

L

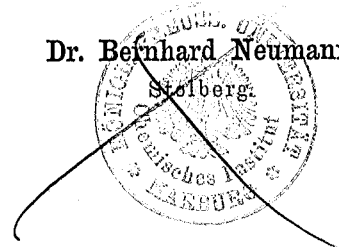
Die Elektrolyse

als Hilfsmittel

in der analytischen Chemie.

Von

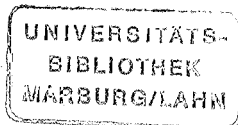
Dr. Bernhard Neumann,
Stolberg.



Halle a. S.,
Verlag von Wilhelm Knapp.

1895.

D 287/170

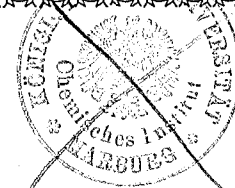


Vorwort.

Nachdem in den letzten Jahren das Studium der Elektrochemie mit großem Eifer betrieben worden ist, und nachdem hieraus bereits eine Menge praktischer Erfolge für die Technik entsprungen sind, erscheint es vielleicht nicht überflüssig, einmal Umschau zu halten, was auf dem Gebiete der Elektrolyse wässriger Salzlösungen bis jetzt geschