen charakteristischen, zu quantitativen Bestimmungen sehr vortheilhaften Eigenschaften aus (Methode von Luckow). Liegen unlösliche Silberverbindungen (Silberoxalat, Silberchlorid) zur Analyse vor, so bringt man dieselben mit Cyankalium in Lösung; lösliche Verbindungen versetzt man mit einer zur Bildung des Doppelsalzes genügenden Menge von Cyankalium.

Um das Silber in dichter Form zu erhalten, wendet man einen Strom, entsprechend 1,5—2 ccm Knallgas, pro Minute an. Nach vollendeter Reduktion giesst man die Flüssigkeit sofort ab, reinigt das Silber zunächst durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, entfernt letzteres mit Alkohol und wägt den im Luftbade getrockneten Rückstand.

Zur Ausführung dieser Methode fügt man, nach F. Rüdorff, zu der Lösung, welche bis 0,3 g Silber enthalten darf, Cyankalium in geringem Ueberschuss, verdünnt mit Wasser bis auf 100 ccm und elektrolysiert mit einer aus 3 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie. Das Ende der Fällung wird mit Schwefelwasserstoff ermittelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser trocknet man im Luftbade bei 100°.

J. Krutwig versetzt die Lösung des zu fällenden Silberzsalzes mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, fügt Ammoniumsulfat hinzu und elektrolysiert mit einem Strom von etwa 2 ccm Knallgas in der Minute. Gegen Ende verstärkt man den Strom auf ca. 5 ccm Knallgas.

Im Münchener Laboratorium sind für das vorstehende Verfahren folgende Versuchsbedingungen ermittelt worden. Man versetzt die Lösung, welche höchstens 0,5 g Silber enthalten darf, mit 20 Vol.-Proc. Ammoniak (spec. Gew. 0,96) und 5 % Ammoniumsulfat (1:10) und elektrolysiert unter Erwärmen mit einem Strome  $N.D_{100} = 0,02-0,05$  Ampère. Das Auswaschen des Niederschlages, welches nach Stromunterbrechung erfolgen kann, muss sehr sorgfältig geschehen, um das schwefelsaure Ammonium gänzlich zu entfernen.

Fresenius und Bergmann haben gefunden, dass eine dichte Ausscheidung des Silbers auch aus einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit bewirkt werden kann. Zu der Silberlösung fügt man ca. 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 200 ccm und elektrolysiert mit einem Strom, welcher 2—2,5 ccm Knallgas in der Minute liefert.

Nach den Angaben des Münchener Laboratoriums ist es zweckmässig, zu der Lösung, welche bis 0,4 g Silber enthalten kann, 3 Vol.-Proc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) hinzuzufügen und in der Wärme mit  $N.D_{100} = 0,04-0,05$  Ampère zu elektrolysieren (siehe S. 54). Das Silber muss ohne Stromunterbrechung vorsichtig ausgewaschen werden, um einen Verlust zu vermeiden. Eine ungenügende Menge von Salpetersäure giebt zur Bildung von Superoxyd Veranlassung.

**Quecksilber.**

Das Metall kann aus der Lösung des Oxydsalzes, welche mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt wird, leicht gefällt werden. Man reducirt mit einem Strom von ca. 2 ccm Knallgas in der Minute. Hat man das Quecksilber als Chlorid in Lösung, so setzt man die Elektrolyse bis zum Verschwinden des Quecksilberchlorürs an der positiven Elektrode fort.

Aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eines Quecksilbersalzes fällt das Quecksilber bei Anwendung eines Stromes, welcher 0,2—0,5 ccm Knallgas am Voltmeter liefert, in Form eines Spiegels oder kleiner Kügelchen an der negativen Elektrode aus; das Metall haftet recht gut an den Wandungen der Schale und kann ohne jeden Verlust ausgewaschen werden. Das Auswaschen muss indess, um Lösung zu verhüten, ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Das mit Wasser und absolutem Alkohol gereinigte Metall trocknet man kurze Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure und bestimmt dessen Gewicht. Im Laboratorium der Münchener Hochschule sind folgende Versuchsbedingungen ermittelt worden. Ist ausser Quecksilber kein anderes Metall in Lösung, so fügt man 1—2, sonst 5 Vol.-Proc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) hinzu und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit  $N.D_{100} = 1$  Ampère oder  $N.D_{100} = 0,5$  Ampère, je nachdem, ob nur Quecksilber vorhanden ist, oder nicht. Die Maximalmenge von Quecksilber kann 2 g betragen. Die Ausfällung ist nach etwa 2 Stunden beendet.

F. Rüdorff fügt zu der Lösung, welche bis 0,3 g Quecksilber enthalten kann, etwa 5 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) oder verdünnte Schwefelsäure (1:10), verdünnt mit Wasser bis 100 ccm und elektrolysiert mit 2—6 Meidinger'schen Elementen. Die Fällung dauert etwa 14 Stunden. Nach Beendigung derselben versetzt man mit ca.

10 Tropfen Natriumacetat und wäscht nach Stromunterbrechung aus.

Nach A. Brand versetzt man die Lösung des Quecksilberoxydsalzes (Quecksilberoxydulverbindungen müssen zunächst zu Oxyd oxydirt werden) mit Natriumpyrophosphat in geringem Ueberschuss und löst den entstandenen Niederschlag in Ammoniak oder in Ammoniumkarbonat auf. Aus dieser Lösung fällt ein Strom, welcher annähernd 2 ccm Knallgas in der Minute entwickelt, etwa 1 g Quecksilber innerhalb 5—6 Stunden aus.

Auch aus ammoniakalischer Lösung lässt sich nach G. Vortmann das Quecksilber gut abscheiden. Man versetzt die wässrige Lösung mit Weinsäure und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu. F. Rüdorff wendet 0,5 g Weinsäure und 10 ccm Ammoniak (0,91 spec. Gew.) an und elektrolysiert die auf 100 ccm verdünnte Flüssigkeit mit einem Strome, welchen 2—6 Meidinger'sche Elemente liefern.

G. Vortmann hat zur Bestimmung des Quecksilbers noch die beiden folgenden Methoden angegeben:

1. Aus der Lösung in Schwefelnatrium. Hierzu versetzt man die wässrige Auflösung der Quecksilberoxydverbindung mit Schwefelnatrium, welches freies Natriumhydroxyd enthält, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Nach dem Verdünnen mit Wasser reducirt man mit einem Strom von 2 bis 3 ccm Knallgas pro Minute, welchen man gegen Ende etwa auf das Doppelte verstärkt. Das auf der positiven Elektrode zu Anfang der Elektrolyse sich ausscheidende schwarze Schwefelquecksilber verschwindet später; gegen Ende überzieht sich die Elektrode mit einer Schicht von Schwefel.

2. Aus der Lösung in Jodkalium. Diese Methode wurde bereits bei der Bestimmung des Wismuths als Amalgam erwähnt (Seite 83).

Die Quecksilberoxydlösung versetzt man mit Jodkalium in Ueberschuss und elektrolysiert nach dem Verdünnen mit Wasser, wie oben angegeben. Bezüglich der Entfernung des Jods von der positiven Elektrode verweise ich auf das beim Wismuth beschriebene Verfahren.

Edgar F. Smith fällt das Quecksilber aus der Lösung in Cyankalium. Die Quecksilberoxydlösung, welche ca. 0,2 g Quecksilber enthalten kann, versetzt man mit 0,25 bis 2 g Cyankalium, verdünnt mit Wasser bis zu 175 ccm und elektrolysiert mit einem Strome von 0,2 ccm Knallgas. Das auf diese Weise reducirte Metall darf nur mit Wasser und nicht mit Alkohol ausgewaschen werden, weil beim Auswaschen mit letzterem dünne graue Häutchen losgelöst werden. Aehnliches beobachtete auch Vortmann nach erfolgter Reduktion aus alkalischer, mit Natronlauge versetzter Lösung des Jodkaliumdoppelsalzes.

Unlösliche Quecksilberverbindungen lassen sich in der Art einfach elektrolysiren, dass man dieselben in mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser oder in einer verdünnten Kochsalzlösung (etwa 10 proc.) suspendirt und wie gewöhnlich elektrolysiert. Nach diesem von mir herrührenden Verfahren wird in Almadèn der Quecksilbergehalt des Zinnoberes ermittelt.

### Platin\*).

Die Verbindungen des Platins werden durch den galvanischen Strom ausserordentlich leicht unter Abscheidung von Metall auf der negativen Elektrode zersetzt. Wendet man zur Elektrolyse den Strom von 2 nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduktion so rasch vor sich, dass das Platin sich als Mohr ausscheidet und in dieser Form nicht bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes

---

\*) Nach A. Classen und W. Halberstadt.

scheidet das Metall sich so dicht aus, dass es von gehämmertem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt in gedachter Art leicht, nach und nach grössere Mengen von Platin auf die als negative Elektrode dienende Platinschale gleichmässig aufzulagern, ohne das Aeussere derselben zu verändern.

Zur Bestimmung von Platin in seinen Salzen, kann man die Lösung entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuern oder auch mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzen und unter gelindem Erwärmen elektrolysiren. Die Ausscheidung des Platins erfolgt in verhältnissmässig kurzer Zeit; es wurden beispielsweise aus einer auf 200 ccm mit Wasser verdünnten Platinchloridlösung, welche 0,6 g Platin enthielt, innerhalb 5 Stunden 0,5 g Platin ausgeschieden.

Beträgt die Menge des zu fällenden Platins ca. 0,4 g, so wird nach den Ermittlungen im Münchener Laboratorium die mit 2 Vol.-Proc. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzte Lösung des Platinsalzes unter Erwärmen mit  $N. D_{100} = 0,01$  bis 0,03 Ampère elektrolysiert; nach ungefähr 5 Stunden ist die Fällung beendet.

Edgar F. Smith fügt zu der Platinlösung 30 ccm Dinatriumphosphat, 5 ccm Phosphorsäure und verdünnt mit Wasser auf 150 ccm. Mit einem Strome von 0,2 bis 0,8 ccm (Maximum) Knallgas in der Minute soll das Platin sich auf einem mit Kupfer überzogenen Platinkegel zusammenhängend ausscheiden.

Durch den Strom von einem Bunsen'schen Element wird Iridium aus seinen Lösungen nicht reducirt; es lässt sich das Verhalten zur quantitativen Trennung des Platins von Iridium benutzen (Classen).

### Palladium.

Die Bestimmung desselben geschieht in analoger Weise wie die des Platins. Wendet man zur Reduktion den Strom eines einzigen Bunsen'schen Elementes an, so erhält man das Palladium in schön metallischer Form.

Nach E. F. Smith kann zur Bestimmung von Palladium wie beim Platin angegeben wurde verfahren werden.

### Gold.

Aus der Lösung der Goldverbindungen in Cyankalium scheidet sich das Gold in schön dichter Form aus; man verfährt zur Bestimmung desselben, wie beim Silber angegeben wurde. Da das Gold nur mit Hilfe von Königswasser von der Platinschale entfernt werden kann, so überzieht man dieselbe vorher mit einer dichten Schicht metallischen Silbers.

Edgar F. Smith verfährt zur Bestimmung von Gold wie beim Platin angegeben wurde.

### Antimon.

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung fällt das Antimon als Metall, aber nicht fest haftend aus. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids Kaliumoxalat, so wird das Antimon leicht reducirt, allein das Metall haftet noch weniger fest an der Elektrode wie im ersten Falle. Einen festhaftenden Metallniederschlag erhält man auf Zusatz von Kaliumtartrat, jedoch geht hierbei die Ausscheidung zu langsam von Statten.

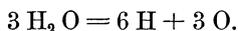
Sehr gut gelingt die Fällung des Antimons aus den Lösungen seiner Sulfosalze. Wendet man Schwefelammonium zur Bildung des Doppelsalzes an, so darf dasselbe weder freies Ammoniak noch Polysulfide enthalten. Zur Bestimmung verwendet man daher zweckmässig das Ammonium-

sulphydrat, welches man in kleinen Mengen in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

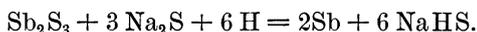
Zur Abscheidung darf nur eine kalte Flüssigkeit und kein starker Strom angewendet werden, am Besten dient ein solcher, welcher am Voltmeter 1,5 bis 2 ccm Knallgas in der Minute liefert. Bei der Elektrolyse der mit Schwefelammonium versetzten Antimonlösung scheidet sich oberhalb des Metalls auf der Schale Schwefel ab, welcher sich durch Abspülen mit Wasser nicht entfernen lässt. Beim nachherigen Auswaschen des Metalls mit Alkohol kann man durch Reiben mit dem Finger oder einem mit Alkohol befeuchteten Taschentuche die dünne Schwefellage loslösen, ohne Verlust an Antimon befürchten zu müssen.

Die Anwendung von Schwefelammonium hat aber sonst etwas missliches, da bei Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit der Geruch unerträglich wird. Aus diesen Gründen habe ich eine Reihe von Versuchen mit Natriummonosulfid, Kaliummonosulfid, ferner mit Kalium- und Natriumhydrosulfid angestellt, welche ergeben haben, dass aus den Salzen derselben mit Antimon die Abscheidung des letzteren gut gelingt. Da von den genannten Schwefelalkalien das Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) den grossen Vortheil bietet, eine Trennung des Antimons von Zinn und Arsen zu ermöglichen, so beziehen sich die nachfolgenden Einzelheiten ausschliesslich auf Anwendung des genannten Salzes\*) zur Bestimmung des Antimons.

Bei der Elektrolyse des Antimonsulfosalzes findet wahrscheinlich folgender Vorgang statt. Der Strom zerlegt zunächst das Wasser:



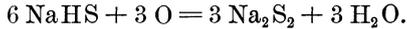
An der Kathode bildet sich:




---

\*) Die Bereitung desselben siehe Capitel: Reagentien.

An der Anode:



Bei der Fällung des Antimons aus der Lösung in Schwefelnatrium ist ebenfalls nicht ausser Acht zu lassen, dass bei Anwesenheit von Polysulfiden des Natriums die Abscheidung des Antimons entweder nicht quantitativ ist oder gänzlich verhindert werden kann. Da nun der Bestimmung des Antimons in der Regel eine Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vorhergeht, und die Trennung entweder durch Digeriren oder Schmelzen mit Polysulfiden der Alkalien bewirkt wird, so würde die quantitative Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege nur dann Anwendung finden können, wenn das aus den Sulfosalzen durch eine Säure ausgeschiedene Schwefelantimon zunächst von dem beigemengten Schwefel befreit würde. Hiernach braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden dass für solche Fälle die Elektrolyse keine Vorzüge bieten würde.

In einer a. a. O.\*) veröffentlichten Abhandlung über die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie habe ich auf die energische, oxydirende Wirkung des letzteren hingewiesen und u. A. auch hervorgehoben, dass das genannte Reagens Monosulfide der Alkalien ohne jede Abscheidung von Schwefel in Sulfate überführt. Das Wasserstoffsperoxyd verhält sich nun gegen die Polysulfide der Alkalien analog wie gegen die Monosulfide derselben.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumpentasulfid (durch Schmelzen von entwässertem Natriumhyposulfid erhalten) ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd in grossem Ueberschuss und erwärmt, so tritt völlige Entfärbung der dunkelrothen Flüssigkeit ohne Abscheidung von Schwefel

---

\*) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVI. 1062.

ein. Die Methode der Bestimmung des Antimons in den Lösungen der Polysulfide der Alkalien gestaltet sich nun sehr einfach. Handelt es sich z. B. um Bestimmung des Antimons in einer Lösung, welche Polysulfide der Alkalien enthält, so versetzt man mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos ist. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd kann es eintreten, dass das Schwefelalkali vollständig zersetzt und Schwefelantimon ausgeschieden wird. Ist die Lösung völlig entfärbt oder hat sich bereits ein Niederschlag von Schwefelantimon in derselben gebildet, so fügt man nach dem Erkalten etwa 10 ccm einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und elektrolysiert die etwa 150 bis 175 ccm betragende, kalte Lösung mittelst eines Stromes, entsprechend 1,5 bis 2 ccm Knallgas pro Minute. Leitet man die Elektrolyse Abends ein, so findet man am folgenden Morgen, also nach 10 bis 12 Stunden, das Antimon quantitativ gefällt. Beträgt die Menge des Antimons in maximo 0,16 g, so haftet das Metall als weissgrauer, glänzender Ueberzug fest auf der Schale.

Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon behandelt man in bekannter Weise mit Wasser und völlig reinem, absolutem Alkohol, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 80 bis 90° C. und wägt\*).

Zur Erzeugung eines konstanten Stromes, welcher pro Minute 1,5 bis 2 ccm Knallgas liefert, kann man sich auch einer aus 4 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie bedienen.

H. Nissenson\*\*) fügt zu der Antimonlösung, welche nicht mehr als 0,18 g Antimon enthält, 50 ccm gesättigte

---

\*) Classen und Ludwig. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVIII. 1104.

\*\*) Privatmittheilung.

Schwefelnatriumlösung\*) und elektrolysiert die warme Flüssigkeit in einer Platinschale mit einem Strom von 0,5 bis 1 Ampère. Innerhalb einer Stunde scheidet sich ca. 0,15 g Antimon aus.

F. Rüdorff versetzt die Antimonlösung mit ca. 30 ccm einer 10proc. Natriummonosulfidlösung und elektrolysiert mit 2 bis 3 Meidinger'schen Elementen. Das Ende der Reaktion wird mit Essigsäure ermittelt, welche event. orangefarbenes Schwefelantimon ausscheidet.

Zur Abscheidung des Antimons als Amalgam versetzt man nach G. Vortmann die Lösung, welche das Antimon als Pentoxyd gelöst enthält und event. mit Bromwasser oxydiert werden muss, mit einer gewogenen Menge von Quecksilberchlorid (auf 1 Theil Antimon mindestens 2 Theile Quecksilber) und fügt die von mir zur Trennung des Antimons von Arsen vorgeschlagene Lösung von Schwefelnatrium und Natriumhydroxyd (siehe S. 133) hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Man verdünnt mit Wasser bis etwa 175 ccm und elektrolysiert wie wiederholt zur Abscheidung von Amalgamen angegeben wurde.

### Zinn.

Zinn scheidet sich sowohl aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes als aus Schwefelammonium quantitativ aus. Schwefelnatrium und Schwefelkalium können nicht angewendet werden, da aus verdünnten Lösungen der entsprechenden Sulfosalze das Zinn nur theilweise, aus konzentrierten Lösungen aber gar nicht ausgeschieden wird.

Fällt man das Zinn aus dem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz aus, so tritt, besonders bei grösseren Zinnmengen, leicht Ausscheidung von Zinnsäure ein, sodass man ge-

---

\*) Das Präparat des Handels wird mit Wasser übergossen und bei Abschluss der Luft so lange stehen gelassen, bis die über dem Ungelösten stehende Flüssigkeit farblos ist.

nöthigt ist, dieselbe wiederholt durch Zusatz von Oxalsäure in Lösung zu bringen. Die Reduktion des Zinns geht nun ohne jede Störung von Statten, wenn man statt des oxalsauren Ammoniums das saure oxalsaure Ammonium anwendet. Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren erhält, sind derart genau, dass ich diese Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Zinns anwenden konnte\*).

Man versetzt die Lösung des Zinnsalzes mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat, sodass auf je 0,1 g Zinn 20 ccm dieser Lösung kommen. Die auf ca. 150 ccm verdünnte Lösung elektrolysiert man ohne Erwärmen mit einem Strome von 2,5 bis 3 ccm Knallgas und verstärkt gegen Ende der Reduktion den Strom auf etwa 5 ccm Knallgas. Das Zinn schlägt sich als silberglänzendes, sehr fest haftendes Metall, selbst bei Mengen bis 6 g, quantitativ nieder. Das Metall wird, nach Stromunterbrechung, wie gewöhnlich mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 80—90° getrocknet.

In der Lösung des Ammoniumsulfosalzes verhält sich das Zinn wie Antimon. Versetzt man die Zinnlösung (event. nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak) mit ammoniakfreiem Schwefelammonium (man fügt nicht mehr hinzu, als zur Bildung des Sulfosalzes erforderlich ist), verdünnt mit Wasser auf 150—175 ccm und elektrolysiert mit einem Strome von genannter Stärke, so findet man nach 5—6 Stunden das Zinn quantitativ gefällt. An dem inneren Rande der Schale setzt sich zuweilen oberhalb des ausgeschiedenen Zinns Schwefel so fest an, dass derselbe durch Abspülen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Letzteres gelingt jedoch leicht, wenn man nach dem Befeuchten mit Alkohol den Rand mit einem leinenen Tuche sanft abreibt. Diese

---

\*) J. Bongartz und A. Classen: Atomgewichtsbestimmung des Zinns. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft XXI 2900.

Methode der Zinnbestimmung ist indess weniger leicht und sicher auszuführen, als die erste.

Zur Trennung des Zinns von anderen Metallen wendet man in der Gewichtsanalyse nicht selten statt des Schwefelammoniums das Schwefelnatrium an. Um in solchen Fällen das Zinn elektrolytisch bestimmen zu können, muss das Schwefelnatrium in Schwefelammonium umgewandelt werden\*). Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit ca. 25 g reinem, eisenfreien Ammoniumsulfat und erwärmt in der bedeckten Schale sehr vorsichtig, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist; sodann erhält man die Lösung etwa 15 Minuten in mässigem Sieden. Die vollständige Umsetzung in Schwefelammonium kann man an der grünlich-gelben Farbe der Flüssigkeit leicht erkennen. Bei zu langem Erhitzen kann Zinnsulfid ausgeschieden werden, welches mit Schwefelammonium gelöst wird. Nach völligem Erkalten löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und elektrolytisch mit einem Strome von 9—10 ccm Knallgas in der Minute.

Viel einfacher und leichter ist die Ausführung der Zinnbestimmung, wenn man das in Schwefelnatrium gelöste Zinnsulfid in saures oxalsaures Zinn überführt und letztere Lösung elektrolytisch. Zur Ueberführung in diese Verbindung kann man zweierlei Wege einschlagen. Man zersetzt entweder die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure, um einen grossen Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff zu entfernen, und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit Wasserstoffsuperoxyd\*\*), bis die gebildete Zinn-

\*) Das Schwefelnatrium kann durch Schwefelkalium bei der Trennung von anderen Metallen nicht ersetzt werden, da letzteres bei der Umsetzung zu Schwefelammonium schwerlösliches Kaliumsulfat liefert.

\*\*) Siehe Berichte der Chemischen Gesellschaft XVI 1062: A. Classen und C. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie.

säure rein weiss erscheint, oder man fügt zu der erhitzten alkalischen Lösung der Sulfosalze sofort Wasserstoffsperoxyd, bis dieselbe farblos ist, was indess einen grossen Aufwand an diesem Reagens erfordert. Man säuert alsdann, zur Ausscheidung der Zinnsäure, mit Schwefelsäure an, neutralisirt mit Ammoniak und giebt noch etwas Wasserstoffsperoxyd hinzu. In beiden Fällen erhitzt man zur Zersetzung des Ueberschusses des letzteren, lässt die Zinnsäure absitzen und filtrirt. Der Niederschlag wird vom Filter, mit Hülfe von Oxalsäurelösung, in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit heisser Lösung dieser Säure ausgewaschen und die Zinnsäure im Becherglase unter Erwärmen gelöst. Bisweilen resultirt ein Rückstand von Schwefel, welcher durch Filtration zu trennen ist. Man sammelt die Flüssigkeit gleich in der gewogenen, zur Ausführung der Elektrolyse bestimmten Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 ccm dieser Salzlösung enthält.

#### Arsen.

Arsen lässt sich weder aus wässriger, noch aus chlorwasserstoffsaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat oder Schwefelalkalien versetzten Lösung quantitativ abscheiden. Aus wässriger wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil zu Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stromes alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt wird.

Das Verhalten des Arsens (als Arsensäure in Lösung) in einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium gestattet, wie weiter unten gezeigt wird, eine quantitative Trennung desselben von Antimon.

**Kalium. Ammoniak. (Stickstoff.)**

Zur Bestimmung von Kalium und Ammoniak in den Salzen beider wird bekanntlich in der Art verfahren, dass man dieselben in Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid überführt und das Gewicht der bei 110° C. auf gewogenem Filter getrockneten Niederschläge ermittelt. Diese Methode, welche bei der Trennung des Kaliums von Natrium nicht zu umgehen ist, schliesst viele Uebelstände in sich. Es ist daher vorzuziehen, die Platinsalze in Wasser zu lösen und das Platin zu bestimmen.

Hierzu verfährt man wie S. 96 angegeben wurde.

**Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten.**

Hierzu wird bekanntlich vielfach die Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und letzteres bestimmt. Wie schon in der Einleitung (S. 3) erklärt wurde, geht durch Einwirkung des Stromes die Salpetersäure in Ammoniak über. Setzt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Alkalinitrats der Einwirkung des galvanischen Stromes aus, so wird kein Ammoniak gebildet.

Luckow hat nun gefunden, dass stets Reduktion der Salpetersäure erfolgt, wenn gleichzeitig ein Metallsalz in Auflösung sich befindet, welches durch den Strom unter Fällung des Metalls zerlegt wird. Kupfersalze sind hierzu am besten geeignet. G. Vortmann hat in meinem Laboratorium die Bedingungen zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten ermittelt. Man versetzt die Lösung des Nitrats mit einer genügenden Menge von Kupfersulfat (bei der Analyse von Kaliumnitrat beispielsweise mit halb soviel krystallisiertem Kupfersulfat als Kaliumnitrat angewendet wurde), säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und elektrolysiert ohne Erwärmen mit einem Strome von 1—2 ccm Knallgas. Nach erfolgter Reduktion wird die

Flüssigkeit abgegossen und das Ammoniak wie gewöhnlich, unter Zusatz von Natronlauge, destillirt und in der Vorlage maassanalytisch bestimmt. Hierzu dient fünftelnormale Lösung von Schwefelsäure und Ammoniak. Um den Wirkungswerth der Schwefelsäure zu bestimmen, zersetzt man eine abgewogene Menge krystallisirten Kupfervitriol (0,5 g) elektrolytisch und titirt die frei gewordene Schwefelsäure mittelst Ammoniak. G. Vortmann zersetzte z. B. 0,4876 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und verbrauchte zur Neutralisation der freigebliebenen Schwefelsäure 19,6 ccm Ammoniak, welche der  $\frac{1}{5}$  normalen Schwefelsäure gleichwerthig waren. 1 ccm der letzteren bindet demnach 0,0028017 g Stickstoff in Form von Ammoniak.

---

## **Trennung der Metalle.**

### **Eisen und Kobalt.**

Zur Bestimmung beider Metalle elektrolysiert man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze, wie bei Eisen (S. 66) angegeben wurde, und ermittelt sowohl die Summe von Eisen und Kobalt als die Menge von Eisen. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure (man übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt) und titirt das Eisen in der Platinschale mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe des Kobaltsulfats zu kompensiren, fügt man vorher die nöthige Menge von Nickelsulfat hinzu. Das Ende der Reaktion lässt sich leicht erkennen.

Den Rückstand von Kobalt und Eisen kann man auch in Chlorwasserstoffsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoff-superoxyd oxydiren und nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen mit Zinnchlorür titiren.

### **Eisen und Nickel.**

Die Methode zur Bestimmung ist genau wie die vorige. Eisen und Nickel scheiden sich in Form einer schönen, weissen Legirung aus, welche von Platin kaum zu unterscheiden ist. Die Legirung ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren und wird von verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam angegriffen.

Um das Eisen in derselben zu bestimmen, muss man den Niederschlag in der Schale mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erwärmen, und, falls das Eisen mit Permanganat titirt werden soll, die Lösung mit nascirendem Wasserstoff reduciren. Einfacher ist die Lösung mit Wasserstoffsperoxyd zu oxydiren und nach Verjagen des Ueberschusses das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür zu titiren.

### **Eisen von Kobalt und Nickel.**

G. A. Le Roy schlägt hierzu folgendes Verfahren vor. Man versetzt die schwefelsaure Lösung der Metalle, welche das Eisen als Oxyd enthält, mit möglichst wenig Citronensäure (um die Fällung durch Ammoniak zu verhindern) und fügt einen grossen Ueberschuss concentrirter Ammoniumsulfatlösung, welche freies Ammoniak enthält, hinzu. Elektrolysirt man diese Flüssigkeit mit einem Strome, welcher 5 ccm Knallgas in der Minute entwickelt, so scheiden sich die Metalle an der negativen Elektrode ab. Hat man das Gewicht derselben bestimmt, so übergiesst man die Metalle mit einer stark ammoniakalischen Ammoniumsulfatlösung, verbindet die Schale mit dem positiven Pole der Stromquelle und elektrolysirt mit einem Strome von etwa 1,5 ccm Knallgas. Nickel und Kobalt scheiden sich nunmehr an dem mit dem negativen Pol verbundenem Platinblech ab, während das Eisen in Eisenhydroxyd übergeführt wird und theils an der Schale anhaftet, theils in der Flüssigkeit suspendirt ist.

### **Eisen und Zink.**

Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Elektrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung beider, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Elektrode ab. Die Elektrolyse geht ganz glatt von statten und lässt sich die Summe beider Metalle leicht

ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt. Bei höherem Gehalt an Zink beobachtet man bei fortschreitender Elektrolyse, dass das Zink sich unter lebhafter Gasentwicklung wieder löst und gleichzeitig ein Eisenoxyniederschlag entsteht.

Bei höherem Zinkgehalte braucht man nur eine abgewogene Menge eines reinen Eisensalzes, z. B. Eisenammoniumsulfat, welches  $\frac{1}{7}$  seines Gewichts an Eisen enthält, in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit aufzulösen, um die Bestimmung beider Metalle in allen Fällen ausführen zu können.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Aluminium.**

Unterwirft man eine mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung, welche die genannten Metalle enthält, in der Kälte der Elektrolyse unter Anwendung eines Stromes von 10 bis 12 cem Knallgas in der Minute, so scheiden sich zuerst Eisen, Kobalt, Nickel oder Zink bezw. alle vier Metalle auf der negativen Elektrode ab, während das Aluminium so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumkarbonats. Tritt schliesslich eine Fällung von Aluminiumhydroxyd ein, so ist die Lösung fast frei von den anderen Metallen. Man prüft nun von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines Kapillarrohrs eine kleine Menge der Lösung mit Schwefelammonium oder einem anderen, früher genannten Reagens auf eines der Metalle und unterbricht den Strom, sobald keine Reaktion mehr eintritt.

Zur Ausführung versetzt man die wässerige oder schwachsaure event. mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Sulfate (Chloride sind weniger geeignet) mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, so dass die Gesamtmenge der Flüssigkeit 150 bis 175 cem beträgt, und fügt event. unter gelindem Erwärmen noch soviel festes Ammoniumoxalat hinzu, dass

auf 0,1 g der Metalle 2 bis 3 g Ammoniumoxalat kommen. Wenn die Temperatur der zu elektrolysirenden Lösung nicht höher als etwa 40° C. beträgt, so kann man dieselbe direkt elektrolysiren, da sie sich bei Anwendung der gedachten Stromstärke nach und nach abkühlt.

Man thut nicht gut, den Strom länger als nothwendig ist zur Reduktion von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink einwirken zu lassen, da sonst ein grosser Theil von Aluminium als Hydroxyd gefällt wird und sich theilweise so fest auf der negativen Elektrode ablagert, dass dasselbe nicht entfernt werden kann.

In einem solchen Falle ist man genöthigt, das Aluminiumhydroxyd durch Ansäuern mit Oxalsäure in Lösung zu bringen und, falls man zu viel Säure hinzugefügt hat, zu elektrolysiren, bis die letzten Mengen der in Lösung übergegangenen Metalle reducirt sind.

Man giesst, ohne den Strom zu unterbrechen, die Oxalsäure nach und nach auf das die Platinschale bedeckende Glas, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und der Aluminiumniederschlag gelöst ist.

Ist die Menge des Aluminiums nicht grösser als die der anderen Metalle, so giebt die Methode ohne Weiteres gute Resultate. Im anderen Falle löst man den entstandenen Aluminiumhydroxydniederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen, durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure wiederum auf und elektrolysirt neuerdings bis die zu trennenden Metalle vollständig gefällt sind\*). Um das Aluminium in

---

\*) Nach weiteren Versuchen (Classen, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVIII. 1795) gelingt die Trennung ohne Weiteres, wenn man Sorge trägt, dass das Ammoniumoxalat nicht unnöthigerweise zersetzt wird. Letzteres erreicht man einfach dadurch, dass man die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung in der Kälte elektrolysirt und keine Ströme anwendet, welche die oxal sauren Doppelsalze mit stürmischer Heftigkeit zersetzen. Bei Anwen-

der vom Eisen, Kobalt etc. abgegossenen Flüssigkeit zu bestimmen, erhitzt man dieselbe in einer Porzellanschale zur Entfernung des Ammoniaks, filtrirt den Niederschlag ab und führt das Aluminiumhydroxyd durch Glühen in  $Al_2O_3$  über.

Bezüglich der Reduktion des Aluminiumoxyds zu Metall, behufs quantitativer Bestimmung des letzteren bemerke ich noch, dass hierauf hinzielende Versuche ohne Ergebniss geblieben sind.

### Eisen von Mangan.

Eine Lösung von Ammoniumoxalat zersetzt sich, wie bereits in der Einleitung erörtert wurde, unter Einwirkung des galvanischen Stroms hauptsächlich in Wasserstoff und Ammoniumhydrokarbonat. Letzteres zerfällt wiederum partiell in Ammoniak, welches zum grössten Theile in der Flüssigkeit absorbirt bleibt, und in Kohlensäure. Bei der Elektrolyse einer heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium wird in Folge Dissociation des letzteren das durch den Strom erzeugte Ammoniumkarbonat zum Theil neutralisirt; es findet an der positiven Elektrode eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure statt.

Elektrolysirt man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze von Eisen und von Mangan, ohne vorher einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzuzufügen, so tritt an der positiven Elektrode sofort die charakteristische Färbung der Uebermangansäure auf, und es scheidet sich nach und nach Mangansuperoxyd auf der positiven und Eisen auf der negativen Elektrode ab. Wenn man die Elektrolyse in gedachter Art ausführt, so gelingt es nicht, beide Metalle quantitativ zu trennen, da das sich bildende Superoxyd erhebliche Mengen von Eisenhydroxyd mit niederreisst. Die quantitative Trennung beider Metalle ist nur möglich, wenn

---

—  
dung eines Stromes von 10—12 ccm Knallgas scheidet sich kein Aluminiumhydroxyd aus.

man die Bildung von Mangansuperoxyd so lange verhindert, bis die grösste Menge des Eisens reducirt ist. Elektrolysiert man nun eine Lösung von Eisen-Manganoxalat, welche einen grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammonium enthält, in der Kälte, so fällt erst dann eine grössere Menge eines Manganniederschlages aus, wenn die Hauptmenge des oxalsauren Ammoniums zersetzt ist. Bei der Elektrolyse des genannten Doppelsalzes ist die Ausscheidung von Mangansuperoxyd überhaupt nur gering, erst bei reichlicher Bildung von Ammoniumkarbonat bezw. Ammoniak tritt, infolge Einwirkung der Letzteren auf das Mangandoppelsalz, eine bedeutendere Menge Niederschlag (ein Gemenge von Superoxyd mit Oxyd) in der Flüssigkeit auf.

Die starke Dissociation des Ammoniumoxalats in der Wärme giebt demnach ein einfaches Mittel an die Hand, die Bildung eines Manganniederschlages bei der Elektrolyse zu vermeiden oder doch wesentlich zu beeinträchtigen. Wenn man eine mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisen und Mangan (zur Ueberführung in oxalsaure Doppelsalze verfährt man, wie beim Eisen Seite 67 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass 8 bis 10 g Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit gelöst werden) unter Erwärmen (siehe S. 64) mit einem Strome von 10 bis 12 ccm Knallgas in der Minute elektrolytisch zersetzt, so gelingt es ohne Weiteres eine scharfe Trennung von Mangan zu erzielen, da selbst bei hohem Mangangehalte nur ein geringer Theil desselben als Superoxyd auf der positiven Elektrode ausgeschieden, und die elektrolysirte Flüssigkeit selbst kaum getrübt wird.

Nach beendeter Reduktion giesst man die Flüssigkeit ab, reinigt die Schale durch mehrmaliges Ausspülen mit Wasser und entfernt letzteres, sowie Spuren eines Superoxydniederschlages mit Alkohol, indem man event. die Schale mit dem kleinen Finger der rechten Hand sanft abreibt.

Die Ausführung der Methode ist so einfach, dass selbst der Ungeübteste leicht scharfe Resultate erhält. Ich habe, um mich hiervon zu überzeugen, die Methode s. Z. von einem Studirenden, Herrn Neu ausführen lassen, welcher bis dahin überhaupt noch nicht quantitativ gearbeitet hatte. Herr Neu erhielt Zahlen, welche nur um 0,05% von der eingewogenen Substanz differirten.

Wie schon bei der quantitativen Bestimmung des Mangans als Superoxyd angegeben wurde, ist die Fällung desselben aus einer Lösung in Ammoniumoxalat nicht quantitativ. Um dasselbe vollständig auszusecheiden, kocht man die Flüssigkeit, welche den Manganniederschlag suspendirt enthält, zur Zersetzung des durch Elektrolyse gebildeten Ammoniumhydrokarbonats auf Zusatz von reiner Kali- oder Natronlauge in einer Porzellanschale, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, fügt alsdann Natriumkarbonat und dann wenig Natriumhypochlorid oder besser Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Das Mangansuperoxyd setzt sich rasch zu Boden und kann gleich filtrirt werden. Den Niederschlag wäscht man am Besten mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat hinzufügt, aus und führt denselben entweder durch Glühen in Manganoxydoxydul ( $Mn_3O_4$ ) oder, was vorzuziehen ist, in Mangansulfat ( $MnSO_4$ ) über.

Zur Ausführung des letzteren Verfahrens befeuchtet man den Niederschlag im Tiegel mit wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure und erhitzt ganz schwach, so dass der Boden des Tiegels kaum rothglühend erscheint.

Will man das Mangan als Schwefelmangan abscheiden, so kocht man die Flüssigkeit zur Zersetzung des Ammoniumkarbonats, neutralisirt den Rest von Ammoniak mit Salpetersäure und fällt mit Schwefelammonium. Das Schwefelmangan wird entweder als solches durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt, oder, was einfacher ist, durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Mangansulfat übergeführt.

Zur Trennung des Mangans von Eisen und Kobalt hat A. Brand eine von mir im Jahre 1881 gemachte Beobachtung verwerthet\*) und verfährt derselbe wie folgt. Man versetzt die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat, sodass eine klare Flüssigkeit entsteht und löst noch 4 bis 8 g Ammoniumoxalat in derselben auf. Stark saure Lösungen müssen vor dem Hinzufügen von Natriumpyrophosphat neutralisirt werden. Die Elektrolyse leitet man mit einem Strome von 5 ccm Knallgas pro Minute ein und verstärkt gegen Ende auf 15 bis 20 ccm.

Zur Bestimmung des Mangans säuert man mit Schwefelsäure schwach an und reducirt das rothe Manganoxyddoppelsalz in der Wärme durch etwas Oxalsäure. Man fügt alsdann 15% conc. Ammoniak hinzu und bestimmt das Mangan nach der Brand'schen Methode (S. 76).

### Nickel von Mangan.

Die Trennung beider wird nach der ersten Methode ausgeführt.

### Kobalt und Zink von Mangan.

Kobalt und Zink sind wenig geeignet, um unter Erwärmung der Flüssigkeit reducirt zu werden, da bei Anwendung eines Stromes von etwa 10 ccm (eine Stromstärke, welche die Reduktion in der Kälte leicht bewirkt) die Metalle sich schwammig und nicht festhaftend ausscheiden. Handelt es sich daher um Trennung der beiden Metalle von Mangan, so vollführt man die Elektrolyse der Lösung der Doppelsalze (dieselben werden wie vorhin gebildet) bei gewöhnlicher

---

\*) „Die Trennung beider Metalle ist nur möglich, wenn man die Bildung von Mangansuperoxyd solange verhindert, bis der grösste Theil des Eisens gefällt ist. Dieses lässt sich durch Zusatz von Natriumphosphat oder am leichtesten durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat erreichen“. (Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 14, 1630).

Temperatur. Bei geringerem Mangangehalte geht die Trennung ebenso schnell als genau vor sich. Bei grösserem Gehalt an Mangan dauert die Reduktion länger; man ist dann, um eine vollständige Trennung zu erzielen, genöthigt das ausgeschiedene Superoxyd ohne Unterbrechung des Stromes in Oxalsäure zu lösen und den Strom neuerdings einwirken zu lassen. Hierzu verfährt man, wie oben zur Trennung des Aluminiums von Eisen etc. angegeben wurde.

### **Nickel, Kupfer, Kadmium, Zink und Quecksilber von Mangan.**

Nach A. Brand führt man zur Trennung des Nickels von Mangan die Metalle durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Natriumpyrophosphat in Doppelsalze über, versetzt mit 15% conc. Ammoniak und elektrolysiert. Die Ausscheidung von Nickel beginnt schon bei schwachen Strömen; gegen Ende der Reduktion wird der Strom auf etwa 10 cem Knallgas pro Minute verstärkt. Man macht die Platinschale zur positiven Elektrode und schlägt das Nickel auf einem starken Platindraht nieder.

Handelt es sich um Trennung von Kupfer und Mangan, so muss zu Beginn der Elektrolyse der Strom äusserst gering genommen und erst nach und nach verstärkt werden. Die Methode ist nur für kleine Mengen der Metalle zu empfehlen. Zur Trennung von Kadmium, Zink und Quecksilber von Mangan verfährt man wie zur Trennung von Nickel und Mangan.

### **Mangan von Kupfer, Kadmium, Quecksilber.**

Die Methode basirt auf Fällbarkeit von Kupfer, Kadmium und Quecksilber bei Gegenwart von freier Pyrophosphorsäure oder besser aus der mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung der Pyrophosphate. Durch Hinzufügen von Natriumpyrophosphat im Ueberschuss führt

man die Metalle in Doppelsalze über, säuert mit Schwefelsäure oder Salpetersäure an und fällt das Kupfer mit einem Strome von 3—4 ccm pro Minute, Quecksilber mit einem solchen von 0,2—0,5 ccm Knallgas, Kadmium mit demselben Strom, welcher indess gegen Ende auf 5—10 ccm Knallgas verstärkt werden muss.

In der von den genannten Metallen befreiten Flüssigkeit wird das Mangan, wie bereits früher angegeben wurde, durch Oxalsäure reducirt und aus der mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit als Superoxyd ausgeschieden (siehe S. 76) A. Brand.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan und Aluminium.**

Die Trennung gelingt aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze und verfährt man hierzu wie zur Trennung von Kobalt und Zink von Mangan angegeben wurde. Nach beendeter Reduktion kocht man die Lösung, welche den Manganniederschlag enthält, mit einem Ueberschuss von Natronlauge, fügt noch wenige Kubikcentimeter Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsuperoxyd hinzu und filtrirt das Mangansuperoxyd sofort ab.

Im Filtrate wird das Aluminium nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und wie gewöhnlich als Aluminiumoxyd bestimmt.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom.**

Unterwirft man eine mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzte Lösung, welche das Chrom als Oxyd bezw. als Chromoxydammoniumoxalat enthält, der Elektrolyse, so geht das Chromoxydsalz vollständig in chromsaures Salz über. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen, Kobalt u. s. w. werden dieselben zuerst als solche auf der negativen Elektrode abgeschieden; die Metalle zeichnen sich alsdann durch besonders lebhaften Glanz aus.

Nach beendeter Fällung kocht man zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats, reducirt die Chromsäure zu Oxyd durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und fällt das Chrom mit Ammoniak als Hydroxyd. Letzteres wird in bekannter Weise in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  übergeführt und als solches bestimmt.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Aluminium.**

Zur Trennung verfährt man wie vorhin. Zur Bestimmung von Aluminium neben Chrom kocht man die abgegossene Flüssigkeit, bis dieselbe nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt das Aluminiumhydroxyd ab und fällt im Filtrate das Chrom wie oben angegeben.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom und Aluminium.**

Man verfährt im Wesentlichen wie vorhin. Ist die gelbe Färbung der Chromsäure eingetreten, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, fällt heiss mit Natronlauge und fügt wenig Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsperoxyd hinzu. Der Mangansperoxydniederschlag enthält stets etwas Chrom beigemischt. Man löst denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Natronlauge und einem oxydirenden Reagens. In der vom Mangansperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom wie oben angegeben bestimmt.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran.**

Die Trennung von Uran beruht auf demselben Princip wie die von Aluminium. Zur Ausführung derselben bedarf man eines grossen Ueberschusses von Ammoniumoxalat, um das Uran als Doppelsalz in Lösung zu halten, bis die betreffenden Metalle reducirt sind. Man reducirt mit einer Stromstärke, welche 10—12 ccm Knallgas in der Minute

entspricht; bei stärkeren Strömen kann es, besonders wenn es an Ammoniumoxalat fehlt, eintreten, dass das Uran, in Folge starker Erhitzung der Flüssigkeit und hierdurch bedingter Zersetzung des sich bildenden Ammoniumhydrokarbonats, als Hydroxyd ausfällt. Die Uranlösung wird nach Bestimmung der Metalle durch weiteres Elektrolysiren von Oxalsäure befreit und schliesslich das Ammoniumkarbonat durch Erhitzen zersetzt. Um den ausgeschiedenen, fein vertheilten Uranniederschlag für die Filtration geeignet zu machen, versetzt man mit Salpetersäure, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und fällt mit Ammoniak. Das Uranhydroxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul übergeführt.

#### **Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Uran.**

Die Trennung beruht auf Abscheidung von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze als Metalle und auf Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch den Strom. Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als Ammoniumchromat in Lösung bleibt. Um die quantitative Trennung des Chroms von Uran zu ermöglichen, muss die Elektrolyse bis zur vollständigen Oxydation der Oxalsäure fortgeführt werden. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumhydrokarbonats gekocht und 6 Stunden stehen gelassen. In dem vom Uran befreiten Filtrate wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

#### **Eisen, Nickel, Kobalt, Zink von Aluminium, Magnesium, Uran.**

Die hierzu von A. Brand vorgeschlagene Methode beruht auf Reduktion der vier ersten Metalle als solche, während die übrigen in Lösung bleiben. Zur Ausführung

führt man die Metalle durch Versetzen mit einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat, in pyrophosphorsaure Doppelsalze über und versetzt mit Ammoniumkarbonat in geringem Ueberschuss. Bezüglich der Ausführung der Elektrolyse selbst verweise ich auf die bereits gegebenen Einzelheiten. Diese Methode ist ungeeignet, wenn auch Aluminium, Magnesium und Uran zu bestimmen sind, da die Gegenwart der Pyrophosphorsäure die Ausführung dieser Bestimmungen nur schwer ermöglicht.

### **Mangan von Baryum, Strontium, Kalcium, Magnesium und Alkalien.**

Die Fällbarkeit des Mangans durch den Strom als Superoxyd gestattet leicht eine Trennung desselben von den anderen Metallen. Bei der Fällung des Kalciums als Oxalat aus einer Lösung, welche Mangan enthält, scheidet sich bekanntlich stets ein Theil des letzteren als oxalsaures Mangan mit dem Kalcium aus.

Die Menge von Mangan in dem geglühten und gewogenen Niederschlage ( $\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) lässt sich nun leicht bestimmen, wenn man denselben in Salpetersäure löst und elektrolysiert. (Siehe Mangan).

### **Eisen und Beryllium.**

Die Trennung beider bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man mit Hülfe von Ammoniumoxalat ohne Kaliumoxalat lösliche Doppelverbindungen herstellt, für einen Ueberschuss an Ammoniumoxalat Sorge trägt und das Eisen durch einen Strom von 10—12 cem Knallgas in der Minute abscheidet. Stärkere Ströme sind aus dem Grunde nicht anzuwenden, weil hierdurch die Flüssigkeit erhitzt und das durch Elektrolyse sich bildende Ammoniumhydrokarbonat, welches das Beryllium in Lösung hält, zersetzt wird. Es ist alsdann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen,

dass Berylliumhydroxyd ausfällt, ehe das Eisen durch den Strom reducirt wird. Die Bestimmung von Beryllium in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit ist sehr einfach; man kocht die Lösung zur Zersetzung des sauren Ammoniumkarbonats und setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht. Das Berylliumhydroxyd wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Glühen im Platintiegel in Be O übergeführt.

#### **Eisen von Beryllium und Aluminium.**

Man verfährt genau wie vorhin. Ist das Eisen reducirt, so giesst man die Flüssigkeit in eine andere Platinschale und setzt die Elektrolyse mit einem Strom von 10—12 cem Knallgas pro Minute fort, bis alle Oxalsäure zersetzt und das Aluminium als Hydroxyd gefällt ist. In der filtrirten Flüssigkeit wird das Beryllium durch Kochen als Hydroxyd ausgefällt.

Rathsam ist es, das Aluminiumhydroxyd nochmals zu lösen und die Elektrolyse nach vorheriger Ueberführung in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz zu wiederholen.

#### **Eisen und Zirkon.**

Die Trennung und Bestimmung des Zirkons wird genau wie die von Beryllium ausgeführt.

#### **Eisen und Vanadin.**

Die Trennung geht ebenso glatt wie die des Eisens von Beryllium von statten.

#### **Eisen, Mangan und Phosphorsäure.**

Man verfährt zunächst, wie zur Trennung des Eisens von Mangan (S. 112) angegeben wurde und scheidet Eisen als Metall und Mangan als Superoxyd ab. Die vom letzteren Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Phosphorsäure. Zur Bestimmung derselben säuert man mit Chlor-

wasserstoffsäure an\*), fügt ein Drittel Volumen Ammoniak und dann Chlormagnesiumlösung hinzu. Der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat wird wie gewöhnlich in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Das vorstehende Verfahren muss auch befolgt werden, wenn es sich nur um Bestimmung von Phosphorsäure neben Eisen und Mangan handelt. Würde man die von Eisen und nur theilweise von Mangan befreite, also nicht mit Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsuperoxyd versetzte Flüssigkeit direkt zur Fällung der Phosphorsäure benutzen, so würde der Rest von Mangan sich als Phosphat mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat niederschlagen, das Resultat demnach zu hoch ausfallen.

### **Eisen, Mangan, Aluminium und Phosphorsäure.**

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium gelingt es nicht, wie vorhin angegeben, das Mangan als Superoxyd zu fällen; es schlägt sich regelmässig Aluminiumphosphat mit dem ersteren nieder, selbst dann, wenn das Superoxyd wiederum gelöst und die Fällung wiederholt wird. Citronensäure, Weinsäure oder Glycerin sind nicht im Stande, die Fällung des Aluminiumphosphats zu verhindern. Die Gegenwart von Phosphorsäure neben Aluminium erfordert die Abscheidung des Mangans als Sulfür. Man verfährt zunächst wie gewöhnlich, unterwirft die oxalsauren Doppelsalze der Elektrolyse und giesst die vom Eisen befreite Flüssigkeit in ein Becherglas. Das auf der positiven Elektrode haftende Mangansuperoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit reiner Natronlauge im Ueberschuss versetzt und

---

\*) Unterlässt man das Ansäuern und fällt sofort mit Chlormagnesiumlösung, so scheiden sich mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat Krystalle von Kalium-Ammoniumhydrokarbonat aus, welche sich durch nachheriges Auswaschen mit verdünntem Ammoniak nicht entfernen lassen.

diese der Hauptlösung hinzugefügt. Man setzt nun zuerst Weinsäure, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und schliesslich Schwefelammonium hinzu. Nach drei- bis vierstündigem Stehen ist alles Mangan als grünes Sulfür ausgeschieden, welches wie gewöhnlich bestimmt wird.

Die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung der Phosphorsäure bietet in diesem Falle wenig Vortheile; dieselbe wird am Besten in einer besonderen Menge mit Molybdänlösung gefällt.

### **Eisen, Mangan und Schwefelsäure.**

Man verfährt wie zur Trennung der Phosphorsäure, führt Eisen und Mangan durch Kalium- und Ammoniumoxalat in lösliche Doppelsalze über und elektrolysiert. Die Fällung der Schwefelsäure kann man, wenn es auf Bestimmung des Mangans nicht ankommt, direkt in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit, ohne vorher die letzten Reste von Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd oder Hypochlorid abzuscheiden, vornehmen; man braucht nur mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuern und die kochende Lösung mit Chlorbaryum zu fällen.

### **Kupfer und Wismuth.**

Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze beider Metalle lässt sich eine Trennung nicht bewirken; es werden jedesmal beide Metalle ausgeschieden. Die Trennung gelingt indess aus der freien Salpetersäure enthaltenden Auflösung. Man verfährt, wie zur Bestimmung des Kupfers (Seite 79) angegeben wurde und fällt alsdann in der vom Kupfer befreiten Flüssigkeit das Wismuth nach Entfernung der Salpetersäure und Ueberführen in Sulfat.

Edgar F. Smith versetzt zur Trennung der beiden Metalle mit Citronensäure (3 g auf 0,2 g beider Metalle), macht mit Kalilauge alkalisch und fügt Cyankalium in

geringem Ueberschuss hinzu. Nach Zusatz von Cyankalium muss eine klare Flüssigkeit entstehen, event. versetzt man noch mit Citronensäure und Kalilauge. Die auf etwa 200 cem verdünnte Lösung wird mit einem Strom von 1 cem Knallgas in der Minute elektrolysiert.

### **Kupfer und Kadmium.**

Kadmium von Kupfer aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich, ebensowenig gelingt die Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stromes unnötig lange fort dauert. Dagegen lassen sich beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen. Man verfährt demnach wie vorhin nach der ersten Methode und fällt, nach der Elektrolyse des Kupfers, das Kadmium nach Entfernung der Salpetersäure und Ueberführen in Sulfat nach Seite 85.

Zur Scheidung dieser beiden Metalle versetzt Edgar F. Smith mit Dinatriumphosphat, so lange noch eine Fällung entsteht und löst den entstandenen Niederschlag in Phosphorsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung elektrolysiert man mit einem Strome von 0,2 cem Knallgas in der Minute.

### **Kupfer und Blei.**

Wie bereits Seite 87 mitgetheilt wurde, scheidet sich aus einer freien Salpetersäure enthaltenden Lösung das Blei als Superoxyd an der positiven Elektrode aus. Die Trennung des Bleies von Kupfer gelingt ohne Weiteres, wenn man die Seite 88 angeführten Versuchsbedingungen genau einhält.

### **Kupfer und Silber.**

Eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Silberosalzes giebt, mit Ammoniumoxalat versetzt, einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen weissen Nieder-

schlag von Silberoxalat. Eine Kupferlösung in gleicher Weise behandelt, liefert lösliches Kupferammoniumoxalat. Man fügt nun zu der Lösung beider Metalle so viel Ammoniumoxalat hinzu, bis der Niederschlag von Silberoxalat rein weiss erscheint, wäscht denselben zuerst mit Ammoniumoxalat und alsdann mit kaltem Wasser aus und löst in Cyankalium. Zur Abscheidung des Silbers aus dieser Lösung verfährt man nach Seite 92 und zur Reduktion des Kupfers im Filtrate nach Seite 78.

Nach Edgar F. Smith lässt sich die Trennung aus der Lösung beider Metalle mittelst Cyankalium bewirken. Auf etwa 0,4 g des Metallgemisches fügt man 4,5 g Cyankalium hinzu und elektrolysiert die auf ca. 200 ccm verdünnte Flüssigkeit mit einem Strome von 0,1 bis 0,4 ccm Knallgas in der Minute. Es scheidet sich nur das Silber, frei von Kupfer aus. Die Elektrolyse dauert etwa 16 Stunden.

### **Kupfer von Antimon und Arsen.**

Die Scheidung des Kupfers von den beiden Metallen gelingt aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze oder auch aus saurer Lösung nur dann, wenn die Menge von Antimon oder Arsen nur gering ist und wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Reduktion des Kupfers erforderlich ist. Es wurde bereits Seite 81 angeführt, wie zu verfahren ist, wenn sich geringe Mengen von Antimon oder Arsen auf dem Kupfer ausgeschieden haben. Bei einer mehr als 0,2% betragenden Menge von Arsen findet man nach beendeter Elektrolyse das Kupfer mehr oder weniger dunkel gefärbt, sodass die Wägung ein zu hohes Resultat ergibt. Es ist nun, wie bereits S. 81 erwähnt, von anderer Seite vorgeschlagen worden, die getrocknete Elektrode zur Verflüchtigung des Arsens kurze Zeit zu glühen, das rückständige Kupferoxyd zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen. Dieses Verfahren ist auch bei sehr geringen

Mengen von Arsen mit Erfolg anwendbar. Versuche, welche im hiesigen Laboratorium mit arsenreichen Kiesen u. s. w. ausgeführt wurden, zeigten zunächst, dass bei grösserem Arsengehalt die Ausscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung überhaupt nicht quantitativ ist, dass es ferner in keinem Falle gelingt, in erwähnter Art grössere Mengen von Arsen durch Erhitzen zu verflüchtigen. Nach schwachem Glühen der Elektrode resultirt stets ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand auf derselben. Die Elektrolyse der gewonnenen Lösung liefert auch kein befriedigendes Resultat.

Bei Gegenwart von Arsen ist daher zur Bestimmung des Kupfers ein Umweg bisher unvermeidlich gewesen. Die Bestimmung von Kupfer in arsenhaltigen Erzen u. dergl. bietet nun keine Schwierigkeit, wenn man dieselben zunächst mit Brom behandelt; hierdurch lässt sich alles Arsen als Arsenbromür verflüchtigen. Zur Prüfung der Richtigkeit wurden metallisches Kupfer und metallisches Arsen, beide durch Elektrolyse erhalten, in salzsaurem Brom gelöst, und je nach der Menge von Arsen, drei- bis viermal unter Zusatz von Bromlösung im Wasserbade eingedampft. Um die rückständige Bromverbindung des Kupfers zu zersetzen, wurde mit Schwefelsäure erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die nöthige Menge Salpetersäure hinzugefügt und elektrolysiert.

Aus geschwefelten Erzen lässt sich das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Kubikcentimetern Brom in genügender Menge entfernen, um das Kupfer frei von Arsen abscheiden zu können. In gerösteten Erzen dagegen gelingt die Entfernung mit reinem Brom nicht, wohl durch mehrmaliges Eindampfen derselben mit einer Lösung von Brom in Salzsäure.

Arsenhaltige Kiesabbrände dampft man zweimal mit salzsaurem Brom im Wasserbade ein, fügt das doppelte Gewicht an conc. Schwefelsäure hinzu, erhitzt zuerst im

Wasserbade, alsdann im Sandbade, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen und fügt nach dem Erkalten 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) hinzu. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird elektrolysiert. Zu Anfang der Elektrolyse scheidet sich in der Regel kein Kupfer aus, erst nachdem der grösste Theil des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz durch den Strom reducirt ist, beginnt die Kupferauscheidung. Bei bleireichen Produkten ist es zweckmässig, die schwefelsaure Lösung (wie oben erhalten) zunächst zu filtriren und dem Filtrate die nöthige Menge von Salpetersäure hinzuzufügen.

Nach Edgar F. Smith soll man arsenfreies Kupfer erhalten, unter der Voraussetzung, dass das Arsen als Arseniat in Lösung ist, wenn man mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und zur Elektrolyse einen Strom von 1,5 bis 5 ccm Knallgas pro Minute anwendet.

Die vorstehende Methode hat Smith auch zur Trennung von Kadmium und Silber von Arsen angewendet. Hierzu genügt ein Strom von etwa 0,4 ccm in der Minute.

### **Kupfer und Zinn.**

Durch Digeriren einer Lösung beider Metalle mit Schwefelnatrium bildet sich bekanntlich lösliches Natriumzinnulfid und unlösliches Schwefelkupfer. Man trennt beide durch Filtration und bestimmt das Zinn nach Seite 104 und das Kupfer in der salpetersauren Lösung, wie oben angegeben.

### **Kupfer von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Phosphorsäure.**

Die Thatsache, dass das Kupfer schon durch ganz schwache Ströme (siehe Seite 78) quantitativ aus einer mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung desselben von den

oben genannten Substanzen benutzen. Man bildet in der neutralen oder schwach sauren Lösung mit Kaliumoxalat die Doppelsalze und verdünnt mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, bis das Gesamtvolum 170 bis 200 ccm beträgt. Man scheidet nun das Kupfer mit Hülfe von zwei nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen ab und bewirkt die Bestimmung von Eisen, Kobalt etc. in der von Kupfer befreiten Lösung dadurch, dass man in derselben noch 2 bis 3 g Ammoniumoxalat auflöst, und, wie früher angegeben, elektrolysiert.

### **Kupfer von Baryum, Strontium, Kalcium, Kalium, Natrium und Lithium.**

Die Trennung bewirkt man am einfachsten aus der salpetersauren Lösung; man muss nur Sorge tragen, dass stets freie Salpetersäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, da sich sonst, in Folge Aufnahme von Kohlensäure durch das sich bildende Ammoniak, Karbonate der alkalischen Erden auf dem Kupfer krystallinisch ablagern und nicht gut entfernt werden können.

### **Blei und Kadmium.**

Man verfährt wie zur Scheidung des Bleies von Kupfer und scheidet ersteres als Superoxyd in salpetersaurer Lösung ab, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol der Stromquelle verbindet (Seite 87). Um in der von Blei befreiten Flüssigkeit Kadmium zu bestimmen, entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen im Wasserbade, führt das Kadmium in Sulfat über und verfährt nach S. 85.

### **Blei und Wismuth.**

Die Trennung wird genau wie vorhin ausgeführt.

### Blei und Silber.

Da das Silber aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, quantitativ als Metall gefällt (S. 93) und das Blei als Superoxyd auf der positiven Elektrode ausgeschieden wird (S. 87), so lassen sich beide Metalle aus ein und derselben Lösung bestimmen.

### Blei und Quecksilber.

In salpetersaurer Lösung verhält sich Quecksilber wie Silber; es kann demnach zur Trennung desselben von Blei wie vorhin verfahren werden.

### Blei von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Chrom und Aluminium.

Man elektrolysiert die mit Salpetersäure versetzte Lösung (S. 87) und bietet dem Bleisuperoxyd eine möglichst grosse Oberfläche, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol der Batterie verbindet.

### Kadmium und Zink.

Die Trennung beider Metalle basiert auf demselben Princip wie die Trennung des Kupfers von einzelnen Metallen (siehe S. 81). Herr Eliasberg hat im hiesigen Laboratorium hierauf bezügliche Versuche angestellt und ermittelt, dass die Trennung beider Metalle gut gelingt, wenn man die zu elektrolysirende Flüssigkeit fortwährend erwärmt (siehe S. 64) und zur Abscheidung des Kadmiums einen Strom von 0,1—0,15 ccm Knallgas in der Minute anwendet. Man löst in der von Säure befreiten Flüssigkeit etwa 8 bis 10 g Kaliumoxalat und 2—3 g Ammoniumoxalat unter Erwärmen auf, verdünnt auf ungefähr 100 ccm und elektrolysiert wie angegeben. Nach 6—7 Stunden ist die Fällung des Kadmiums beendet; letzteres scheidet sich zum Theil dicht, zum Theil krystallinisch auf der Platinschale aus.

Um in der abgegossenen Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, verfährt man, wie S. 71 angegeben wurde.

A. Yver\*) empfiehlt zur Trennung, die Lösung der essigsäuren oder schwefelsäuren Salze mit Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure zu versetzen und mittelst zweier Daniell'schen Elemente unter Erwärmen zu elektrolysieren. Nach den Versuchen von Eliasberg gelingt die Trennung bei Anwendung einer Stromstärke von 0,5 bis 0,6 ccm Knallgas pro Minute und Verdünnung der zu elektrolysirenden Flüssigkeit auf 80—90 ccm.

Im Münchener Laboratorium der technischen Hochschule sind für die vorstehende Methode folgende Versuchsbedingungen ermittelt worden. Zu der schwefelsäuren Lösung der beiden Metalle fügt man Natronlauge, bis ein bleibender Niederschlag auftritt, löst denselben in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf ca. 70 ccm und reducirt das Kadmium mit einem Strome von  $N. D_{100} = 0,07$  Ampère (siehe S. 54). Ist die grösste Menge des Metalls gefällt, so neutralisirt man die freie Schwefelsäure mit Natronlauge, fügt 3 g Natriumacetat hinzu und elektrolysiert die auf etwa 45° erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von  $N. D_{100} = 0,03$  Ampère. Letztere Angabe setzt voraus, dass die elektromotorische Kraft der Stromquelle, welche man anwendet, im Maximum 3,6 Volt beträgt; ist die elektromotorische Kraft grösser, so reducirt man die Elektrodenspannung auf etwa 2,4 Volt.

Edgar F. Smith und Lee K. Frankel empfehlen zur Trennung der beiden Metalle die Fällung des Kadmiams aus der Lösung des Cyandoppelsalzes. Versetzt man die Lösung mit Cyankalium im Ueberschuss, sodass, bei Anwendung von etwa 0,4 g des Gemenges der Metalle, 4,5 g Cyankalium vorhanden sind, und elektrolysiert nach dem Ver-

---

\*) Bull. soc. chim. de Paris 34. 18.

dünnen mit einem Strome von 0,3 ccm Knallgas, so ist nach 18 bis 24 Stunden die Fällung des Kadmiums beendet. Das Zink wird bei Anwendung dieses schwachen Stroms erst dann ausgeschieden, wenn alles Cyan zersetzt ist. Zur Fällung desselben in der vom Kadmium befreiten Flüssigkeit, verfährt man wie früher angegeben (S. 72).

### **Kadmium von Nickel und Kobalt.**

Die Trennung gelingt wie vorhin unter Anwendung von Cyankalium und einem Strome von etwa 0,4 ccm Knallgas.

### **Kadmium und Wismuth von Mangan, Chrom und Aluminium.**

Man fällt Kadmium oder Wismuth nach S. 84 resp. 81 und trennt Mangan, Chrom und Aluminium, wie früher angegeben.

### **Quecksilber und Silber.**

Beide Metalle werden, wie bereits S. 94 und 92 bemerkt, aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung quantitativ gefällt. Man bestimmt nun die Summe von Quecksilber und Silber, verflüchtigt alsdann das erstere durch Erhitzen und wägt das Silber zurück.

### **Quecksilber und Kupfer.**

Nach Edgar F. Smith und Lee K. Frankel verfährt man hierzu wie zur Trennung des Zinks von Kadmium (S. 130). Elektrolysiert man die Lösung der Doppelcyanide mit einem Strome von 2 ccm Knallgas in der Minute, so wird nur Quecksilber gefällt. Zur Reinigung desselben verwendet man nur Wasser, da, wie bereits früher erwähnt, das aus alkalischen Lösungen gefällte Metall, beim Auswaschen mit Alkohol theilweise abgespült wird. Die Methode der Trennung liefert nur befriedigende Resultate, wenn die Menge von Kupfer geringer ist, als die von Quecksilber.

### Quecksilber von Arsen und Palladium.

Das mehrfach erwähnte Verhalten der Doppelcyanide der Metalle gegen den Strom, lässt sich auch zur Trennung des Quecksilbers von den beiden anderen Metallen benutzen. Zur Trennung von Arsen elektrolysiert man die mit Cyankalium im Ueberschuss versetzte Lösung mit einem Strom von 0,3 ccm Knallgas, zur Trennung von Palladium mit einem solchen von 0,1 bis 0,2 ccm Knallgas.

### Quecksilber von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom und Aluminium.

Die Trennung basirt auf der Fällbarkeit des Quecksilbers aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung (S. 94), aus welcher die anderen genannten Metalle nicht ausgeschieden werden.

### Antimon und 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 als genau ausführen. Die quantitative Fällung des Antimons, bei Gegenwart von Zinn, gelingt aus einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, welcher eine gewisse Menge von reinem Natronhydrat beigegeben ist unter Anwendung einer Stromstärke entsprechend 1,5—2 ccm Knallgas pro Minute.

Das krystallisirte Natriummonosulfid des Handels ist, abgesehen davon, dass dasselbe auf Reinheit keinen Anspruch machen kann, keineswegs Monosulfid, sondern ein Gemisch mit wechselnden Mengen von Natronhydrat.

Hieraus erklärt sich auch wohl der grosse Gehalt an Thonerde, welchen das Präparat stets aufweist. Wenn man daher das käufliche Schwefelnatrium zu gedachtem Zweck

verwenden will, so ist dessen Lösung bei Luftabschluss zunächst mit reinem Schwefelwasserstoffgas vollständig zu sättigen.

Man filtrirt alsdann von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab und dampft das Filtrat in einer geräumigen Platin- oder Porzellanschale ein. Im Uebrigen verfährt man wie im Abschnitte Reagentien ausführlich mitgetheilt ist. Da indess die Beschaffenheit der Schwefelnatriumlösung von wesentlichem Einfluss bei der Ausführung der Methode ist, so ist es vorzuziehen, die Lösung nach den in genanntem Kapitel gegebenen Vorschriften selbst darzustellen.

Zur Ausführung der Trennung übergiesst man die reinen Schwefelmetalle\*) oder den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand einer Lösung beider Metalle in einer Platinschale mit etwa 60 ccm Schwefelnatriumlösung vom spec. Gewicht 1,22—1,225 und giebt soviel einer concentrirten Lösung von reinem Natronhydrat hinzu, dass etwa 1 g Na OH in der Flüssigkeit enthalten ist. Falls die Lösung der Metalle nicht sogleich eintritt, befördert man dieselbe durch Erwärmen über einer kleinen Flamme, spült das Deckglas, mit dem man während der beschriebenen Operationen die Schale bedeckt hielt, mit 10—15 ccm Wasser ab und lässt die Flüssigkeit völlig erkalten. Danach unterwirft man dieselbe der Elektrolyse, indem man entweder mit Hülfe einer aus Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie einen Strom von 1,5—2 ccm Knallgas pro Minute erzeugt oder den Strom zweier Bunsen'schen Elemente oder den einer Dynamomaschine oder Akkumulatoren auf genannte Stärke reducirt. Man lässt die Ausscheidung des Antimons am besten über Nacht vor sich gehen; nach zwölfstündiger

---

\*) Die Lösung eines Gemenges der Schwefelmetalle mit Schwefel in Schwefelnatrium ist wie eine Lösung von Polysulfiden zu behandeln. (Siehe weiter unten.)

Einwirkung des Stromes ist dieselbe beendet und liefert das Antimon als einen hellen, glänzenden Ueberzug, der fest an der Schale haftet.

Bei Beginn der Einwirkung des Stromes überziehen sich sofort alle von der Flüssigkeit benetzten Theile der Schale mit einem dunklen Anfluge von Antimon, welcher bald ein glänzendes, metallisches Aussehen erhält.

Während der ersten Zeit der Ausscheidung erscheint die ganze Flüssigkeit durchsetzt von kleinen Gasbläschen, welche langsam aufsteigen, an der Oberfläche zerspringen und das Deckglas mit minimalen Mengen der Lösung bespritzen. Nach etwa 2 Stunden ist die Gasentwicklung beendet und die Lösung vollkommen klar. Um Verluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, nach dieser Zeit wiederholt einen Tropfen Wasser vom Rande des Deckglases ab an der unteren Seite desselben über alle seine Theile gleiten und ihn schliesslich an der positiven Elektrode herablaufen zu lassen. Nach zwölfstündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, führt die Flüssigkeit in eine zweite, wohlgereinigte und tarirte Platinschale über und spült zwei- oder dreimal mit etwa 10 ccm Wasser nach. Das Antimon wird wie früher angegeben behandelt und sein Gewicht bestimmt.

Da, wie bereits S. 104 angeführt wurde, das Zinn aus einer Lösung in Schwefelnatrium nicht reducirt werden kann, aus Schwefelammonium jedoch vollständig ausgeschieden wird, so muss zur Bestimmung desselben in der von Antimon befreiten Flüssigkeit nach S. 104 verfahren werden.

Handelt es sich um Trennung der beiden Metalle in den gelben Lösungen der Polysulfide der Alkalien, so dampft man die mittelst ammoniakalischen Wasserstoffsperoxyd entfärbte Flüssigkeit (siehe Bestimmung des Antimons, S. 100) fast zur Trockne ein, giebt ca. 60 ccm Schwefelnatriumlösung und die erforderliche Menge reiner Natronlauge hinzu und verfährt wie oben erörtert.

**Antimon und Arsen.**

In einer alkalischen Lösung wird die arsenige Säure durch den galvanischen Strom zu Arsensäure oxydirt. Elektrolysiert man aber eine Flüssigkeit, welche neben arseniger Säure Antimon enthält, so scheidet sich ein Gemenge von metallischem Antimon mit Arsen aus. Anders verhält sich indess die Sache, wenn das Arsen als Arsensäure in Lösung sich befindet; bei Gegenwart von freiem Alkali fällt aus der konzentrierten Lösung in Schwefelnatrium nur das Antimon als solches aus. Zur Trennung der beiden Metalle muss demnach das Arsen, sofern dasselbe als arsenige Säure in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, zu Arsensäure oxydirt werden. Man erwärmt entweder mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Königswasser, entfernt die Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit 50—60 ccm Schwefelnatrium vom spec. Gew. 1,22—1,225, giebt eine konzentrierte Lösung von Natronhydrat, ungefähr 1 g NaOH enthaltend, hinzu und elektrolysiert mit einem Strome, welcher 1,5—2 ccm Knallgas in der Minute entspricht. Die Trennung ist demnach genau wie die des Antimons von Zinn auszuführen.

Sind Antimon und Arsen in einer Lösung von Polysulfiden der Alkalien zu trennen, so verfährt man genau, wie bei Antimon (S. 100) angegeben. Um das Arsen in der vom Antimon befreiten Flüssigkeit zu bestimmen, säuert man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt im Wasserbade zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, filtrirt und löst den ausgewaschenen Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat. Aus dieser Lösung fällt man nach Uebersättigen mit Ammoniak die Arsensäure mit Chlormagnesium, als Magnesiumammoniumarseniat. Man bestimmt entweder das Gewicht des auf gewogenem Filter

abfiltrirten und bei 110° C. getrockneten Niederschlages, oder führt denselben durch vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel in Magnesiumpyroarseniat über.

### **Arsen, Antimon und Zinn.**

Unter der Voraussetzung, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, fällt aus einer Lösung der drei Metalle in concentrirtem Schwefelnatrium bei Gegenwart von Natronhydrat nur das Antimon als solches aus; Zinn und Arsen bleiben vollständig in Auflösung. Zur Ueberführung des Arsens in Arsensäure und zur Fällung des Antimons verfährt man nun genau, wie oben angegeben.

Zur Trennung des Zinns von Arsen in der vom Antimon abgegossenen Flüssigkeit zersetzt man die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, filtrirt das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefelzinn mit Schwefel ab, oxydirt mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verfährt zur Trennung des Arsens, wie unten angegeben. Um das Zinn zu bestimmen, sättigt man die von Arsen befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und löst das Schwefelzinn in Schwefelammonium. Zur elektrolytischen Bestimmung des Zinns verfährt man nach Seite 104.

Zur Analyse einer Substanz, welche Arsen, Antimon und Zinn enthält, kann man nach der E. Fischer-Hufschmidt'schen, von R. Ludwig und mir noch vereinfachten Methode\*) auch das Arsen zuerst eliminiren und in der arsenfreien Flüssigkeit Antimon und Zinn trennen.

Handelt es sich um Trennung der Schwefelmetalle, so oxydirt man dieselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verdampft die Säure im Wasserbade. Den Rückstand spült man mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 bis

---

\*) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVIII. 1110.

600 ccm Inhalt\*), versetzt mit 20 bis 25 ccm einer gesättigten Eisenchlorürlösung oder besser mit ca. 25 g Eisendoppelsalz ( $\text{Fe SO}_4 + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) und fügt noch soviel rauchende Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Gesamtvolumen 150 bis 200 ccm beträgt. In die chlorwasserstoffsaurer Auflösung leitet man nun einen raschen Strom von Chlorwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten selbst nach scheinbarer Sättigung der Flüssigkeit noch mindestens eine halbe Stunde lang fort. Sodann destillirt man ohne Anwendung eines Kühlers die Lösung im Salzsäurestrom bis auf ca. 50 ccm ab. Als Vorlage benutzt man zweckmässig einen Kolben von 1 Liter Inhalt, der mit 400 bis 500 ccm Wasser gefüllt ist. Wird der Kolben während der Destillation gut gekühlt, so geht keine Spur von Arsen in eine zweite Vorlage über, selbst wenn dessen Menge, auf  $\text{As}_2 \text{O}_3$  bezogen, bis 0,5 g beträgt. In dem erhaltenen Destillate kann man das Arsen entweder nach vorherigem Uebersättigen mit reinem Natriumkarbonat mit Jodlösung titriren, oder dasselbe als  $\text{As}_2 \text{S}_3$  mit Schwefelwasserstoff fällen und als solches auf gewogenem Filter bestimmen oder auch das Arsen aus der Menge von Schwefel, welche dasselbe enthält, berechnen. Zur Ausführung der letzteren Methode kann man folgenden Weg einschlagen. Aus dem mit der zweifachen Menge Wasser verdünnten Destillate wird die Luft durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig verdrängt und das Arsen durch Einleiten von reinem Schwefelwasserstoffgas gefällt. Danach leitet man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wiederum einen starken Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis ein mit Bleiacetat getränkter Papierstreifen von den austretenden Gasen nicht mehr geschwärzt wird. Man lässt nun das Schwefelarsen sich absetzen und hebert die klare Lösung möglichst vollständig

---

\*) Ein geeigneter Apparat ist in meinem Handbuche der quantitativen Analyse, 4. Aufl., S. 78 abgebildet.

ab. Die zurückbleibende stark salzsaure Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, wobei das Schwefelarsen in Lösung geht, und kocht mit einem Ueberschuss von völlig schwefelsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd. Die Lösung wird sodann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung von Antimon und Zinn wird die bei der Destillation im Siedekolben zurückgebliebene, stark salzsaure eisenhaltige Lösung mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Aus ihr fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimon und Zinn. Nach kurzem Absitzenlassen wird die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, der Niederschlag mehrere Male durch Dekantation mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich auf dem Filter des weiteren mit heissem Wasser behandelt, bis im Filtrat Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nachweisbar ist. An den Wänden des Gefässes, in welchem die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, haften oft Spuren der Schwefelmetalle fest an. Man spült daher dasselbe mit konzentrierter Lösung von Schwefelnatrium aus und giesst diese auf das die Schwefelmetalle enthaltende Filter. Das Filtrat sammelt man in einer tarirten Platinschale, wäscht das Filter, auf welchem sich beim Auflösen von Schwefelantimon und -Zinn immer noch etwas Schwefeleisen abscheidet, mit Schwefelnatriumlösung aus, setzt zum Filtrat die nöthige Menge reiner Natronlauge und bewerkstelligt die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn in der oben beschriebenen Weise.

### **Zinn und Phosphorsäure.**

Zur Bestimmung von Metallen bei Gegenwart von Phosphorsäure scheidet man letztere häufig als Zinnphosphat ab und führt, da die Bestimmung der Phosphorsäure in dem

erhaltenen Niederschläge zu zeitraubend ist, dieselbe in einer besonderen Menge der Substanz aus. Wenn man nun den aus Zinnphosphat und Zinnoxid bestehenden Niederschlag durch Digerieren mit Schwefelammonium in Lösung bringt, so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser, das Zinn elektrolytisch fällen und im Filtrate die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmen.

### Platin und Iridium.

Wie S. 96 erörtert wurde, lässt sich das Platin aus der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit Hilfe eines ganz schwachen Stromes als solches in dichtem Zustande ausscheiden. Dieses Verhalten kann zur Trennung desselben von Iridium benutzt werden. Schaltet man in den Stromkreis einer aus 2 bis 3 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie oder eines einzigen Bunsen'schen Elementes die angesäuerte Lösung von Platin und Iridium ein, so wird nur das Platin ohne jede Spur von Iridium ausgeschieden.

### Trennung des Goldes von anderen Metallen.

Edgar F. Smith hat, wie oben mehrfach erwähnt, das Verhalten der Metallcyanide gegen den galvanischen Strom eingehender studiert und dieses Verhalten auch zur Trennung des Goldes von Palladium, Kupfer, Nickel, Zink und Platin vorgeschlagen. Die Versuchsbedingungen sind die mehrfach erwähnten. Bei einem Gehalt von ca. 3 g Cyankalium in der 150 ccm betragenden Flüssigkeit, wird durch einen 0,5 bis 1 ccm Knallgas in der Minute entsprechenden Strom das Gold ohne die erwähnten Metalle rein niedergeschlagen.

Das vorstehend erwähnte Verfahren lässt sich auch zur Trennung von Silber und Platin, ferner Quecksilber und Platin anwenden. Silber und Quecksilber werden völlig frei von Platin gefällt.

**Kalium und Natrium.**

Zur Bestimmung von Kalium und Natrium in ein und derselben Flüssigkeit verfährt man gewöhnlich in der Art, dass man die Summe der beiden Chloride und das Kalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt; das Natrium ergibt sich alsdann aus der Differenz. Die Versuchsfehler fallen demnach sämtlich auf die Bestimmung des Natriums. Die Bestimmung des Kaliums lässt sich nun, wie bereits früher (Seite 106) mitgeteilt wurde, in der Art ausführen, dass man dasselbe als Kaliumplatinchlorid abscheidet und den Gehalt an Platin in letzterem bestimmt. Um nun das Natrium ebenfalls direct zu bestimmen, verdampft man zur Entfernung des Alkohols die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und fällt das Platin elektrolytisch. In der vom Platin abgegesenen Flüssigkeit ermittelt man die Menge von Chlornatrium durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes.

**Natrium und Ammoniak.**

Die direkte Bestimmung beider führt man in gleicher Weise wie die von Kalium neben Natrium aus, fällt das Ammoniak mit Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid und verfährt überhaupt, wie oben angegeben.

---

## Zweite Abtheilung.

# Specieller Theil.

---

### Legirung von Kupfer und Zink (Blei, Eisen).

Zur Trennung des Kupfers von den anderen Metallen ist es nothwendig, dasselbe aus saurer Lösung abzuscheiden. Hierzu kann eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung angewendet werden. Die Anwendung einer freien Salpetersäure enthaltenden Lösung hat, wie bereits Seite 81 angeführt wurde, den Nachtheil, dass, wenn das Kupfer gefällt ist und der Strom nicht unterbrochen wird, durch fernere Einwirkung desselben auf dem Kupfer mehr oder weniger Zink niedergeschlagen wird. Auch ist die Gegenwart von Salpetersäure beziehungsweise eines Nitrats der elektrolytischen Abscheidung des Zinks nachtheilig. Bei Anwendung dieser Säure muss man daher die vom Kupfer befreite Flüssigkeit wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampfen, um die Nitrate in Chloride überzuführen.

Zur Analyse der Legirung löst man 0,1 bis 0,2 g derselben in möglichst wenig Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, löst in 150 bis 200 ccm Wasser und fügt 15 bis 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,21 hinzu. Aus dieser Lösung fällt man das Kupfer elektrolytisch (Seite 79). Den Strom lässt man so lange einwirken, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammoniak keine blaue Färbung mehr giebt.

Um das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung von den anderen Metallen zu trennen, dampft man die salpetersaure

Lösung der Legirung auf Zusatz von etwa 5 cem. verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht, löst in 150 bis 200 cem Wasser und verfährt wie vorhin. Ist die Reduktion aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung beendet, so wird der Niederschlag von metallischem Kupfer ohne Unterbrechung des Stroms bis zur Entfernung der freien Säure ausgewaschen (siehe Seite 79) und das Kupfer nach Abspülen mit reinem absoluten Alkohol in der früher angegebenen Weise bestimmt. Um in der abgeheberten (event. von Salpetersäure befreiten) Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, concentrirt man dieselbe auf etwa 100 cem, neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Ammoniak, so dass erstere noch in geringer Menge vorwaltet, führt das Zink in oxalsaures Doppelsalz über und setzt die Lösung der Einwirkung des Stromes aus. Hierzu verfährt man genau nach Seite 71.

In der Regel enthält das Messing minimale Mengen von Blei und Eisen. Die Gegenwart des ersteren verräth sich dadurch, dass bei der Fällung des Kupfers auf der positiven Elektrode ein geringer brauner Ueberzug von Bleisuperoxyd entsteht. Man reinigt alsdann die positive Elektrode in bekannter Weise, trocknet und bestimmt deren Gewichtszunahme (Seite 88).

Ist Eisen vorhanden, so wird dasselbe gleichzeitig mit dem Zink reducirt. Zur Bestimmung verfährt man nach Seite 109.

### **Legirung von Kupfer und Silber.**

#### **Silbermünzen.**

Zur Analyse der Legirung löst man 0,1 bis 0,2 g derselben in verdünnter Salpetersäure, verdampft die freie Säure gänzlich im Wasserbade, löst den Rückstand mit Wasser und verfährt mit der Lösung, wie Seite 124 angegeben wurde.

**Legirung von Zinn und Blei.**

## Schnellloth.

Man digerirt eine kleine Menge der Legirung mit Salpetersäure bis zur vollständigen Ueberführung des Zinns in Oxyd, verdampft den Ueberschuss an Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt vom Zinnoxid ab. Nach dem Auswaschen mit Salpetersäure haltendem Wasser löst man dasselbe in warmer, concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade und führt die wässrige Lösung des Rückstandes in saures oxalsaures Ammoniumdoppelsalz über (Seite 103). Unterwirft man jetzt die Lösung der Elektrolyse, so erhält man neben dem Zinn die kleinen Mengen von Blei, welche dem Zinnoxid beigemennt sind, als Superoxyd auf der positiven Elektrode. Nach beendeter Reduktion wird demnach das Gewicht beider Elektroden bestimmt. Zur Bestimmung des Bleies in der salpetersauren Lösung verfährt man nach Seite 88.

**Legirung von Blei und Wismuth.**

Zur Analyse digerirt man die Legirung mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen und fällt das Blei als Superoxyd (Seite 88).

Nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen führt man das Wismuth in Wismuthammoniumoxalat über und elektrolysirt, wie Seite 82 angegeben.

**Legirung von Blei und Zink.**

Man kann aus der salpetersauren Lösung entweder das Blei als Superoxyd oder auch als Bleisulfat durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure abscheiden. Im ersteren Falle verdampft man die von Blei befreite Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne und fällt schliesslich das Zink, wie Seite 71 angegeben. Hat man das Blei als

Sulfat bestimmt, so entfernt man vorerst den Alkohol, neutralisirt mit Ammoniak und verfährt alsdann wie vorhin.

### **Legirung von Wismuth und Kupfer.**

Löst man die Legirung in Salpetersäure und verdünnt schliesslich mit Wasser in der Seite 79 angegebenen Weise, so scheidet sich durch Einwirkung des Stroms von früher bezeichneter Stärke das Kupfer frei von Wismuth aus. Um letzteres zu bestimmen, verdampft man die Salpetersäure im Wasserbade und verfährt im Uebrigen, wie Seite 82 angegeben.

### **Legirung von Kupfer und Zinn.**

#### Bronze.

Man oxydirt die Legirung mit Königswasser, verdampft im Wasserbade zur Trockne und digerirt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer wird abfiltrirt, zuerst mit Schwefelnatrium, dann mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen, mit Salpetersäure in Lösung gebracht und elektrolytisch gefällt (Seite 79).

Zur Bestimmung des Zinns verfährt man nach Seite 103. Für technische Analysen genügt es, die Legirung mit Salpetersäure zu oxydiren, das Zinnoxid zu filtriren, nach dem Auswaschen in Oxalsäure zu lösen und das Zinn nach Hinzufügen von saurem oxalsaurem Ammonium, wie Seite 103 angegeben, zu fällen. In der vom Zinnoxid abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer, wie oben angegeben, reducirt.

### **Legirung von Kupfer, Zinn, Zink und Phosphor.**

#### Phosphorbronze.

Digerirt man die Legirung mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation, so resultirt ein Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Zinnoxid und

Zinnphosphat mit kleinen Antheilen von Kupferoxyd. Man filtrirt denselben ab, wäscht mit Salpetersäure haltendem Wasser aus und erwärmt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure und fügt die Lösung der die Hauptmenge von Kupfer u. s. w. enthaltenden Flüssigkeit hinzu.

Zur Bestimmung des Zinns führt man zunächst das Schwefelnatrium in Schwefelammonium über, scheidet das Zinn elektrolytisch aus (Seite 104) und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure wie gewöhnlich.

Die salpetersaure Lösung enthält noch Kupfer und Zink. Zur Trennung beider verfährt man, wie bei Messing (Seite 141) angegeben wurde.

### **Legirung von Kupfer, Zinn, Zink, Mangan und Phosphor.**

#### Phosphormanganbronze.

Man verfährt zunächst, wie vorhin angegeben wurde, und trennt schliesslich Zink und Mangan nach der Seite 117 angegebenen Methode.

### **Legirungen von Nickel und Kupfer.**

#### Nickelmünzen.

Die Analyse derselben gestaltet sich ausserordentlich einfach. Man stellt sich eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung der beiden Metalle her und fällt das Kupfer unter Einhaltung der Seite 79 angeführten Bedingungen. Hat man das Kupfer aus salpetersaurer Flüssigkeit gefällt, so entfernt man die Säure durch Eindampfen, führt das Nickelnitrat in Chlorid über und verfährt, wie früher angegeben wurde (Seite 70).

Bei Anwendung von schwefelsaurer Lösung neutralisirt man die freie Säure mit Ammoniak und fällt das Nickel wie citirt.

**Legirung von Kupfer, Zink und Nickel.**

## Neusilber.

Zur Trennung des Kupfers von den beiden anderen Metallen stellt man eine salpetersaure Lösung der Legirung her und fällt das Kupfer nach der Seite 79 angegebenen Methode. Die von Kupfer befreite Flüssigkeit verdampft man im Wasserbade, führt die Nitate durch Erhitzen und Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Salzsäure und verdünnt so stark, dass auf 1 g der beiden Oxyde etwa 50 ccm Wasser kommen. Diese Flüssigkeit neutralisirt man mit Natriumkarbonat, so dass dieselbe nur eine kleine Menge freie Salzsäure enthält. Man verfährt in der Art, dass man so viel Natriumkarbonat tropfenweise hinzufügt, bis ein geringer Niederschlag entsteht und letzteren durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt. Zur Fällung des Zinks leitet man in die kalte Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt alsdann einige Tropfen Natriumacetat hinzu und lässt den Niederschlag absitzen. Nach dem Auswaschen des Schwefelzinks mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man wenig Ammoniumnitrat hinzufügt, löst man den Niederschlag in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und verfährt nach dem Eindampfen der Säure zur Bestimmung des Zinks nach Seite 71.

Die Bestimmung des Nickels in dem durch Eindampfen des Filtrats erhaltenen Rückstand geschieht nach Seite 70.

**Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Kadmium.**

Behandelt man die Legirung mit Salpetersäure, so bleibt die ganze Menge des Zinns als Oxyd, mit kleinen Mengen von Bleioxyd und Wismuthoxyd verunreinigt, ungelöst zurück. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Salpetersäure haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht. Zur Bestimmung des Zinns verfährt man nach Seite 104.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Wismuth und Blei löst man in Salpetersäure und fügt die Lösung der übrigen hinzu. Das Blei scheidet man entweder als Superoxyd (Seite 88) oder als Sulfat unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln ab.

Zur Trennung des Wismuths vom Kadmium entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, löst den Rückstand in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und scheidet durch Hinzufügen von vielem Wasser das Wismuth als Oxychlorid ab. Man filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben nach dem Auswaschen in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verfährt zur Bestimmung des Wismuths überhaupt nach Seite 81. In der vom Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nach vorherigem Eindampfen derselben bis zur Trockne das Kadmium nach Seite 84.

### **Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber.**

Zur Trennung des Zinns von den übrigen Metallen oxydirt man die Legirung mit Salpetersäure und verfährt wie vorhin. Aus der salpetersauren Lösung kann man nun zunächst das Quecksilber (Seite 94) und einen Theil des Bleies als Superoxyd auf der positiven Elektrode fallen. Um die vollständige Abscheidung des Bleies zu bewirken, unterwirft man die von Quecksilber befreite Lösung nochmals der Elektrolyse, indem man die Schale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet (Seite 88), verdampft zur Bestimmung des Wismuths die bleifreie Lösung zur Trockne und verfährt nach Seite 81. Man kann auch in der vom Zinnoxid abfiltrirten Flüssigkeit Blei von Wismuth durch Abscheidung des ersteren als Sulfat trennen, alsdann aus der sauren Lösung Quecksilber und schliesslich Wismuth fallen.

**Legirung von Blei und Antimon.****Hartblei. Buchdruckerlettern.**

Zur Scheidung der beiden Metalle kann man in der Art verfahren, dass nach Oxydation der Legirung mit Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne der Rückstand mit gelbem Schwefelnatrium digerirt wird, oder dass man die möglichst zerkleinerte Legirung in einem Porzellantiegel mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit im bedeckten Porzellantiegel über einer ganz kleinen Gasflamme erhitzt, bis das Gemisch völlig zusammengesintert ist und schliesslich mit Wasser auslaugt. In beiden Fällen bleibt Schwefelblei ungelöst zurück, welches zuerst mit Schwefelnatrium und schliesslich mit Schwefelwasserstoffwasser völlig ausgewaschen wird. Man kann dasselbe direkt als solches oder nach der S. 88 angegebenen Methode bestimmen.

Die Bestimmung des Antimons in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird genau nach S. 99 ausgeführt.

**Legirung von Antimon und Zinn.**

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem S. 132 Gesagten. Man oxydirt die Legirung mit Salpetersäure und löst den nach dem Abdampfen erhaltenen Rückstand in einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, fügt Natronhydrat hinzu und verfährt überhaupt nach S. 133.

**Legirung von Antimon und Arsen.**

Es wurde bereits S. 135 erörtert, dass die Trennung beider Metalle unter ähnlichen Bedingungen gelingt, wie die des Antimons von Zinn; die Methode erfordert Oxydation des Arsens zu Arsensäure. Man digerirt die Legirung mit Königswasser, entfernt die Säure durch Eindampfen, löst in concentrirtem Schwefelnatrium, fügt Natronlauge hinzu und verfährt überhaupt nach den S. 133 angegebenen Vorschriften.

**Legirung von Antimon, Zinn und Arsen.**

Oxydirt man dieselbe mit Königswasser und stellt, wie oben angedeutet, eine Lösung in Schwefelnatrium her, so fällt bei Gegenwart von Zinn aus dieser Lösung ebenfalls nur Antimon. Zur weiteren Ausführung der Analyse verfährt man nach S. 136.

**Spatheisenstein.**

Bestandtheile: Eisenoxydulkarbonat neben Manganoxydul, Calcium und Magnesiumkarbonat (Gangart).

Sollen sämtliche Bestandtheile des Minerals bestimmt werden, so kann dies in ein und derselben Lösung geschehen. Man löst ungefähr 0,5 g des getrockneten Minerals in einer Porzellanschale in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss der letzteren durch Eindampfen und löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure. Ist Gangart vorhanden, so filtrirt man dieselbe ab, wäscht mit Wasser aus und bestimmt deren Gewicht. Zur Ueberführung der Metalle in oxalsaure Salze versetzt man mit Kalium- und Ammoniumoxalat und filtrirt das unlöslich zurückbleibende Calciumoxalat ab. Es ist zu berücksichtigen, dass dem Calciumoxalat bei Gegenwart von Mangan unter allen Umständen etwas Manganoxalat beigemischt ist\*). Glüht man den mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag, so resultirt ein Gemenge von  $\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Man ermittelt das Gewicht des Rückstandes und den Gehalt an Mangan titrimetrisch\*\*).

Zur Bestimmung und Trennung des Eisens von Mangan befolgt man das S. 112 angegebene Verfahren, fällt schliesslich das Mangan als Sulfür und das Magnesium im Filtrate als Magnesiumammoniumphosphat. Bei Abwesenheit von

---

\*) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 16. 318.

\*\*) Siehe Classen: Quantitative Analyse, 4. Aufl. S. 126.

Magnesium führt man die Bestimmung des Mangans als Oxodoxydul oder Sulfat aus. (S. 114.)

### Rotheisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Manganoxyd (Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Schwefelsäure.

Zur Bestimmung von Eisen, Mangan und Calcium verfährt man wie vorhin. Ist Kupfer vorhanden, so trennt man dasselbe von den anderen Metallen, indem man zunächst die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hilfe eines schwachen Stromes elektrolysiert. Sollen neben Eisen (Kupfer) und Mangan nur noch Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt werden, so führt man die Metalle in oxalsaure Doppelsalze über, scheidet Eisen und nachher Mangan vollständig ab (siehe Trennung des Eisens von Mangan, S. 113) und kann nun in der völlig von Mangan befreiten Flüssigkeit die beiden genannten Säuren bestimmen. Handelt es sich nur um Bestimmung einer dieser Säuren, so lässt sich das ganze Filtrat benutzen; im anderen Falle wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und abgemessene Theile der Lösung verwandt. Sowohl zur Bestimmung der Schwefelsäure als zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert\*) und dann entweder mit Chlorbaryum oder mit  $\frac{1}{3}$  Volumen Ammoniak und Chlormagnesiumlösung versetzt. Zur Bestimmung von Schwefelsäure und Phosphorsäure verwendet man etwa 1 g Substanz.

---

\*) Zersetzt man nicht vorher die durch Elektrolyse gebildeten Hydrokarbonate, so scheiden sich bei der Fällung der Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung, feste harte Krystalle von Hydrokarbonaten mit dem Phosphorsäure-Niederschlag ab, welche sich in verdünntem Ammoniak kaum lösen und Veranlassung geben, dass die Bestimmungen zu hoch ausfallen.

Wenn im Rotheisenstein neben Phosphorsäure noch Thonerde vorhanden ist, was sich leicht durch eine von weissem Aluminiumphosphat mit Aluminiumhydroxyd hervorgerufene Trübung der elektrolysirten Flüssigkeit verrieth\*), so muss das Mangan stets in Sulfür übergeführt werden. Man zersetzt in der vom Eisen befreiten Flüssigkeit das Ammoniumhydrokarbonat durch Kochen, fügt Weinsäure oder die Lösung eines Tartrats hinzu, bis der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd verschwindet, und fällt die schwach ammoniakalische Lösung in der Wärme mit Schwefelammonium.

Das erhaltene grüne Mangansulfür wird wie früher angegeben bestimmt. In der vom Mangansulfür abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure mit Chlormagnesium gefällt werden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Thonerde scheidet man in einer besonderen Lösung Eisen und Mangan elektrolytisch ab, giesst die Flüssigkeit ab, zersetzt das kohlen saure Ammonium durch Erhitzen und fällt die Schwefelsäure in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum.

### **Bestimmung von Eisen, Mangan, Kupfer, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure.**

Wie man zur Bestimmung von Eisen, Mangan etc. in ein und derselben Lösung verfährt, wurde bereits oben erörtert. Wenn nun in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt werden sollen, so bringt man dieselbe auf ein bestimmtes Volumen, fällt in einem aliquoten Theil Magnesium mit Ammoniumphosphat und benutzt zwei weitere abgemessene Mengen zur Bestimmung der Phosphorsäure und Schwefelsäure.

---

\*) Diese Trübung tritt oft erst beim Erwärmen der Flüssigkeit, behufs Verjagen der Ammoniumverbindungen auf.

**Brauneisenstein.**

Bestandtheile: Eisenhydroxyd neben Manganoxyd (Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Gangart.

Die Analyse kann analog wie die von Roth- und Spath-eisenstein ausgeführt werden, nur darf man nicht übersehen, vorher durch Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes die Kieselsäure in die unlösliche Modifikation überzuführen.

**Thoneisenstein.**

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Wasser.

Das Mineral digerirt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt das Unlösliche ab, entfernt im Filtrate die freie Säure durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser unter tropfenweisem Hinzufügen von Salzsäure und verfährt zur Trennung des Eisens von Aluminium und Mangan nach der S. 117 beschriebenen Methode.

**Raseneisenstein.**

Gemenge von Eisenhydroxyd mit Eisenoxyd- und Oxydulsilikaten, Mangan, Thonerde, Kupfer, Calcium, Magnesium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, organische Substanz und Gangart.

Die Analyse des Minerals ergiebt sich leicht aus dem Vorhergehenden.

Was speciell die Bestimmung von Arsen und Kupfer anbelangt, so eliminirt man am besten das erstere als Chlorür, nach der S. 137 beschriebenen Methode und fällt nach der Destillation, in der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und wie S. 79 angegeben, elektrolytisch bestimmt.

**Chrom Eisenstein.**

Bestandtheile: Chromoxyd, Eisenoxydul und Oxyd, Thonerde, Mangan, Calcium, Kieselsäure.

Schliesst man das feingepulverte Mineral durch andauerndes Schmelzen mit Natriumkarbonat auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat auf und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, so resultirt ein aus den Oxyden von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium und Aluminium bestehender Rückstand, welcher noch Antheile von Chrom und Kieselsäure enthält. Die wässrige Lösung enthält Chromsäure, Kieselsäure, neben Antheilen von Thonerde und Kalk. Den Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft, führt durch Trocknen die Kieselsäure in die unlösliche Modifikation über, löst in Wasser auf Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure und führt im Filtrate die Metalle in oxalsaure Doppelverbindungen über. Bei Gegenwart von Mangan ist der entstehende Niederschlag von Calciumoxalat wie S. 149 angegeben zu behandeln. Das vom Calciumoxalat erhaltene Filtrat, welches neben Eisen noch Mangan, Aluminium und Chrom enthält, behandelt man zur Trennung desselben nach S. 118. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze scheidet man die Kieselsäure ab, fällt Calcium als Oxalat und trennt Aluminium von Chromsäure wie vorhin.

Zur Zersetzung des Chrom Eisensteins hat Edgar F. Smith die Anwendung des galvanischen Stromes vorgeschlagen. Zur Ausführung erhitzt man in einem Nickeltiegel 30—40 g Kaliumhydroxyd zum Schmelzen und setzt das Erhitzen fort, bis die Masse ruhig fliesst. Den zu zersetzenden fein gepulverten Chrom Eisenstein (0,5 g) wiegt man auf einem Uhrglas ab und überführt denselben nach und nach, mit Hülfe eines Haarpinsels in den das schmelzende Alkali enthaltenden Tiegel, welchen man nunmehr mit einem durchlöcherten Uhrglase bedeckt und mit der Anode der

Stromquelle verbindet. Als Kathode benutzt man einen dicken Platindraht, welchen man durch die Oeffnung des Uhrglases in die flüssige Masse eintaucht. Um den Strom reguliren zu können, schaltet man ein Ampèremeter (S. 33) und zur Stromwendung, welche gegen Ende der Zersetzung erforderlich ist, eine Wippe ein. Die Stromstärke darf ein Ampère nicht übersteigen. Nach etwa 30 Minuten langem Einwirken des Stroms dreht man mit Hülfe der Wippe den Strom um, so dass also der Tiegel zur Kathode und der Platindraht zur Anode wird. Hierdurch werden bei weiterer Einwirkung des Stromes in einer Dauer von etwa 10 Minuten die letzten Mengen von Mineral, welche etwa von ausgeschiedenem metallischem Eisen eingeschlossen waren, durch den Strom oxydirt. Die Schmelze enthält selbstverständlich das Chrom als chromsaures Salz.

Ich habe schon vor mehreren Jahren die gleichen Versuche wie Smith angestellt und kann daher dessen Angaben bestätigen.

#### **Psilomelan.**

Bestandtheile: Manganoxydul, Kupferoxyd, Eisen, oxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde, Kalk, Kali, Natron und Lithion.

#### **Bestimmung von Mangan, Kupfer, Eisen, Aluminium, Nickel, Kobalt und Calcium.**

Man löst eine abgewogene Probe des Minerals in Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen, löst in Wasser unter tropfenweisem Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure, führt in oxalsaure Doppelverbindungen über, filtrirt vom Calciumoxalat ab und bestimmt das Gewicht des nach dem Glühen des Niederschlages zurückbleibenden Oxyds und das darin enthaltene Mangan nach S. 149. In dem erhaltenen Filtrate fällt man zunächst das Kupfer elektrolytisch (S. 79) und in der abgegossenen

Flüssigkeit Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan, letzteres als Superoxyd an der positiven Elektrode. Nach beendeter Elektrolyse giesst man die Flüssigkeit ab und bewirkt die vollständige Ausfällung des Mangans nach S. 114. Will man neben Eisen nur die Gesamtmenge von Kobalt und Nickel ermitteln, so bestimmt man zunächst das Gewicht der drei Metalle, löst in Chlorwasserstoffsäure und titirt das Eisen mit Kaliumpermanganat. Hierzu verfährt man nach S. 108. Im anderen Falle muss der Bestimmung von Kobalt und Nickel eine Trennung von Eisen vorausgehen. Man löst den Niederschlag der Metalle in Chlorwasserstoffsäure, entfernt die Säure durch Eindampfen, oxydirt den Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, löst in Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und führt durch Hinzufügen von Kaliumoxalat in geringem Ueberschuss die Metalle in lösliche oxalsaure Doppelsalze über. Aus der 80—100 ccm betragenden, siedenden Flüssigkeit fällt man mit concentrirter Essigsäure Kobalt und Nickel als oxalsaure Salze.

Man muss hierzu einen grossen Ueberschuss an Essigsäure anwenden und sich nach Absitzen des Niederschlages überzeugen, ob auf Zusatz des Reagens noch eine Fällung entsteht. Die vom Kobalt-Nickeloxalat abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge des Eisens als Kaliumeisenoxyd\*).

Der Niederschlag von oxalsaurem Kobalt-Nickel wird mit einer aus gleichen Theilen von Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung bis zur Entfernung des Eisens ausgewaschen und nach dem Entfernen von Alkohol und Essigsäure durch Trocknen auf dem Filter in heissem Wasser auf Zusatz von etwas Kalium- oder Ammoniumoxalat gelöst. Nach vollständigem Ueberführen in oxalsaure Doppelsalze unterwirft man die Lösung der Elektrolyse (S. 69). Man bestimmt nun die Summe von Kobalt und

---

\*) Classen. Zeitschrift für analytische Chemie 18. 189.

Nickel, löst die Metalle in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in wenigen Tropfen Wasser, fügt Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzu und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag mit concentrirter Essigsäure. Aus dieser Lösung fällt man das Kobalt mittelst einer mit Essigsäure angesäuerten, gesättigten Lösung von Kaliumnitrit. Den nach 24 stündigem Stehen abfiltrirten und mit Kaliumnitrit ausgewaschenen Niederschlag löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und fällt das Kobalt aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes elektrolytisch. Die Menge des Nickels ergibt sich aus der Differenz. Man kann indess auch das Kobalt beziehungsweise beide Metalle aus der Differenz bestimmen, wenn man die vom Kobaltkaliumnitrit abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge fällt, den filtrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure löst und das Nickel nach der S. 70 angegebenen Methode ebenfalls elektrolytisch ausscheidet.

Um endlich in der von Kobalt-Nickeloxalat abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen zu bestimmen, werden Alkohol und Essigsäure durch Eindampfen vollständig entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Eisen aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes elektrolytisch gefällt (S. 66).

### **Bestimmung von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium und Magnesium.**

Hierzu löst man das Mineral in Chlorwasserstoffsäure und fügt zu der von Säure befreiten Lösung Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu. Aus der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer als Metalle, Mangan als Superoxyd und gleichzeitig Aluminium als Hydroxyd elektrolytisch ab. Die vom Mangansuperoxyd und Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun ausser den Alkalien noch Magnesium und kleine Mengen von Mangan. Man kocht dieselbe zur Zer-

setzung des durch Elektrolyse des Ammoniumoxalats gebildeten Ammoniumhydrokarbonats, konzentriert die Flüssigkeit bis auf etwa 50 ccm, erhitzt zum Sieden und fügt wenigstens ein gleiches Volumen konzentrierter Essigsäure hinzu. Der Niederschlag besteht aus Magnesium- und Manganoxalat. Derselbe wird abfiltrirt, mit einer aus gleichen Volumen Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen und geglüht. Der Rückstand ist  $MgO + Mn_2O_3$ .

Man bestimmt das Gewicht des Gemenges, löst in Salpetersäure und scheidet durch Elektrolyse das Mangan als Superoxyd ab (S. 75).

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die vom Magnesium-Manganoxalat abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen, löst in Wasser und dampft die filtrirte Flüssigkeit mit etwas Chlorwasserstoffsäure ein. Den Rückstand spült man mit absolutem Alkohol in einen kleinen verschliessbaren Kolben, fügt ein gleiches Volumen wasserfreien Aether hinzu und filtrirt nach 24 Stunden ab.

Nach dem Verdunsten der Aether-Alkohollösung bleibt Chlorthium zurück, welches zur Bestimmung in  $Li_2SO_4$  übergeführt wird.

Die Chloride von Kalium und Natrium löst man in Wasser und verfährt zur direkten Bestimmung beider Metalle nach S. 140.

### Zinkblende.

Bestandtheile: neben Schwefelzink durchweg bestimmbare Mengen von Eisen, Mangan, Kupfer, Arsen, Antimon und Gangart.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse der Zinkblende um alleinige Bestimmung des Zinks. Hierzu verfährt man wie folgt. Man digerirt ungefähr 5 g des fein gepulverten Minerals mit konzentrierter Salpetersäure bis

zur vollständigen Zersetzung, verdampft die freie Säure und führt die Nitrate durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Der Rückstand wird in etwa 25 ccm Wasser und 10 ccm Chlorwasserstoffsäure gelöst und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Der aus den Sulfiden von Blei, Kupfer etc. bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, ausgewaschen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand kann ausser den Chloriden von Zink und Eisen noch Mangan, Calcium und Magnesium enthalten. Man löst denselben in Wasser unter Hinzufügen von wenig Chlorwasserstoffsäure, führt in oxalsaure Doppelsalze über und elektrolysiert eventuell nach vorherigem Abfiltriren des ausgeschiedenen Calciumoxalats. Auf der negativen Elektrode scheiden sich Zink und Eisen, auf der positiven Mangan als Superoxyd ab. Man bestimmt das Gewicht beider Metalle, löst dieselben in Chlorwasserstoffsäure und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat.

Es wurde bereits S. 109 erwähnt, dass die Fällung von Zink und Eisen aus derselben Lösung nur dann ohne Weiteres gelingt, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt, dass die Bestimmung indess unter allen Umständen durchführbar ist, wenn man eine gewogene Menge eines Eisensalzes, z. B. Eisendoppelsalz vor der Elektrolyse hinzufügt.

### **Bestimmung von Blei, Kupfer, Arsen, Antimon, Zink, Eisen, Mangan, Gangart.**

Man verfährt zunächst, wie oben zur Bestimmung des Zinks angegeben wurde, oxydiert mit Salpetersäure und fällt nach Abfiltriren der Gangart aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle aus. Den Niederschlag der Schwefelmetalle wäscht man zuerst

mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man Chlorwasserstoffsäure zufügt, und schliesslich mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus. Zur Trennung des Antimons und Arsens von Blei und Kupfer digerirt man mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, wäscht den Rückstand mit derselben Flüssigkeit aus und entfernt schliesslich die letztere durch Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser. Man operirt in der Art, dass man durch Aufgiessen von Schwefelnatrium auf das Filter Arsen und Antimon vollständig in das Filtrat überführt und die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit besonders auffängt.

Nach Hinzufügen der nothwendigen Menge von Natronhydrat zu der Schwefelnatriumlösung trennt und bestimmt man Antimon und Arsen nach S. 135.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Blei und Kupfer digerirt man mit Salpetersäure und verfährt zur Bestimmung der beiden Metalle nach S. 141.

Die Bestimmung von Eisen, Zink und Mangan ergibt sich aus dem obigen.

#### **Galmei und Kieselzinkerz.**

Bestandtheile: Zink (Kadmium), Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kohlensäure, Kieselsäure, Wasser.

Die Bestimmung des Zinks und der übrigen Bestandtheile wird genau wie vorhin ausgeführt. Enthält das Mineral Kadmium, so fällt man aus salpetersaurer Lösung zunächst Kupfer und Blei, verdampft die abgegossene Flüssigkeit zur Trockne, führt das Kadmiumnitrat in Chlorid über und verfährt zur Bestimmung desselben nach S. 84.

#### **Ultramarin.**

Bestandtheile: Thonerde, Natrium, Kalium, Eisen, Calcium, Schwefel, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor.

Die abgewogene Probe der Substanz löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Kieselsäure ab, neutralisirt die freie Säure mit Ammoniak und fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss hinzu. In der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Eisen und Aluminium elektrolytisch (S. 110), verdampft die von Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen, löst in Wasser und führt die Alkalien durch Eindampfen des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Kalium und Natrium werden, wie S. 140 angegeben, bestimmt.

#### **Eisenfrischschlacke.**

Bestandtheile: Eisenoxydul und -oxyd, metallisches Eisen, Kupfer, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Ist die Kieselsäure durch Eindampfen der chlorwasserstoffsäuren Lösung der abgewogenen Probe (0,5 bis 1 g) abgeschieden worden, so entfernt man die freie Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und führt wie gewöhnlich die Metalle in oxalsaure Doppelsalze über. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt und die in demselben enthaltene Menge von Mangan nach S. 149 bestimmt. Zur Bestimmung des Kupfers unterwirft man die Lösung mit Hülfe eines schwachen Stromes der Elektrolyse und scheidet in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit Eisen, Mangan und Aluminium in bekannter Weise ab.

Die Bestimmung von Magnesium, Schwefelsäure und Phosphorsäure ergibt sich aus dem bei Rotheisenstein (S. 150) Gesagten.

Zur Bestimmung des metallischen Eisens bringt man ca. 5 g der fein gepulverten Schlacke in eine kleine

Platin- oder Porzellanschale und übergiesst mit einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat. Es scheidet sich hierdurch eine dem Eisen äquivalente Menge von metallischem Kupfer aus ( $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$ ). Man befördert die Umsetzung durch häufiges Umrühren, filtrirt schliesslich Kupfer nebst unzeretzter Schlacke ab, wäscht den Rückstand mit Wasser vollständig aus und digerirt denselben längere Zeit im Wasserbade mit Salpetersäure. Aus dieser filtrirten Lösung fällt man schliesslich das Kupfer elektrolytisch und berechnet aus dessen Menge die des Eisens.

### Kupfer und Bleischlacken.

Bestandtheile: Kupfer, Blei, Eisen, Mangan, Baryum, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure, Schwefel, in der Regel mit kleineren Mengen von Arsen, Antimon, Wismuth, Kobalt, Nickel, Zink.

Man zersetzt die Schlacke durch Digeriren mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser und wenig Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt den aus Kieselsäure und Baryumsulfat bestehenden Niederschlag ab und trennt beide wie gewöhnlich. Zur Trennung des Calciums versetzt man das Filtrat mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und verfährt zur Bestimmung des Calciums bezw. des in demselben enthaltenen Mangans nach S. 149. Man scheidet nun zunächst das Kupfer (S. 78) und dann Eisen und Mangan (S. 112) ab und verfährt zur Bestimmung des Magnesiums resp. der Schwefelsäure nach S. 150.

Bei Gegenwart von Arsen und Antimon u. s. w. fällt man nach Abscheidung der Kieselsäure die chlorwasserstoffsäure Lösung zuerst in der Wärme und dann in der Kälte mit Schwefelwasserstoffgas, wäscht die abfiltrirten Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoffwasser aus und übergiesst mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium.

Die in letzterem unlöslichen Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer u. s. w. wäscht man zuerst mit Schwefelnatrium, dann mit Schwefelwasserstoffwasser (siehe S. 148) aus und verfährt zur Trennung von Antimon und Arsen nach S. 135.

Den Rückstand von Schwefelblei u. s. w. digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung und scheidet aus dieser Lösung Kupfer und Blei ab (S. 124). Nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen führt man das Wismuthnitrat in Chlorid über und verfährt zu dessen Bestimmung nach der S. 81 angegebenen Methode.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche Eisen, Mangan etc. enthält, verdampft man zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und des Ueberschusses an Chlorwasserstoffsäure bis fast zur Trockne und führt schliesslich die Metalle in oxalsaure Doppelverbindungen über. Man filtrirt von dem Calciumoxalat ab und berücksichtigt bezüglich der Bestimmung das S. 149 Gesagte. Durch Elektrolyse des Filtrats erhält man Eisen, Kobalt, Nickel und Zink als Metalle, Mangan theilweise als Superoxyd; Magnesium bleibt in Lösung. Zur Bestimmung und Trennung der beiden letzteren verfährt man nach S. 151.

Eisen, Kobalt etc. löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in Wasser mit wenigen Tropfen Essigsäure, versetzt mit der zur Bildung der Doppelsalze nothwendigen Menge von Kaliumoxalat, verdünnt auf 25 bis 30 ccm und fällt die siedende Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure in grossem Ueberschuss. Nach etwa sechsständigem Stehen in der Wärme filtrirt man die Oxalate von Kobalt, Nickel und Zink ab, wäscht mit einer aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Mischung aus, führt die Oxalate durch ganz schwaches Erhitzen in Oxyde über und trennt in der salzsauren Lösung des Rückstandes Zink von Kobalt und Nickel nach der S. 116 beschriebenen Methode. Zur Bestimmung

des Eisens in der vom Kobalt-Nickel-Zinkoxalat abfiltrirten Flüssigkeit verfährt man nach S. 156.

### **Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken, Bessemerschlacken.**

Bestandtheile: Eisenoxydul und -Oxyd, metallisches Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer, Blei, Zink, Kalcium, Magnesium, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefel (als Schwefelkalcium).

Die Methode der Analyse ergibt sich aus dem Vorhergehenden, so dass ich dieselbe nur kurz anzudeuten brauche. Man digerirt die Schlacke mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Nach Ueberführung in oxalsaure Doppelverbindungen filtrirt man das manganhaltige Kalciumoxalat ab (S. 149), fällt Kupfer und Blei (S. 124), dann Eisen, Zink, Aluminium und den Rest von Mangan; Eisen und Zink bestimmt man nach S. 109, Mangan, Aluminium und Magnesium nach S. 150. Zur Bestimmung der Alkalien sowie der Schwefelsäure und Phosphorsäure verfährt man, wie früher angegeben.

### **Zirkon.**

Bestandtheile: Zirkonerde, Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure.

Man zersetzt das Mineral durch andauerndes Schmelzen mit Natriumkarbonat, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniumoxalat. Um den störenden Einfluss des Chlornatriums zu kompensiren, muss man etwa 10 g Ammoniumoxalat in der auf

ca. 200 ccm verdünnten Flüssigkeit unter Erwärmen auflösen. Zur Trennung und Bestimmung von Eisen und Zirkon verfährt man nach S. 121. Ist Calcium vorhanden, so ist das durch Ammoniumoxalat ausgeschiedene oxalsaure Calcium selbstverständlich vor der Elektrolyse abzufiltriren und zu bestimmen.

#### **Arsenkies.**

Eisen, Arsen, Antimon, Schwefel, Gangart.

Zur Analyse oxydirt man eine Probe des fein gepulverten Minerals mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt die Gangart ab und verdampft zur Trockne. Durch Befeuchten und Erwärmen mit etwas Schwefelsäure führt man die Chloride in Sulfate über, verdünnt mit Wasser, leitet in die auf 70 bis 80° C. erwärmte Lösung Schwefelwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten bis zum vollständigen Erkalten fort. Nach etwa 12stündigem Stehen der Flüssigkeit in gelinder Wärme filtrirt man die Schwefelverbindungen von Arsen und Antimon ab und verfährt zu deren Trennung nach der S. 135 angegebenen Methode.

Zur Bestimmung des Eisens entfernt man im Filtrate den Schwefelwasserstoff vollständig durch Eindampfen und operirt nach S. 66.

#### **Kupferkies.**

Bestandtheile: Kupfer, Eisen, Schwefel, Gangart.

Man oxydirt das Mineral mit Salpetersäure, filtrirt die Gangart ab und fällt im Filtrate das Kupfer (S. 78). Zur Bestimmung des Eisens entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, versetzt mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft nochmals und fällt nach Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz das Eisen nach dem S. 66 beschriebenen Verfahren.

Der Gehalt an Schwefel lässt sich ebenfalls in derselben Lösung bestimmen, wenn man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und, im Filtrate den Ueberschuss an letzterem

durch vorsichtiges Hinzufügen von Schwefelsäure fällt. Das Kupfer wird alsdann in der schwefelsauren Lösung von Eisen getrennt und letzteres wie gewöhnlich bestimmt.

Wie bereits S. 81 erwähnt wurde, kann bei Gegenwart von Antimon und Arsen in etwas grösserer Menge, das Kupfer weder aus der salpetersauren noch aus der schwefelsauren Lösung gefällt werden, ohne dass demselben die genannten Metalle beigemischt sind.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Kupfers, so bringt man die salpetersaure Lösung des Minerals zur Trockne, löst in wenig Wasser auf Zusatz von etwas Essigsäure und versetzt mit Kaliumoxalat im Ueberschuss. Man filtrirt heiss von der Gangart ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Kaliumoxalat zufügt, aus und bringt das Filtrat auf etwa 50 ccm. Nach dem Erkalten krystallisirt fast die ganze Menge des Kupfers als Kaliumdoppelsalz aus; den Rest fällt man noch durch Uebersättigen mit concentrirter Essigsäure. Nach dem Auswaschen des abfiltrirten Niederschlages mit der aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Flüssigkeit löst man den Niederschlag in Ammoniumoxalat und elektrolysirt.

Bei grösseren Mengen von Antimon und Arsen mischt man das fein zerriebene Mineral mit ungefähr der vierfachen Menge von Chlorammonium und erhitzt das Gemisch ganz gelinde im bedeckten Tiegel. Arsen und Antimon, sowie der grösste Theil des Eisens werden hierdurch als Chloride verflüchtigt\*).

Den Rückstand löst man in Salpetersäure und verfährt wie vorhin.

### **Nickelstein (Kupferstein).**

Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Schwefel, Gangart.

Wurde die Substanz durch Erwärmen mit Königswasser

---

\*) Classen. Zeitschr. f. analytische Chemie 18. 388.

zersetzt, so stellt man durch Eindampfen und Lösen des Rückstandes in Salzsäure eine chlorwasserstoffsäure Lösung her, filtrirt die zurückbleibende Gangart ab und fällt im Filtrate die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, indem man in die auf 70 bis 80° C. erhitzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas längere Zeit einleitet und dies noch bis zum Erkalten derselben fortsetzt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht zunächst mit einer aus Schwefelwasserstoff und Salzsäure bestehenden Mischung, dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus und erwärmt die Schwefelmetalle mit einer konzentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Man verfährt hierzu nach S. 135 und bestimmt und trennt Antimon von Arsen wie angegeben.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Blei und Kupfer digerirt man mit Salpetersäure und bestimmt beide nach S. 124. Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure vollständig zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von wenig Essigsäure, fügt Kaliumoxalat im Ueberschuss hinzu und fällt die auf 50 bis 100 ccm verdünnte siedende Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von konzentrirter Essigsäure, so dass die Menge der letzteren wenigstens ein gleiches Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt. Den aus Nickel-, Kobalt-, Zinkoxalat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht mit der aus Alkohol, Essigsäure und Wasser gebildeten Waschflüssigkeit (S. 155) aus und führt nach dem Trocknen die oxalsauren Salze durch ganz schwaches Erhitzen in Oxyde über. Den erhaltenen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure und verfährt zur Trennung und Bestimmung von Zink, Kobalt und Nickel nach S. 146 und 155.

Die Bestimmung des Eisens in der von den oxalsauren Salzen abfiltrirten Flüssigkeit wird nach S. 156 ausgeführt.

**Kupfer- oder Bleispeisen.**

Antimon- oder Arsenverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, neben Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Eisen und Zink. Es empfiehlt sich, die fein zerriebene Substanz in einem geeigneten Apparat \*) mit Chlorgas zu zersetzen, Arsen, Antimon, Eisen und Zink als Chloride zu verflüchtigen und dieselben in einer gleiche Volumen Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure haltenden Vorlage aufzunehmen. Nach der Zersetzung entfernt man das freie Chlor durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet alsdann einen kontinuierlichen Strom von Schwefelwasserstoffgas zuerst in der Wärme, dann bis zum völligen Erkalten ein. Die abfiltrirten und ausgewaschenen Schwefelmetalle behandelt man mit concentrirter Schwefelnatriumlösung und verfährt überhaupt nach S. 135. Die ungelöst zurückbleibenden Sulfide von Eisen und Zink löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser unter Hinzufügen von einigen Tropfen Salzsäure und bestimmt Eisen und Zink nach dem S. 109 angegebenen Verfahren.

Nach der Zersetzung mit Chlorgas bleiben in der Kugel die nicht flüchtigen Chloride von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kobalt, Nickel und ein Rest von Eisen und Zink zurück. Dieselben werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus dieser Lösung Kupfer, Blei, Silber und Wismuth mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man digerirt die Schwefelmetalle mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und fällt aus dieser Kupfer und Silber als Metalle und Blei als Superoxyd. Kupfer und Silber werden nach S. 124 und Wismuth von einem Rest von Blei nach S. 128 getrennt.

---

\*) Siehe Classen: Quantitative Analyse, 4. Auflage S. 187.

Wie man zur Trennung von Kobalt und Nickel von Eisen und Zink zu verfahren hat, ergibt sich aus dem S. 146 und 155 Gesagten.

### **Rothgültigerz.**

Silber, Antimon (Arsen), Schwefel, Gangart.

Das Mineral kann durch Chlorgas und auch durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit zersetzt werden. Im ersterem Falle gehen die Chloride von Antimon und Arsen (Schwefel) in Lösung; Chlorsiber bleibt in der Kugelhöhre zurück. Erhitzt man mit Natriumhyposulfit und löst die erkaltete Schmelze in Wasser, so resultirt unlösliches Schwefelsilber, welches nach Digeriren mit Salpetersäure aus dieser Lösung als Metall gefällt werden kann (S. 93). Zur Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Arsen oxydirt man das Natriumpentasulfid mit Wasserstoffsperoxyd, dampft ein und verfährt genau wie zur Bestimmung von Antimon neben Zinn (S. 132).

### **Fahlerze.**

Kupfer, Antimon, Arsen, Silber, Blei, Eisen, Zink, Schwefel, Gangart.

Die Zersetzung des Minerals kann wie vorhin ausgeführt werden. Bei Anwendung von Chlorgas enthält die Vorlage die Chloride von Antimon, Arsen, Eisen, Zink (Schwefel), die Kugelhöhre Kupfer, Silber, Blei, Gangart nebst Antheilen von Eisen und Zink. Die Trennung der einzelnen Metalle ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

### **Ofensauen.**

Legirungen von Eisen (als Hauptbestandtheil), Kupfer, Silber, Blei, Molybdän, Vanadin, Kobalt, Nickel, Zink mit Schwefel- und Phosphorverbindungen dieser Metalle, ferner wechselnde Mengen von Kohlenstoff und Kieselsäure.

Zur Ausführung der Analyse ist die Zersetzung der Substanz mit Chlorgas am zweckmässigsten. Der grosse Gehalt an Eisen verlangt indess die Anwendung von zwei Kugeln von schwer schmelzbarem Glase, damit die zweite Kugel die grösste Menge des gebildeten Eisenchlorids aufzunehmen im Stande ist. Das Erhitzen der Substanz im Chlorstrome setzt man so lange fort, als noch Eisenchlorid sublimirt; man ist alsdann auch sicher, die ganze Menge von Chlormolybdän in die Vorlage übergeführt zu haben. Letztere enthält ausserdem noch Vanadin sowie Chlorschwefel und Chlorphosphor. Man leitet in die Flüssigkeit der Vorlage Schwefelwasserstoffgas und zwar so lange, bis die über dem ausgeschiedenen Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Der Niederschlag von Schwefelmolybdän wird abfiltrirt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und aus der mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung als Molybdänoxydul durch den Strom ausgeschieden.

Die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit enthält Vanadin und Eisen. Man entfernt Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, führt in oxalsaure Doppelverbindungen über und trennt beide nach der S. 121 angegebenen Methode elektrolytisch. Zur Bestimmung des Vanadins in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit verdampft man dieselbe zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Erhitzen und führt das rückständige Vanadinoxid durch Schmelzen mit dem mehrfachen Gewicht an Kaliumnitrat in Kaliumvanadat über. Man neutralisirt die wässrige Lösung der Schmelze mit Salpetersäure, so dass dieselbe noch alkalisch reagirt, versetzt mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und fügt ein Drittel Volumen Alkohol hinzu. Nach 48stündigem Stehen filtrirt man das Ammoniumvanadat ab, wäscht zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und schliesslich mit

Alkohol aus. Durch Erhitzen, zuerst bei Luftzutritt, nachher im Sauerstoffstrome, hinterlässt das Salz reine Vanadinsäure, deren Gewicht bestimmt wird.

Beim Erwärmen der in der Kugelhöhre zurückgebliebenen Chloride mit Chlorwasserstoffsäure bleibt das Chlorsilber mit Kohle zurück. Man erwärmt mit Cyankalium, filtrirt die Kohle ab und fällt das Silber elektrolytisch.

Die Trennung und Bestimmung der in die chlorwasserstoffsäure Lösung übergegangenen Metalle ergibt sich ohne Weiteres aus dem Vorhergehenden.

### **Antimonglanz (Grauspiessglanz).**

Bestandtheile: Antimon und Schwefel, gewöhnlich mit kleineren Mengen von Eisen, Blei, Kupfer und Arsen.

Die Analyse des Minerals ist am einfachsten in der Art auszuführen, dass man die fein zerriebene Probe mit dem vier- bis fünffachen Gewicht von entwässertem Natriumhyposulfit mengt und im bedeckten Tiegel längere Zeit erhitzt (S. 148). Die mit Wasser ausgelaugte Schmelze, welche Antimon und Arsen enthält, wird zur Zersetzung des Natriumpentasulfids bezw. zur Trennung und Bestimmung der beiden Metalle, wie S. 135 angegeben, behandelt; die ungelöst zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer und Eisen werden mit Salpetersäure oxydirt und die Metalle, wie früher angegeben, getrennt.

### **Antimonnickelglanz.**

Antimon, Nickel und Schwefel.

Zersetzt man das fein gepulverte Mineral in einem Strome von Chlorgas (S. 167), so geht sämmtliches Antimon als Chlorür in die Vorlage über; das Nickel bleibt als Chlorür in der Kugelhöhre zurück. Zur Bestimmung des letzteren löst man den Inhalt der Kugel in verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade, führt das Nickel in Nickelammoniumoxalat über und fällt dasselbe elektrolytisch.

Das Antimon wird aus der Lösung in Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon abgeschieden, letzteres in konzentriertem Schwefelnatrium gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser elektrolytisch gefällt (S. 98). Enthält das Mineral Eisen, so geht dasselbe bei der Zersetzung im Chlorstrom als Chlorid in die Vorlage über; es lässt sich in der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit in der Art bestimmen, dass man aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium Schwefeleisen ausscheidet, den Niederschlag löst und aus dem oxalsauren Doppelsalz metallisches Eisen fällt (S. 66). Einfacher gestaltet sich die Analyse, wenn man das Mineral durch Erhitzen mit Natriumhyposulfit zersetzt. Bei dem hohen Antimongehalte ist es nothwendig, das rückständige Schwefelnickel nochmals in gleicher Weise zu behandeln.

Zur Bestimmung des Antimons in der wässerigen Lösung der Schmelze verfährt man, wie S. 100 angegeben wurde. Scheidet sich nach dem Behandeln der Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oder nachherigem Hinzufügen von Natriummonosulfid etwas Schwefelnickel aus, so ist dasselbe der Hauptmenge hinzuzufügen.

Die rückständigen Schwefelmetalle von Eisen und Nickel werden mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung eingedampft, die Nitate in Chloride übergeführt und beide Metalle nach S. 108 bestimmt.

### **Bournonit und Antimonkupferglanz.**

Antimon, Blei, Kupfer (Eisen) und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral zersetzt man entweder durch Chlorgas oder durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit und führt die Analyse wie vorhin aus.

**Zinkenit.**

Antimon, Blei (Silber, Kupfer, Eisen), Schwefel.

Die Zersetzung geschieht am einfachsten durch Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit entwässertem Natriumhyposulfit. Nach dem Auslaugen mit Wasser trocknet man die rückständigen, abfiltrirten Schwefelmetalle, äschert das Filter ein und wiederholt das Erhitzen mit einer neuen Menge von Hyposulfit. Zur Bestimmung des Antimons verfährt man nach S. 100. Die Schwefelverbindungen von Blei, Silber u. s. w. oxydirt man mit Salpetersäure und fällt Kupfer und Silber elektrolytisch; dieselben werden nach S. 124 getrennt. Durch Elektrolyse der salpetersauren Lösung wird ein Theil des Bleies als Superoxyd gefällt, welches als solches bestimmt werden kann. Den Rest fällt man mit Schwefelsäure, neutralisirt im Filtrate die freie Säure mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumoxalat und scheidet das Eisen elektrolytisch aus (S. 66).

**Kobaltkies.**

Bestandtheile: Kobalt und Schwefel.

Die Analyse dieses Minerals gestaltet sich sehr einfach. Man bringt dasselbe durch Digeriren mit Königswasser in Lösung, entfernt die freie Säure durch Eindampfen und bildet durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure und nochmaliges Verdampfen Chloride.

Die wässerige Lösung des Rückstandes versetzt man mit einem Ueberschuss an Ammoniumoxalat und fällt das Kobalt elektrolytisch (S. 69). Bei Gegenwart von Eisen behandelt man die beiden ausgeschiedenen Metalle nach der S. 108 angegebenen Methode.

In der vom Kobaltmetall abgegossenen Flüssigkeit zersetzt man das durch Elektrolyse gebildete Ammoniumhydrokarbonat durch Kochen, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

**Kobaltglanz.**

Kobalt, Eisen (Kupfer, Antimon), Arsen und Schwefel.

Das Mineral lässt sich durch Erhitzen mit Salpetersäure oder auch durch Natriumhyposulfit zersetzen. Wendet man Salpetersäure an, so entfernt man die freie Säure durch Eindampfen und wandelt die Nitrate in Chloride um. Aus der wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme und nachher in der Kälte Arsen, Antimon und Kupfer als Schwefelmetalle, digerirt letztere mit Schwefelnatrium und verfährt, wie S. 135 angegeben wurde. Das rückständige Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch ausgeschieden (S. 78). Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man nach Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure zur Trennung von Eisen und Kobalt nach S. 108.

Erhitzt man das Mineral mit entwässertem Natriumhyposulfit und laugt mit Wasser aus, so gehen Antimon und Arsen in Auflösung, welche, wie S. 135 angegeben wurde, getrennt werden.

Aus der salpetersauren Lösung der rückständigen Schwefelmetalle fällt man zunächst Kupfer (S. 78) und nach Entfernung der Salpetersäure und Ueberführen in Chloride Kobalt und Eisen (S. 108).

Endlich kann man noch Arsen und Antimon in der Art bestimmen, dass man zuerst das Arsen eliminirt. Man löst hierzu in Salpetersäure und bildet durch Eindampfen mit Schwefelsäure eine schwefelsaure Lösung. Aus dieser verflüchtigt man durch Versetzen mit Eisenchlorür oder Sulfat und Destillation im Salzsäurestrom das Arsen als Chlorür (S. 136). Zur Bestimmung des Antimons sättigt man den

mit Wasser stark verdünnten Rückstand im Kolben mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium.

### **Kobaltarsenkies.**

Kobalt, Eisen, Arsen und Schwefel.

Die Analyse des Minerals wird wie die von Kobaltglanz ausgeführt.

### **Weissbleierz.**

Blei, Eisen, Kalcium, Kohlensäure.

Das gepulverte Mineral bringt man durch Erwärmen mit Salpetersäure in Lösung und fällt das Blei als Superoxyd, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet (S. 88).

Die vom Bleisuperoxyd abgegossene Flüssigkeit verdampft man mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, versetzt mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und fällt in der vom Kalciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen elektrolytisch (S. 66).

### **Bleiglanz.**

Blei (Antimon, Arsen, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Eisen), Schwefel, Gangart.

Antimonreiche Bleiglanze zersetzt man entweder durch Chlorgas oder auch durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit. Bei der Zersetzung mit Chlorgas enthält die Vorlage Antimon, Arsen, Eisen und Zink. Zur Trennung dieser Metalle verfährt man nach S. 167. Die in der Kugelhöhre zurückgebliebenen Chloride löst man in verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure und dampft auf Zusatz von Schwefelsäure, zur vollständigen Verjagung der Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ein. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser, fügt ein Drittel Volumen Alkohol hinzu

und filtrirt vom Bleisulfat ab. Im Filtrate fällt man Kupfer und Silber\*) mit Schwefelwasserstoffgas, oxydirt die Schwefelmetalle mit Salpetersäure und verfährt zu deren Bestimmung nach S. 124. Nach dem Eindampfen der vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Eisen und Zink, wie S. 108 angegeben.

Durch Erhitzen des Bleiglanzes mit Natriumhyposulfit und Auslaugen der Schmelze mit Wasser gehen Antimon und Arsen (Gold) in Auflösung, welche, wie früher angegeben, zu trennen sind; im Rückstande befinden sich die Sulfide von Blei, Kupfer, Silber, Zink und Eisen. Da Blei vorwiegend ist, so empfiehlt es sich kaum, dasselbe aus salpetersaurer Lösung als Superoxyd abzuschneiden; man führt das Blei in Sulfat über und verfährt wie vorhin.

### **Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz).**

Bleiphosphat und Chlorblei, bisweilen auch Bleisulfat neben Bleiarseniat.

Das fein gepulverte Mineral digerirt man mit Salpetersäure und dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne ein. Nach Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure löst man denselben in heissem Wasser, giesst die klare Flüssigkeit ab und bringt das auskrystallisirte Chlorblei durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in Lösung. Zur Fällung von Blei und Arsensäure leitet man zuerst in die heisse und dann in die kalte Lösung Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme ab und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium. In letzterer Lösung wird das Arsen nach S. 135 bestimmt. Das Schwefelblei oxydirt man mit Salpetersäure und verfährt zur Bestimmung des Bleies als Super-

---

\*) Da Silber (Gold) nur in geringer Menge vorhanden ist, so bestimmt man dasselbe fast ausschliesslich durch Abtreiben.

oxyd nach S. 88. In der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure wie gewöhnlich.

### **Bleistein.**

Blei, Kupfer, Eisen (Silber, Antimon, Nickel, Zink), Schwefel.

Bewirkt man die Zersetzung des Minerals im Chlorstrome, so gehen Eisen und Antimon in die Vorlage über. Die Analyse selbst kann nach den bei Kupfer oder Bleispeisen angegebenen Methoden ausgeführt werden.

### **Zinnober.**

Bestandtheile: Quecksilber, Mangan, Kupfer, Thonerde, Eisen, Kalcium, Schwefel.

Zur Bestimmung der Metalle zersetzt man das Mineral durch Erwärmen mit Königswasser, dampft im Wasserbade ein, führt durch Versetzen mit Salpetersäure und Eindampfen und Wiederholung dieser Operation die Metalle in Nitrate über. Aus der salpetersauren Lösung des Rückstandes fällt man Quecksilber und Kupfer, bestimmt das Gewicht beider Metalle, verflüchtigt das Quecksilber durch Erhitzen und wägt entweder das zurückbleibende Kupferoxyd oder man löst dasselbe wiederum in Salpetersäure und bestimmt das durch Elektrolyse der Lösung ausgeschiedene Metall. Gleichzeitig mit Quecksilber und Kupfer werden die geringen Mengen von Mangan als Superoxyd ausgeschieden, welches letzteres als solches bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium und Kalcium verdampft man die von den Metallen abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, entfernt die Salpetersäure durch nochmaliges Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt die schwach saure Lösung des Rückstandes mit

Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und bestimmt Eisen und Aluminium in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit nach der S. 110 angegebenen Methode.

### Wismuthglanz.

Wismuth (Kupfer, Blei, Gold, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel), Schwefel.

Das Mineral zersetzt man durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure, entfernt letztere durch Eindampfen, versetzt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit einer grossen Menge von Wasser. Das hierdurch ausgeschiedene Wismuthoxychlorid enthält noch etwas Kupfer beigemengt. Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das Kupfer elektrolytisch (S. 79) und bestimmt in der elektrolysirten Flüssigkeit das Wismuth, indem man dieselbe zur Trockne eindampft und den Rückstand in oxalsaures Ammoniumwismuthdoppelsalz überführt. Aus dieser Lösung fällt man das Wismuth nach der S. 82 angegebenen Methode.

Enthielt das durch Wasser gefällte Wismuthoxychlorid auch kleine Mengen von Blei, so entsteht neben Kupfer, auf der positiven Elektrode ein Anflug von Superoxyd.

Die vom Wismuthoxychlorid abfiltrirte Flüssigkeit sättigt man in der Wärme und nachher in der Kälte mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium. Das rückständige Schwefelblei und Schwefelkupfer oxydirt man mit Salpetersäure und verfährt nach S. 124. Die Bestimmung von Arsen im Filtrate geschieht wie gewöhnlich (S. 135).

Eisen, Kobalt und Nickel werden, nach Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure in der vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit nach der S. 161 beschriebenen Methode bestimmt.

**Uranpecherz.**

Uranoxydoxydul mit wechselnden Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Calcium, Magnesium, Natrium, Kohlensäure, Kieselsäure.

Man digerirt das fein gepulverte Mineral mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, dampft ein, entfernt die Salpetersäure durch Erwärmen und Verdampfen mit Chlorwasserstoffsäure, löst den Rückstand nach Befeuchten mit Salzsäure in Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. In das Filtrat leitet man zuerst in der Wärme und alsdann bis zum Erkalten der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein, filtrirt den Niederschlag ab und digerirt denselben nach dem Auswaschen mit Schwefelnatrium.

In Lösung gehen Antimon und Arsen (Selen), welche nach S. 135 zu trennen sind. Den Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und scheidet aus der Lösung das Kupfer als Metall (S. 79) und das Blei als Superoxyd aus. Zur Bestimmung des Wismuths entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, führt dasselbe in oxalsaures Doppelsalz über und elektrolysirt (S. 82).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Ammoniak und fügt tropfenweise Schwefelammonium hinzu, so lange noch eine Fällung entsteht. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und scheidet Eisen und Uran durch Ammoniak ab. Da der Niederschlag noch Antheile der anderen Metalle enthält, so filtrirt man ab, wäscht mit heissem Wasser aus, löst in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird schliesslich in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die freie

Säure entfernt und zur elektrolytischen Trennung beider Metalle, wie S. 118 angegeben, verfahren.

Die vom Eisen-Uranniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche Kobalt, Nickel, Mangan und Zink enthält, concentrirt man durch Eindampfen, fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschusse hinzu und verfährt zur Bestimmung wie früher angegeben.

Das vom Schwefelammoniumniederschlage erhaltene Filtrat enthält noch Calcium, Magnesium und Alkalien, welche wie früher angegeben bestimmt werden.

Bei einem Gehalt an Selen erhitzt man zur Bestimmung desselben eine grössere Menge des Minerals in einem Strome von Chlorgas (S. 167); die Vorlage enthält neben den Chloriden von Eisen, Wismuth, Arsen und Antimon alles Selen als Chlorselen. Man erhitzt den Inhalt der Vorlage zur Verflüchtigung des freien Chlors und scheidet das Selen mit schwefliger Säure oder der Lösung eines Hydro-sulfits als Metall ab.

Das Vanadin bestimmt man ebenfalls in einer besondern Menge der Substanz. Das fein gepulverte Mineral schmilzt man in einem Silbertiegel längere Zeit mit Kaliumnitrat, laugt die Schmelze, welche Kaliumvanadat enthält, mit Wasser aus und verfährt nach S. 169.

### **Weichblei (Werkblei).**

Ausser Blei, geringe Mengen von Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Kadmium, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan.

Man verwendet je nach der Reinheit des Metalls 200 g bis 500 g zur Analyse und digerirt die abgewogene Menge, nachdem das Blei vorher gesäubert und zu dünnen Platten ausgeschlagen wurde, mit einem Gemisch von circa 250 ccm concentrirter Salpetersäure, vom spec. Gewicht 1,4 und 500 bis 600 ccm Wasser. Das Lösen wird durch vorsichtiges

Erwärmen im Wasser- oder Sandbade unterstützt. Bei zu heftiger Einwirkung der Säure setzt man den Kolben kurze Zeit vom Wasserbade ab, jedoch nicht so lange, dass aus der abgekühlten Lösung Bleinitrat auskrystallisirt. Beträgt der Antimongehalt nicht mehr als  $0,02$  bis  $0,03\%$ , so erhält man schliesslich eine vollkommen klare Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit durch Bleiantimoniat getrübt, so filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht denselben mit Wasser vollständig aus. (Rückstand I.)

Die salpetersaure Lösung führt man in einen, 2 Liter fassenden, mit Marke versehenen Kolben über, fügt etwa 170 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 2 Theile Wasser) hinzu, wodurch alles Blei als Sulfat ausgeschieden wird, und füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke. Den Inhalt der Flasche schüttelt man tüchtig um, lässt den Niederschlag absitzen und hebt nun mit Hülfe eines Hebers den grösseren Theil der klaren Lösung mit der Vorsicht ab, dass kein Bleisulfat mit übergerissen wird.

Von der klaren Flüssigkeit verdampft man 1750 ccm zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die weissen Dämpfe der Schwefelsäure sichtbar werden. Dann fügt man nach dem Erkalten 50 bis 60 ccm Wasser hinzu und filtrirt die kleine Menge von Bleisulfat, welche etwa ungelöst zurückbleibt, ab. Da letzteres noch geringe Mengen von Antimon enthalten kann, so digerirt man mit concentrirtem Schwefelnatrium und hebt die Lösung auf. (Lösung I.)

In die vom Bleisulfat abfiltrirte und auf etwa  $70^{\circ}$  C. erhitzte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten bis zum vollständigen Erkalten fort. Hat sich der Niederschlag nach längerem Stehen im Sandbade vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus und übergiesst oder digerirt mit einer concentrirten Lösung von

Schwefelnatrium. Letztere benutzt man nun auch, um den mit I bezeichneten Rückstand in Lösung zu bringen und vereinigt dieselbe alsdann mit Lösung I. Zur Bestimmung von Antimon und Trennung von Arsen verfährt man nach Seite 135.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelverbindungen von Kupfer, Kadmium u. s. w. digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation und scheidet aus dieser Lösung Kupfer und Silber als Metalle und etwa vorhandenes Blei als Superoxyd aus. Zur Trennung und Bestimmung der beiden ersteren verfährt man nach Seite 124.

Zur Bestimmung von Wismuth und Kadmium entfernt man die Salpetersäure vollständig durch Eindampfen, löst in wenig Wasser event. durch Hinzufügen von einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fügt Cyankalium hinzu und erwärmt schwach im Wasserbade. Man filtrirt das Kaliumwismuthcyanür ab, wäscht mit Wasser aus und löst in Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Eindampfen der Lösung im Wasserbade und Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz fällt man dasselbe elektrolytisch (Seite 81).

Aus der Lösung des Kadmiumkaliumcyanürs kann das Kadmium direkt elektrolytisch gefällt werden (Seite 85).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit, welche Zink, Eisen, Mangan etc. enthält, verdampft man im Wasserbade zur Trockne und erhitzt alsdann den Rückstand im Sandbade, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr sichtbar sind.

Nach dem Erkalten übergiesst man mit Wasser, fügt wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt und führt die Metalle durch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat in Doppelsalze über. Durch Elektrolyse dieser Lösung trennt man Mangan von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink (Seite 117 u. f.), löst dann letztere in Chlorwasserstoffsäure und fällt aus essigsaurer Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoffgas (S. 71).

Das Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und das Zink aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes elektrolytisch gefällt (Seite 71). Die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung verdampft man zur Trockne, führt die Lösung des Rückstandes in oxalsaure Doppelsalze über und fällt Eisen, Kobalt und Nickel elektrolytisch. Löst man die gewogenen Metalle in Schwefelsäure und titirt das Eisen mit Kaliumpermanganat, so ergeben sich Nickel und Kobalt aus der Differenz (Seite 108). Die Menge der letzteren ist in der Regel so gering, dass von der Einzelbestimmung von Kobalt und Nickel abgesehen wird; dieselbe kann indess nach dem Seite 155 angegebenen Verfahren ausgeführt werden. Bei der Ausrechnung der Analyse ist der Raum, welchen das Bleisulfat in der Flüssigkeit einnimmt, zu berücksichtigen. 100 g Blei in Bleisulfat umgewandelt, nehmen 23 ccm, 200 g demnach 46 ccm Raum ein. Bei der Berechnung sind demnach 1750 ccm nicht auf 2000 ccm, sondern auf  $2000 - 46 = 1954$  ccm oder auf 179,12 g Blei zu beziehen. Die Analyse von Werkblei wird ebenfalls nach vorstehenden Methoden ausgeführt; es genügen hierzu 10 bis 50 g Substanz.

#### Hartblei.

Bei der Analyse von Hartblei handelt es sich fast ausschliesslich um alleinige Bestimmung des Antimons. 2 g des zu dünnen Blättchen geschabten oder auf andere Art zerkleinerten Hartbleies werden in einem Porzellantiegel mit der vier- bis fünffachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit längere Zeit erhitzt (Seite 148), die erkaltete Masse mit Wasser extrahirt und das Schwefelblei abfiltrirt. Zur Entfernung der letzten Mengen von Antimon wäscht man das Schwefelblei dreimal mit je 5 ccm konzentrirter Schwefelnatriumlösung und dann einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Die Bestimmung des Antimons im Filtrate wird genau nach Seite 100 ausgeführt.

### Antimon.

Die Untersuchung des metallischen Antimons kann nach derselben Methode, wie die des Hartbleis, ausgeführt werden. Erhitzt man mit entwässertem Natriumhyposulfit, so enthält der nach dem Extrahiren der Schmelze mit Wasser erhaltene Rückstand die Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Kadmium, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, und die Lösung der Schmelze Antimon, Arsen und Zinn.

Letztere trennt man nach dem Seite 136 beschriebenen Verfahren und befolgt zur Trennung der übrigen Metalle die bei Weichblei angeführten Methoden.

### Rohzink.

Neben Zink bestimmbare Mengen von Blei, Eisen, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Mangan.

Bei der Analyse von Rohmetallen überhaupt kommt es in der Regel mehr auf Bestimmung der Verunreinigungen als auf die Bestimmung des Metalls selbst an. Da die Menge der begleitenden Metalle nur gering ist, so ist man genöthigt, grössere Mengen von Zink in Lösung zu bringen. Je nach der Reinheit verwendet man 25 bis 100 g, welche in einem Kolben nach und nach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen werden, so dass noch ein Theil des Zinks ungelöst zurückbleibt. Man kann auch, wenn das zu untersuchende Zink in Stücken vorliegt, ein an einem Platindraht befestigtes Stück zur Hälfte in die verdünnte Säure einsenken, nachher das ungelöste Zink reinigen und zurückwägen.

In beiden Fällen wird erreicht, dass nur Zink in Auflösung geht und die anderen Metalle (Antimon und Arsen ausgenommen) als schwammartige Masse zurückbleiben. Nothwendig ist indess, die Flüssigkeit, welche das Zink gelöst enthält, sofort durch ein Faltenfilter zu filtriren und

den Rückstand auszuwaschen. Digerirt man letzteren mit Salpetersäure, so bleibt die Kohle und Kieselsäure mit der ganzen Menge von Zinnoxyd und kleinen Mengen von Antimon (der grösste Theil verflüchtigt sich beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure) und Blei ungelöst zurück. Zur Bestimmung des Zinns erwärmt man den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt Kohle und Kieselsäure ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Zur Trennung des Antimons von Zinn in der abfiltrirten Flüssigkeit befolgt man die Seite 132 erörterte Methode.

Die salpetersaure Auflösung der Metalle wird eingedampft, der Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Man setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas bis zum völligen Erkalten der Lösung fort, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt, wäscht mit Wasser aus und digerirt mit concentrirtem Schwefelnatrium. Es resultiren die Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer etc., welche in Salpetersäure gelöst und nach den bei Weichblei angegebenen Methoden getrennt werden.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure befreit und die vorhandenen Metalle, Eisen, Zink, Mangan etc. in bekannter Weise in oxalsaure Doppelsalze übergeführt. Man verfährt zu deren Trennung und Bestimmung nach den oben citirten Methoden.

Antimon und Arsen müssen in einer besonderen Menge von Zink, welche man zur Lösung mit Königswasser digerirt, bestimmt werden. Man entfernt das Königswasser durch Eindampfen, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wiederholt das Verdampfen und löst schliesslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man unter Befolgung des bereits

Erwähnten Schwefelwasserstoffgas ein, filtrirt nach längerem Stehen die Schwefelmetalle ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Wie man zur Bestimmung von Antimon, Arsen (Zinn) verfährt, ist S. 136 ausführlich mitgetheilt.

### Schwarzkupfer\*).

Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Antimon, Arsen, Wismuth, Zink, Nickel, Kobalt.

Zur Bestimmung der im Schwarzkupfer enthaltenen Verunreinigungen ist eine Menge von etwa 50 g erforderlich, welche in zwei getrennten Portionen zu 25 g analysirt wird. Man digerirt je 25 g der blank gemesselten Kupferstücke mit einer Mischung von ca. 175 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 200 ccm Wasser, bis kein metallischer Rückstand hinterbleibt, und giebt nach dem Erkalten (gleichgültig ob eine klare Lösung entstanden ist) 25 ccm concentrirte Schwefelsäure vorsichtig hinzu. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft und der Rückstand im Sandbade erhitzt, bis der Ueberschuss an Schwefelsäure vollständig entfernt ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit 20 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), verdünnt mit 300 bis 400 ccm Wasser und erwärmt zur Lösung des Kupfersulfats.

Diese Flüssigkeit versetzt man genau mit soviel titrirter Chlorwasserstoffsäure, als zur Fällung des Silbers nothwendig ist\*\*), lässt 24 Stunden stehen, filtrirt den aus Chlorsilber, Bleisulfat, Antimonoxyd etc. bestehenden Niederschlag ab (I.) und wäscht denselben mit Wasser aus.

Das Filtrat wird auf etwa 400 bis 450 ccm gebracht

---

\*) Gang der Analyse theilweise nach W. Hampe („Beiträge zur Metallurgie des Kupfers“), Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 27. 205.

\*\*) Zu diesem Zwecke muss der Silbergehalt vorher in einer besonderen Probe von 25 g ermittelt werden.

und das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Man benutzt hierzu entweder eine grössere Platinschale oder den S. 59 Fig. 33 abgebildeten Platinkonus und lässt den Strom nicht länger einwirken, als zur elektrolytischen Ausscheidung des Kupfers durchaus erforderlich ist, da sonst das Kupfer durch Antimon und Arsen verunreinigt werden kann. Ist das Kupfer in Folge Abscheidung der beiden Metalle geschwärzt, so behandelt man dasselbe nach S. 81.

An der positiven Elektrode findet man gewöhnlich eine geringe Menge von Bleisuperoxyd, welche, wie auf S. 88 angegeben, bestimmt wird. Das ausgeschiedene Kupfer enthält noch Wismuth. Zur Bestimmung des letzteren löst man die beiden, aus je 25 g Schwarzkupfer erhaltenen Kupferniederschläge in ca. 350 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, fügt einen grossen Ueberschuss von concentrirter Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man verdampft im Wasserbade, bis der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat und giesst dann in eine grosse Menge kochenden Wassers, um das Wismuth als Oxychlorid auszuschcheiden. Das Wismuthoxychlorid ist in der Regel mit etwas basischem Kupfersalz verunreinigt. Ist die Menge des letzteren erheblich, was die Farbe des Niederschlages verräth, so löst man den nach 24stündigem Stehen abfiltrirten Niederschlag wieder in concentrirter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch (S. 79).

Um in der abgegossenen Flüssigkeit das Wismuth zu bestimmen, entfernt man die Salpetersäure vollständig durch Eindampfen, führt in oxalsaures Doppelsalz über und elektrolytirt (S. 81).

Die von der Hauptmenge des Kupfers abgeheberte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die freie an Kupfer gebunden gewesene Schwefelsäure durch Erhitzen im Sandbade, so dass der Rückstand nur noch

wenig Schwefelsäure enthält. Nach dem Erkalten löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt etwa zurückbleibende, von den Gefässen herrührende Kieselsäure ab, leitet in die auf 70 bis 80° erhitzte Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und setzt schliesslich das Einleiten bis zum völligen Erkalten fort. Der Niederschlag, welcher vorzugsweise Arsen und Antimon enthält, wird nach längerem Stehen im Sandbade abfiltrirt, ausgewaschen und das Eisen, Kobalt etc. enthaltende Filtrat aufgehoben (II.).

Ein anderer Theil des Antimons befindet sich in dem Rückstande I., welcher beim Lösen des Schwarzkupfers in Salpetersäure erhalten wurde. Man digerirt beide Niederschläge mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, filtrirt ab und verfährt zur Bestimmung von Antimon und Zinn nach S. 132. Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelverbindungen oxydirt man mit Salpetersäure, fällt aus dieser Lösung das Silber und Blei, entfernt in der abgeheberten Flüssigkeit die Salpetersäure und scheidet das Wismuth elektrolytisch aus.

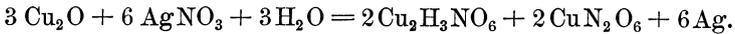
Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit II., welche Eisen, Kobalt etc. enthält, wird zur Entfernung von Schwefelwasserstoff etc. eingedampft und im Rückstande werden die Metalle nach dem S. 180 beschriebenen Verfahren bestimmt.

### Gaarkupfer.

In demselben ist ausser den im Schwarzkupfer enthaltenen Metallen, noch Kupferoxydul vorhanden. Die Bestimmung der im Gaarkupfer enthaltenen Metalle geschieht wie beim Schwarzkupfer.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls gründet sich darauf, dass dasselbe sich mit einer verdünnten, neutralen Silberlösung in der Art umsetzt, dass metallisches Silber und

basisches Kupfernitrat, welche sich ausscheiden, und lösliches Kupfernitrat entstehen.



Zur Ausführung der Bestimmung löst man etwa 2 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und giebt ungefähr 1 g der zu untersuchenden Kupferprobe hinzu. Nach beendeter Umsetzung in der Kälte filtrirt man ab, wäscht den Rückstand mit Wasser vollständig aus und kann nun in demselben entweder das Silber oder das Kupfer elektrolytisch bestimmen. Zur Ausführung entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen und trennt Silber von Kupfer nach S. 124. Will man das Kupfer bestimmen, so fällt man aus der wässrigen Lösung des Rückstandes das Silber als Chlorsilber, entfernt den Ueberschuss an Säure und fällt das Kupfer aus der Lösung von Kupferammoniumoxalat elektrolytisch (S. 78).

### Zinn.

Die Verunreinigungen desselben sind in der Regel Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, Arsen und Antimon.

Durch Oxydation des Metalls mittelst Salpetersäure, geht das Zinn vollständig in unlösliches Oxyd über, während der grösste Theil der beigemengten Metalle in Lösung sich befinden. Das ausgeschiedene Zinnoxid enthält stets noch bestimmbare Mengen von Blei, Kupfer, Antimon und Arsen. Zur Trennung wendet man die bereits ausführlich beschriebene Methode an und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium oder erhitzt im Porzellantiegel mit entwässertem Natriumhyposulfit.

Die ungelöst zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Kupfer und Blei oxydirt man mit Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der Hauptlösung der Metalle. Das weitere Verfahren ergibt sich leicht aus den früheren Beispielen.

**Wismuth.**

Enthält Blei, Silber, Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt und Nickel.

Löst man eine grössere Menge des Metalls in verdünnter Salpetersäure, fällt nach Entfernung der letzteren die kleine Menge von Silber durch Chlorwasserstoffsäure, und verdünnt das Filtrat stark mit Wasser (siehe Schwarzkupfer), so scheidet sich sämtliches Wismuth mit Antheilen von anderen Metallen als Oxychlorid aus. Um das erhaltene Oxychlorid von den übrigen Metallen zu befreien, löst man den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Ausfällung. Wie man zur Bestimmung der übrigen Metalle zu verfahren hat, ist aus voraufgegangenen Beispielen leicht ersichtlich.

**Silber.**

Spuren von Gold, ferner Blei, Kupfer, Antimon und Arsen.

Das Gold bleibt als solches ungelöst zurück, wenn man eine grössere Menge von Silber in absolut chlorfreier Salpetersäure auflöst. Zur Bestimmung von Blei und Kupfer fällt man das Silber aus stark verdünnter Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab und bestimmt nach Entfernung der Chlorwasserstoffsäure Kupfer und Blei nach S. 124.

Da Antimon und Arsen nur in minimaler Menge vorhanden sein können, so bestimmt man dieselben in einer grösseren Menge von Substanz, fällt zuerst das Silber als Chlorsilber und die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch Einleiten des Gases in das heisse Filtrat. Antimon und Arsen werden durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelnatrium von den übrigen Metallen getrennt und aus der erhaltenen Lösung wie gewöhnlich bestimmt (S. 135).

**Würfelnickel.**

Nickel, Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt,  
(Kohle, Kieselsäure, Schwefel).

Man löst das Nickel in Salpetersäure, filtrirt das Unlösliche ab und fällt nach Entfernung der Salpetersäure und Lösen des Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure die durch Schwefelwasserstoffgas fällbaren Metalle. Es ist zu empfehlen, den Schwefelwasserstoffniederschlag nochmals zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Durch Digeriren mit Schwefelnatrium werden Antimon und Arsen vom Kupfer getrennt und, wie wiederholt angedeutet, bestimmt. Es ist bei Bestimmung des Antimons zu berücksichtigen, dass der in Salpetersäure unlösliche Rückstand (Kieselsäure etc.), Antimon beigemischt enthalten kann und hierauf zu prüfen ist.

Zur Trennung von Kobalt und Nickel von Eisen verdampft man die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, oxydirt den Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser und löst in Wasser unter Hinzufügen von etwas Essigsäure.

Man führt nun die Metalle durch Kaliumoxalat in oxalsaure Doppelsalze über und fällt aus dieser Lösung Kobalt und Nickel auf Zusatz von Essigsäure. Zur Bestimmung der beiden Metalle und zur Bestimmung des Eisens im Filtrate verfährt man nach der S. 166 angegebenen Methode.

Handelt es sich nur um Bestimmung des Eisens, so fällt man die drei Metalle aus der Lösung der oxalsauren Doppelverbindungen elektrolytisch, bestimmt deren Gewicht und ermittelt das Eisen in der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Rückstandes maassanalytisch (S. 108).

**Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan.**

Bestandtheile: Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Titan, Arsen, Antimon, Calcium, Magnesium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff.

Wenn es sich um eine vollständige Analyse des Eisens handelt, so ist es zweckmässig, eine grössere Menge desselben in Lösung zu bringen, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und aliquote Theile der Lösung zu verwenden. In vielen Fällen handelt es sich nur um Bestimmung von Kupfer oder Mangan oder auch um besondere Bestimmung einiger anderer Metalle. Im Folgenden soll zuerst die vollständige Analyse und dann die gesonderte Bestimmung einiger Metalle beschrieben werden. Ungefähr 5 bis 10 g des gereinigten Eisenpulvers oder der Bohrspäne löst man in einer geräumigen Platin- oder Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, lässt dieselbe einige Zeit einwirken, verdünnt mit Wasser und filtrirt das Unlösliche, Graphit, Kieselsäure, Titaneisen, Chrom-, Phosphor- und Kohlenstoffeisen ab. Man äschert das Filter mit dem Niederschlage ein, schmilzt mit etwa dem gleichen Gewichte einer aus gleichen Theilen Soda und Salpeter bestehenden Mischung, löst in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und verdampft im Wasserbade. Zur Ausscheidung der Kieselsäure erhitzt man den Rückstand noch kurze Zeit im Sandbade, befeuchtet nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt mit Wasser, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab. Dieselbe wird bestimmt und auf Titansäure geprüft. Das Filtrat enthält ausser Chrom noch den Rest von Kieselsäure und Titansäure, ferner kleine Mengen von Eisen und Aluminium. Zur vollständigen Abscheidung von Kieselsäure und Titansäure ver-

dampft man zur Trockne, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt bis alle Chlorwasserstoffsäure entfernt ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und fällt die Titansäure durch längeres Kochen der Lösung. Die von Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man zur Bestimmung des Chroms durch Eindampfen, neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Ammoniak, führt Eisen, Aluminium und Chrom in oxalsaure Doppelsalze über und bewirkt die Trennung von Chrom nach der S. 118 angegebenen Methode.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Calcium und Magnesium wird ein aliquoter Theil der chlorwasserstoffsäuren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und der entstandene Niederschlag nach längerem Stehen in der Wärme abfiltrirt.

Da Arsen und Antimon in der Regel nur in minimaler Menge vorhanden sind, so kann man das ausgeschiedene Schwefelkupfer direkt mit Salpetersäure oxydiren und das Kupfer elektrolytisch fällen. Ist das Metall indess infolge Ausscheidung von Arsen und Antimon geschwärzt, so behandelt man den Kupferniederschlag wie S. 81 angegeben.

In der vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff durch Eindampfen, oxydirt mit Wasserstoffsuperoxyd oder wenig Bromwasser (keinesfalls mit Salpetersäure), löst in Wasser auf Zusatz von wenig Essigsäure und führt die Metalle mit Kaliumoxalat, ohne Ammoniumoxalat, in oxalsaure Doppelverbindungen über. Das hierbei unlöslich zurückbleibende Calciumoxalat wird abfiltrirt und zur Bestimmung des in demselben enthaltenen Mangans nach S. 149 verfahren. Erhitzt man nun die mit Wasser verdünnte\*)

---

\*) Man richtet die Verdünnung so ein, dass in je 50 ccm der zu fallenden Flüssigkeit etwa 0,4 bis 0,5 g Eisen gelöst enthalten sind.

Flüssigkeit zum Kochen und fügt konzentrierte Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher alles Zink, Kobalt, Nickel und Magnesium und einen Theil des Mangans, als Oxalate enthält; die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen, Aluminium und den Rest des Mangans als oxalsaure Doppelsalze gelöst. Nach sechsstündigem Stehen des bedeckten Glases in der Wärme filtrirt man ab, wäscht mit der aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Waschflüssigkeit aus und löst den getrockneten Niederschlag in Ammoniumoxalat. Zur Trennung des Zinks, Kobalts und Nickels von Mangan und Magnesium verfährt man nach S. 162. Um in der von den Oxalaten abfiltrirten Flüssigkeit Eisen, Aluminium und Mangan zu bestimmen, entfernt man Essigsäure und Alkohol gänzlich durch Eindampfen und trennt, wie S. 117 angegeben wurde. Da der Gehalt an Zink, Kobalt etc. in den meisten Fällen nur sehr gering ist, so empfiehlt es sich, um die Abscheidung der Oxalate und auch das Sammeln des Niederschlages zu erleichtern, vor Zusatz der Essigsäure, etwa 0,2 g Magnesium, in Form von Chlorid\*) hinzuzufügen, so dass durch Essigsäure ein Niederschlag von Magnesiumoxalat mit den anderen oxalsauren Verbindungen entsteht. In diesem Falle bestimmt man das Magnesium im Roheisen, wenn es hierauf überhaupt ankommt, in einer anderen Probe mit irgend einem anderen Metall (z. B. Kupfer) gleichzeitig. Bei Anwendung von Magnesium enthält der durch Essigsäure hervorgerufene Niederschlag auch die ganze Menge von Mangan.

Zur alleinigen Bestimmung des Mangans im Roheisen verwendet man entweder einen aliquoten Theil der chlorwasserstoffsäuren Lösung oder eine besondere Probe

---

\*) Man löst Magnesiumoxyd in Chlorwasserstoffsäure und entfernt die freie Säure durch Eindampfen.

0,2 bis 0,5 g des Eisens und verfährt hierzu, wie beim Spatheisenstein (S. 149) angegeben wurde. Handelt es sich um Bestimmung von Kupfer, so versetzt man die von Säure befreite, am Besten vorher oxydirte Lösung, mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und elektrolysiert, wie früher angegeben. Man kann auch die chlorwasserstoffsäure Auflösung mit Schwefelwasserstoff fällen und das Kupfer aus salpetersaurer Lösung abscheiden. (Siehe S. 79).

### **Bestimmung von Arsen und Antimon.**

Da diese Metalle nur in geringer Menge vorhanden sind, so verwendet man zu deren Bestimmung etwa 10 g Roheisen und digeriert mit Königswasser. Nach erfolgter Auflösung entfernt man das Königswasser durch Eindampfen, übergiesst den Rückstand mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und erhitzt zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure.

In die mit Wasser verdünnte heisse Lösung leitet man in der Wärme und nachher in der Kälte einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach längerem Stehen den aus Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkupfer und Schwefel bestehenden Niederschlag ab, wäscht vollständig aus und digeriert mit Schwefelnatrium. Die erhaltene Lösung ist wie die eines Polysulfids zu behandeln und Antimon und Arsen nach der S. 135 angegebenen Methode zu trennen.

### **Bestimmung des Phosphors.**

Man digeriert etwa 2 g des Eisens mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bis zur vollständigen Zersetzung. Bleibt hierbei ein kohliges Rückstand, so giesst man die salpetersaure Lösung ab und erwärmt mit Königswasser. Salpetersäure und Königswasser werden durch Eindampfen bis zur Trockne gänzlich entfernt und der Rückstand zur Ueberführung der Nitrate in Chloride zwei bis dreimal mit

konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen, beziehungsweise zur Trockne eingedampft. Den Rückstand übergiesst man nun mit Wasser, erhitzt und bringt das Eisen auf Zusatz von möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure in Lösung. Zur Ueberführung des Eisens etc. in oxalsaures Doppelsalz löst man unter Erwärmen die sechs- bis achtfache Menge des Eisens (auf Oxyd bezogen) betragende Mischung von 1 Thl. festem Kaliumoxalat mit 5 bis 6 Thln. Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auf, verdünnt mit Wasser auf 250 bis 300 ccm und unterwirft die vorher auf etwa 80° erhitzte Flüssigkeit der Elektrolyse. Man setzt das Erwärmen während der Elektrolyse fort (die Flüssigkeit darf in keinem Falle bis zum Kochen erhitzt werden, da das Eisen sonst abblättert) und giesst nach beendeter Reduktion die Flüssigkeit ab. Zur Bestimmung der Phosphorsäure verfährt man, wie S. 121 angegeben wurde.

Zur Bestimmung des Phosphors sind 2 g Eisen ausreichend, auch wenn nur wenig Phosphor vorhanden ist. Will man mehr Substanz verwenden, so ist anzuempfehlen, die Flüssigkeit nach Ueberführen in Oxalate auf mehrere Schalen zu vertheilen. Es lässt sich nämlich, wenn nur etwa 2 g Eisen in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit enthalten sind, diese Menge bei Anwendung eines Stromes von etwa 20 ccm Knallgas in der Minute innerhalb 2 Stunden abscheiden, während die Reduktion von beispielsweise 4 g Eisen, der schlechten Leitungsfähigkeit des letzteren wegen, ca. 7 Stunden in Anspruch nimmt.

Da bei der Bestimmung von Phosphor die Gewichtsbestimmung von Eisen nicht in Frage kommt, so lässt sich die Elektrolyse ebensogut in einem Becherglase ausführen; man benutzt alsdann als negative Elektrode ein grosses leichtes Platinblech, welches an einem Platindraht befestigt und mit dem Zinkpol verbunden wird.

**Bestimmung des Schwefels.**

Zur Ueberführung des im Eisen enthaltenen Schwefels in Schwefelsäure oxydirt man etwa 2 g desselben mit Königswasser und filtrirt das Unlösliche ab. Da im Rückstand noch ein Theil des Schwefels enthalten sein kann, so schmilzt man denselben mit einer kleinen Menge einer aus Salpeter und Soda bestehenden Mischung, löst nach dem Erkalten in Chlorwasserstoffsäure und vereinigt die Lösung mit der ersteren. Zur Entfernung von Königswasser und Ueberführung der Nitrate in Chloride resp. in Oxalate verfährt man wie vorhin. Hat man das Eisen elektrolytisch ausgeschieden, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Entfernung des Ammoniaks, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

---

## Tabellen zur Berechnung der Analysen.

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Faktor.
Aluminium . . .	27,04	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	0,5304
Antimon . . . . .	120,29	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19902
			Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,39879
Arsen . . . . .	74,9	As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31962
			As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,53271
			As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,64192
Baryum . . . . .	136,86	BaSO <sub>4</sub>	Ba	0,58819
		BaCO <sub>3</sub>	Ba	0,69574
			BaO	0,77688
Beryllium . . . .	9,08	BeO	Be	0,36262
Blei . . . . .	206,39	PbO <sub>2</sub>	Pb	0,86605
			PbO	0,93303
			PbCl <sub>2</sub>	1,16289
Bor . . . . .	10,9	KBFl <sub>4</sub>	B	0,08639
			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27613
Brom . . . . .	79,76	AgBr	Br	0,42556
Caesium . . . . .	132,7			
Cer . . . . .	141,2			
Chlor . . . . .	35,37	AgCl	Cl	0,24729
		Ag	Cl	0,32853
Chrom . . . . .	52,45	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	0,81419
			CrO <sub>3</sub>	1,18581

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Faktor.
<b>Didym . . . . .</b>	145,0			
<b>Eisen . . . . .</b>	55,88	Fe	FeO	1,28561
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,42842
<b>Erbium . . . . .</b>	166,0			
<b>Fluor . . . . .</b>	19,06	CaFl <sub>2</sub>	Fl	0,48853
<b>Gold . . . . .</b>	196,2	Au	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12202
<b>Jod . . . . .</b>	126,54	AgJ	J	0,54031
		Ag	J	1,17546
<b>Kadmium . . . . .</b>	111,7	Cd	CdO	1,14288
			CdS	1,28630
<b>Kalcium . . . . .</b>	39,91	CaO	Ca	0,71433
		CaCO <sub>3</sub>	Ca	0,40006
			CaO	0,56004
<b>Kalium . . . . .</b>	39,03	Pt	K	0,40129
			K <sub>2</sub> O	0,48848
			KCl	0,76495
			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,89389
<b>Kobalt . . . . .</b>	58,60	Co	CoO	1,27116
<b>Kohlenstoff . . . . .</b>	11,97	CO <sub>2</sub>	C	0,272727
		CaCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	0,43995
<b>Kupfer . . . . .</b>	63,18	Cu	CuO	1,25261
			CuS	1,25309
<b>Lanthan . . . . .</b>	138,5			
<b>Lithium . . . . .</b>	7,01	LiCl	Li	0,165408
			Li <sub>2</sub> O	0,35370
		Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li	0,18156
			Li <sub>2</sub> O	0,38824
			LiCl	1,09764
<b>Magnesium . . . . .</b>	23,94	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mg	0,21614
			MgO	0,36024

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Faktor.
<b>Mangan</b> . . . . .	54,8	$Mn_3O_4$	Mn	0,72029
			MnO	0,93007
			$Mn_2O_3$	1,03496
		$MnO_2$	Mn	0,63192
			MnO	0,81596
			$Mn_2O_3$	0,90798
		$MnSO_4$	Mn	0,36383
			MnO	0,46979
			$Mn_2O_3$	0,52277
<b>Molybdän</b> . . . . .	95,9	$MoS_3$	Mo	0,49989
<b>Natrium</b> . . . . .	22,99	NaCl	Na	0,39393
			$Na_2O$	0,53067
			$Na_2SO_4$	1,21488
<b>Nickel</b> . . . . .	58,6	Ni	NiO	1,27116
<b>Niob</b> . . . . .	93,7			
<b>Osmium</b> . . . . .	195			
<b>Paladium</b> . . . . .	106,2			
<b>Phosphor</b> . . . . .	30,96	$Mg_2P_2O_7$	P	0,27952
			$P_2O_5$	0,63976
<b>Platin</b> . . . . .	194,43	Pt	$PtO_2$	1,16417
<b>Quecksilber</b> . . . . .	199,8	Hg	$Hg_2O$	1,03994
			HgO	1,07988
			HgCl	1,17703
			$Hg_2S$	1,08003
			HgS	1,16006
<b>Rhodium</b> . . . . .	104,1			
<b>Rubidium</b> . . . . .	85,2			
<b>Ruthenium</b> . . . . .	103,5			
<b>Schwefel</b> . . . . .	31,98	$BaSO_4$	S	0,13744
			$SO_3$	0,34322
			$SO_4$	0,41181

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Faktor.
<b>Selen</b> . . . . .	78,87			
<b>Silber</b> . . . . .	107,66	Ag	Ag <sub>2</sub> O AgCl	1,07412 1,32853
<b>Silicium</b> . . . . .	28	SiO <sub>2</sub>	Si	0,46729
<b>Stickstoff</b> . . . . .	14,01	Pt	N NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>	0,14411 0,17497 0,18526
<b>Strontium</b> . . . . .	87,3	SrSO <sub>4</sub>	Sr SrO	0,47673 0,56389
<b>Tantal</b> . . . . .	182			
<b>Tellur</b> . . . . .	127,7			
<b>Thallium</b> . . . . .	203,7	Tl <sub>2</sub> O	Tl	0,9623
<b>Thorium</b> . . . . .	231,96			
<b>Titan</b> . . . . .	50,25	TiO <sub>2</sub>	Ti	0,61154
<b>Uran</b> . . . . .	239,8	UO <sub>2</sub>	U U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,88249 1,03916
<b>Vanadin</b> . . . . .	51,1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V	0,56154
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	1	H <sub>2</sub> O	H	0,11136
<b>Wismuth</b> . . . . .	207,5	Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11538
<b>Wolfram</b> . . . . .	183,6	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wo	0,79316
<b>Yttrium</b> . . . . .	89,6			
<b>Zink</b> . . . . .	64,88	Zn	ZnO ZnS	1,24599 1,49291
<b>Zinn</b> . . . . .	117,35	Sn	SnO <sub>2</sub>	1,27201
<b>Zirkon</b> . . . . .	90,4	ZrO <sub>2</sub>	Zr	0,73904

## **Die Reagentien.**

---

### **Kaliumoxalat.**

Das krystallisirte Kaliumoxalat des Handels enthält stets nachweisbare Mengen von Eisen und Blei. Um dasselbe zu reinigen, bereitet man in einer Porzellanschale eine Lösung von 1 Th. Salz in 3 Thln. Wasser und fügt tropfenweise Schwefelammonium hinzu, so lange als durch dieses Reagens noch eine Fällung entsteht.

Man erwärmt nun die Lösung im Wasserbade, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, und filtrirt durch ein Faltenfilter ab. Um den geringen Ueberschuss an Schwefelammonium zu zersetzen, leitet man längere Zeit einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis dieselbe farblos erscheint und mit Nitroprussidnatrium keine Reaktion mehr giebt. Den ausgeschiedenen Schwefel lässt man absitzen und hebert die klare Flüssigkeit ab.

### **Ammoniumoxalat.**

Man konstatiert in demselben die nämlichen Verunreinigungen wie im Kaliumoxalat. Zur Reinigung des Salzes bereitet man eine gesättigte heisse Lösung desselben und fällt mit Schwefelammonium. Man erhitzt so lange über der freien Flamme, bis der ausgeschiedene Niederschlag sich zusammenballt und filtrirt heiss, unter Anwendung eines Heisswassertrichters. Im Filtrate scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit der grössere Theil des Ammonium-

oxalats krystallinisch aus. Man giesst die überstehende Lösung ab und entfernt den Rest durch Filtration durch Asbest, unter Anwendung einer Saugpumpe.

### **Oxalsäure.**

Die Verunreinigungen derselben sind gleicher Art, wie die der oxalsauren Alkalien, so dass sie zu ihrer Reinigung wiederholt umkrystallisirt werden muss.

### **Ammoniumsulfat.**

Zur Reinigung desselben verfährt man wie beim Ammoniumoxalat.

### **Schwefelnatrium.**

Das krystallisirte Schwefelnatrium des Handels ist, ganz abgesehen von seiner grossen Unreinheit, keineswegs Monosulfid, sondern Gemenge mit Polysulfiden und Natronhydrat. Der Gehalt an letzterem erklärt auch wohl die Anwesenheit von Thonerde, welche das Präparat stets in grösserer Menge enthält. Will man das käufliche Schwefelnatrium überhaupt verwenden, so ist man genöthigt, die Lösung desselben vorher unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoffgas völlig zu sättigen. Es ist daher vorzuziehen, das Präparat selbst darzustellen, zu welchem Zwecke folgendes Verfahren zu empfehlen ist. Aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat wird in solcher Menge in Wasser gelöst, dass die Lösung ein spezifisches Gewicht von etwa 1,25 besitzt. Die Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt, bis keine Volumvermehrung mehr zu beobachten ist. Das Schwefelwasserstoffgas leitet man zur Reinigung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann durch mehrere mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren. Nach vollständiger Sättigung filtrirt man die Lösung von dem ausgeschiedenen

Niederschläge ab und vermischt sie mit der anderen Hälfte der Natronhydratlösung. In das Gemisch beider leitet man wiederum bei Luftabschluss Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung und filtrirt sodann aufs Neue. Das schwach gefärbte Filtrat dampft man in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porzellanschale über lebhaftem, freiem Feuer möglichst schnell ein. Die Flüssigkeit siedet ohne jedes Stossen, wenn man eine Platinspirale hineingiebt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Krystallhaut ausscheidet, unterbricht man das Sieden und füllt die Flüssigkeit noch heiss in kleine, mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehene Flaschen. Es empfiehlt sich, den Abschluss der Luft durch geschmolzenes Paraffin vollkommen zu machen. Zur Trennung des Antimons von Zinn muss die Lösung des Schwefelnatriums ein specifisches Gewicht von 1,22 bis 1,225 besitzen.

#### **Alkohol.**

Der zum Auswaschen der Metalle dienende Alkohol muss säurefrei und möglichst absolut sein. Man lässt denselben in einem geräumigen Destillirkolben etwa 12 Stunden lang über gebranntem Kalk stehen und destillirt alsdann im Wasser- oder Dampfbade ab. Derselbe darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

---

## **Analytische Belege.**

---

Von den vielen Bestimmungen, welche innerhalb mehrerer Jahre im hiesigen Laboratorium, auch von Studirenden ausgeführt wurden, theile ich im Folgenden nur die hauptsächlichsten mit.

### Bestimmung von Eisen.

Es wurden Chlorid- und Sulfatlösungen angewendet. Eisenbestimmungen in kryst. Eisenammoniumsulfat ergaben 14,21, 14,22, 14,25, 14,23 pCt. Eisen. Die berechnete Menge beträgt 14,28 pCt. Eisen.

### Bestimmung von Kobalt.

Reines metallisches Kobalt (aus oxalsaurem Kobalt erhalten) wurde sowohl in Chlorwasserstoffsäure als auch in Schwefelsäure gelöst und nach Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz elektrolysiert. Es wurden erhalten 99,98, 99,99, 99,97, 99,99 pCt. Kobalt statt 100.

### Bestimmung von Nickel.

Es wurde in gleicher Weise wie vorhin verfahren und gefunden 99,99, 99,98, 99,97, 99,99 pCt. Nickel statt 100.

### Bestimmung von Zink.

Als Ausgangssubstanz diente reines Zinkoxyd (aus oxalsaurem Zink dargestellt), von welchem abgewogene Mengen

in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gelöst wurden. Gefunden wurde 99,96, 99,95, 99,99, 99,98 und 100 pCt., auf metallisches Zink bezogen.

#### Bestimmung von Mangan.

Reines Manganoxydoxydul (durch Glühen von reinem oxalsaurem Mangan erhalten) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, eingedampft und die Lösung des Rückstandes mit Kaliumoxalat in Mangandoppelsalz übergeführt. Das ausgeschiedene Superoxyd wurde theils in Oxydoxydul übergeführt, theils in Mangansulfat umgewandelt.

Erhalten wurde: 99,99, 99,99, 100,01, 100,02, 99,98, 100,01 pCt.  $Mn_3O_4$ .

#### Bestimmung von Kupfer.

Gewogene Mengen von reinem krystallisirtem Kupfersulfat wurden in Wasser gelöst und das Kupfer sowohl aus der mit Ammoniumoxalat als auch mit Schwefelsäure versetzten Lösung gefällt. Die berechnete Menge von Kupfer im Vitriol beträgt 25,39 pCt., nach der ersten Methode wurden gefunden 25,28, 25,29, 25,30, 25,28 pCt., nach der zweiten Methode 25,28, 25,20, 25,29, 25,25 pCt. Kupfer.

#### Bestimmung von Wismuth.

Zu den Versuchen wurde Wismuthnitrat in Ammoniumdoppelsalz übergeführt. Die im Nitrat enthaltene Menge von Wismuth wurde mit der gefundenen Menge Wismuth verglichen und 99,95, 99,98, 99,97, 99,99 pCt. statt 100 pCt. erhalten.

#### Bestimmung von Kadmium.

Das Kadmium wurde in Form von Sulfat angewendet und der Gehalt an Metall durch Gewichtsanalyse besonders ermittelt. Statt 100 pCt. der angewendeten Menge wurden 99,97, 99,95, 99,99, 99,98 pCt. Kadmium erhalten.

## Bestimmung von Platin\*).

Zur Bestimmung desselben wurden Lösungen von Platinchlorid, sowie von Ammoniumplatinchlorid, Kaliumplatinchlorid, Kaliumplatinbromid, Ammoniumplatinbromid und Platintetrabromid angewendet.

0,9474 g Ammoniumplatinchlorid lieferte 0,4161 g Platin = 43,92 pCt., 1,5101 g desselben Salzes = 0,6634 g Platin = 43,93 pCt., 1,356 g Kaliumplatinchlorid gab 0,5438 g Platin = 40,103 pCt., 1,7345 g desselben Salzes = 0,6956 g Platin = 40,104 pCt., 8,2558 g Salz = 3,3110 g Platin = 40,105 pCt. Platin.

## Bestimmung von Antimon.

Es wurde reines wasserfreies Antimontrisulfid dargestellt und abgewogene Mengen in Natriumsulfid gelöst. Die theoretische Menge von Antimon in demselben beträgt 71,49 pCt., erhalten wurden 71,48, 71,50, 71,49, 71,47, 71,54 pCt. Antimon.

Um die Seite 100 angegebene Methode zu prüfen, wurden abgewogene Mengen von Antimontrisulfid mit entwässertem Natriumhyposulfit erhitzt und das Antimon nach vorheriger Oxydation des Polysulfids mit Wasserstoffsuperoxyd elektrolytisch bestimmt. Erhalten wurden 71,40, 71,57, 71,54, 71,57, 71,64 pCt. Antimon.

## Bestimmung von Zinn.

In einer Lösung von absolut reinem Zinnchlorid wurde der Gehalt an Zinn, durch Ueberführen in Zinnoxid gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur elektrolytischen Bestimmung wurde das Zinn sowohl in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz als auch, durch Versetzen mit Schwefelammonium, in Sulfosalz umgewandelt. Gefunden

---

\*) Auf Silber und Quecksilber bezügliche Controllversuche sind wiederholt von anderer Seite erbracht worden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Die Belege für Platin bilden gleichzeitig solche für Kalium.

wurden 99,99, 99,97, 99,98, 99,99, 99,95, 99,97, 99,98 pCt. Zinn.

#### Trennung des Eisens von Kobalt.

Zur Analyse wurden reines metallisches Kobalt und Eisendoppelsalz, dessen Gehalt an Eisen noch besonders ermittelt wurde, angewendet. 0,1087 g Kobalt und 0,0989 g Eisen lieferten 0,2075 g anstatt 0,2076 g Eisen + Kobalt, resp. 0,0989 g Eisen; eine gleiche Menge beider Metalle lieferte 0,2080 g Co + Fe, darin Fe = 0,0992 g, eine dritte Menge gab 0,2072 g beider Metalle, darin Fe = 0,0989 g.

#### Trennung des Eisens von Nickel.

Es wurde wie vorhin verfahren. 0,1059 g Nickel und 0,0989 g Eisen gaben 0,2045 g Ni + Fe, anstatt 0,2048 g, darin Fe = 0,0989 g. Dieselbe Menge Ni und Fe lieferte 0,2050, darin Fe = 0,0989 g. 0,1034 g Ni und 0,1978 g Fe gaben 0,3012 g, das ist die verlangte Menge beider Metalle, darin Fe = 0,1978 g. Eine gleiche Menge lieferte 0,3013 g Ni + Fe, darin Fe = 0,1978 g.

#### Trennung des Eisens von Zink.

Eine Mischung bestehend aus 92,26 pCt. Fe und 7,74 pCt. Zn gab 92,20 pCt. Fe (7,80 pCt. Zn), 92,21 pCt. Fe (7,7 pCt. Zn), 92,26 pCt. Fe (7,74 pCt. Zn).

Ein Gemenge von 80 pCt. Fe und 20 pCt. Zn lieferte 80 pCt. Fe (20 pCt. Zn); 80,1 pCt. Fe (19,9 pCt. Zn); 79,9 pCt. Fe (20,1 pCt. Zn).

#### Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink) und Aluminium.

Als Ausgangsmaterial diente eine Mischung von Eisendoppelsalz und Alaun. Ein aus 95 pCt. Fe (auf Metall bezogen) und 5 pCt. Al (ebenfalls auf Metall bezogen) bestehendes Gemenge gab 95,01 pCt. Fe (5,09 pCt. Al); 95,02 pCt.

Fe (5,08 pCt. Al); 95,0 pCt. Fe (5,0 pCt. Al). Desgleichen 80 pCt. Fe und 20 pCt. Al = 80,04 pCt. Fe und 19,06 pCt. Al; 80,02 pCt. Fe und 19,08 pCt. Al = 79,09 pCt. Fe und 20,01 pCt. Al. Desgleichen 60 pCt. Fe und 40 pCt. Al = 60,01 pCt. Fe und 39,09 pCt. Al; 60,02 pCt. Fe und 39,08 pCt. Al = 60,02 pCt. Fe und 39,08 pCt. Al. Desgleichen 10 pCt. Fe und 90 pCt. Al = 10 pCt. Fe und 90 pCt. Al, 10,02 pCt. Fe und 89,08 pCt. Al.

1,9672 g Eisendoppelsalz und 0,15794 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lieferte 14,21 pCt. statt 14,28 pCt. Eisen; 1,39730 g Eisendoppelsalz und 0,17912 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lieferte 14,23 pCt. Eisen.

Aehnliche Resultate wurden bei der Trennung von Kobalt, Nickel oder Zink von Thonerde erzielt\*).

#### Trennung des Eisens (Kobalts, Nickels, Zinks) von Chrom.

Zur Analyse wurden abgewogene Mengen von reinem Eisendoppelsalz und Chromalaun angewendet. 0,2545 g Fe und 0,0565 g Cr gaben 0,2543 g Fe und 0,0566 g Cr; ferner 0,2544 g Fe und 0,0566 g Cr = 0,2545 g Fe und 0,0567 g Cr, 0,2544 g Fe und 0,0566 g Cr.

Versuche mit Kobalt, Nickel und Zink gaben gleich gute Resultate\*\*).

#### Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink) und Mangan.

Als Ausgangssubstanz diente ein Gemenge von Eisendoppelsalz mit Manganammoniumsulfat ( $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Angewendet wurden 0,2647 g Eisensalz und 0,2857 g Mangansalz, 1,1992 g Fe-salz und 1,0110 g Mn-salz, 1,0995 g Fe-salz und 1,2065 g Mn-salz, 1,2020 g Fe-salz und

---

\*) Siehe Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XVII. 2467.

\*\*\*) Siehe Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XIV. 2771.

1,2179 g Mn-salz, 1,2050 g Fe-salz und 1,4065 g Mn-salz. Gefunden wurden 14,19, 14,21, 14,22, 14,25, 14,23 pCt. Eisen statt 14,28 pCt. Eisen\*).

Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink),  
Mangan und Aluminium.

Eingewogen wurde Mohr'sches Salz, Manganoxydoxydul und Aluminiumoxyd. Die einzelnen Substanzen wurden gelöst und abgemessene Theile der auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung gemischt. Angewendet wurden z. B. 0,1220 g Eisen, 0,0610 g Mangan, 0,0505 g Aluminiumoxyd. Erhalten wurden 0,1220 g Fe, 0,0610 g Mn; 0,1220 g Fe, 0,0615 g Mn; 0,1215 g Fe, 0,0610 g Mn u. s. f.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom.

Zu den Versuchen wurden verwandt Eisendoppelsalz, metallisches Kobalt, Nickeloxydul und Zinkoxyd einerseits und reiner Chromalaun oder Chromammoniumoxalat andererseits.

Zur Trennung des Eisens von Chrom wurden beispielsweise 0,2120 g Fe und 0,0460 g Cr angewendet und 0,2120 g Fe und 0,0460 g Cr; 0,2120 g Fe und 0,0465 g Cr; 0,2125 g Fe und 0,0465 g Cr gefunden.

Gleich gute Resultate ergaben die auf Trennung des Chroms von Kobalt, Nickel und Zink bezüglichen Versuche.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom  
und Aluminium.

Angewendet wurden 0,1220 g Fe, 0,0305 g Mn, 0,0464 g Cr, 0,0505 g  $Al_2O_3$ . Gefunden 0,1220 g Fe, 0,1220 g Fe, 0,1215 g Fe, 0,0305 g Mn, 0,0315 g Mn, 0,0305 g Mn, 0,0465 g Cr, 0,0460 g Cr, 0,0460 g Cr, 0,0505 g  $Al_2O_3$ , 0,0510 g  $Al_2O_3$ , 0,0515 g  $Al_2O_3$ .

---

\*) Weitere auf Trennung von Kobalt etc. bezügliche Belege. Berichte XIV. 2771.

## Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran.

Angewendet wurden Gemenge von Eisendoppelsalz, Kobalt, Nickeloxydul, Zinkoxyd mit Uranoxydul. Angewendet wurden u. A. 0,2155 g Fe und 0,0532 g Ur; 0,2850 g Fe und 0,0795 g Ur; 0,2155 g Fe und 0,0532 g Ur. Gefunden: 0,2155 g Fe und 0,053 g Ur; 0,2848 g Fe und 0,0798 g Ur; 0,2155 g Fe und 0,0533 g Ur.

## Eisen von Beryllium und Aluminium

Als Ausgangssubstanzen dienten Eisendoppelsalz, Beryllium- und Aluminiumoxyd. Angewendet 0,0960 g Fe, 0,0280 g Be O, 0,0505 g Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. Gefunden 0,0960 g Fe, 0,0960 g Fe, 0,0955 g Fe, 0,0515 g Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 0,0500 g Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 0,0504 g Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. Be O wurde nicht bestimmt.

## Eisen von Zirkon.

Angewendet 0,0960 g Fe, 0,05 und 0,10 g ZrO<sub>2</sub>. Gefunden 0,0970 g Fe, 0,0960 g Fe, 0,0960 g Fe.

## Eisen und Vanadin.

Angewendet 0,0960 g Fe und 0,05 und 0,10 g Vanadinsäure. Erhalten wurde 0,0960 g Fe, 0,0960 g Fe, 0,0955 g Fe, 0,0960 g Fe.

## Eisen von Mangan, Aluminium und Phosphorsäure.

Zu den Versuchen dienten Gemenge von Mohr'schem Salz mit Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Aluminiumphosphat. Angewendet wurden 0,1220 g Fe, 0,0694 g Mn, 0,0505 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0223 g Phosphorsäure. Gefunden wurden 0,1220 g Fe, 0,1215 g Fe, 0,1220 g Fe, 0,0690 g Mn, 0,0695 g Mn, 0,0690 g Mn. Thonerde und Phosphorsäure wurden nicht bestimmt.

## Eisen von Mangan und Schwefelsäure.

Angewendet 0,4220 g Fe, 0,1010 g Mn, 0,0248 g Schwefelsäure (auf SO<sub>3</sub> bezogen). Gefunden 0,4220 g Fe, 0,4215 g

Fe, 0,4210 g Fe, 0,1015 g Mn, 0,1015 g Mn, 0,1020 g Mn,  
0,0250 g SO<sub>3</sub>, 0,0240 g SO<sub>3</sub>, 0,0245 g SO<sub>3</sub>.

#### Kupfer von Eisen.

Als Ausgangsmaterial dienten Eisenoxydalaun und Kupfersulfat. Angewendet wurden 0,14225 g Cu und 0,1 g Fe. Erhalten 0,1425 g Cu, 0,14225 g Cu, 0,1425 g Cu, 0,1420 g Cu.

#### Kupfer von Nickel.

Angewendet 0,14225 g Cu und 0,1 g Ni. Erhalten 0,14275 g Cu, 0,1425 g Cu, 0,1430 g Cu.

Aehnliche Resultate wurden bei der Trennung des Kupfers von Kobalt, Zink u. s. w. erhalten\*).

#### Kadmium von Zink.

Als Ausgangssubstanzen dienten Gemenge von reinem Zinkoxyd und Kadmiumoxyd. Angewendet wurden 1) 0,1026 g ZnO = 0,0847 g Zn und 0,1169 g CdO = 0,1022 g Cd. Erhalten 0,0843 g Zn und 0,1016 g Cd. 2) 0,1923 g ZnO = 0,1543 g Zn und 0,1354 g CdO = 0,1184 g Cd. Erhalten 0,1543 g Zn und 0,1188 g Cd\*\*).

#### Antimon von Arsen.

Zu den Versuchen wurden gewogene Mengen von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergeführt und mit reinem Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> gemengt, aus einer Lösung in Schwefelnatrium getrennt. Angewendet wurden Mischungen, bestehend aus 67,48 pCt. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 32,52 pCt. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50,77 pCt. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 49,23 pCt. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42,20 pCt. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 57,80 pCt. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32,20 pCt. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 67,80 pCt. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Erhalten 67,56 pCt., 50,97, 42,09, 32,23 pCt. Sb\*\*\*).

\*) Classen. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft XVII. 2470.

\*\*) Analysen von Herrn S. Eliasberg ausgeführt.

\*\*\*) Analysen von Herrn Dr. Rob. Ludwig ausgeführt.

## Antimon von Zinn.

Angewendet Gemenge von 29,91 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 70,09 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 40,95 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 59,05 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 60,19 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 39,81 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 77,89 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 22,11 pCt.  $\text{SnO}_2$ . Gefunden wurden 30,07 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 70,07 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 40,91 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 58,99 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 60,20 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 93,91 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 77,93 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 21,96 pCt.  $\text{SnO}_2$  \*).

## Antimon von Arsen und Zinn.

Angewendet Gemenge von 43,62 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 31,24 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 25,14 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  (als  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Lösung), 32,13 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 22,29 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 45,58 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 28,00 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 22,92 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 49,08 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gefunden 43,70 pCt., 32,19 pCt., 28,10 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . (Ludwig.)

## Antimon, Arsen und Zinn.

Angewendet 31,60 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 41,77 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 26,63 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 26,61 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 39,82 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 33,57 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 19,80 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 30,49 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 49,71 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gefunden 31,56 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 41,83 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 26,88 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . 26,59 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 39,71 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 34,09 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . 19,77 pCt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 30,15 pCt.  $\text{SnO}_2$ , 49,76 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . (Ludwig.)

---

\*) Analysen von Herrn Dr. Rob. Ludwig ausgeführt.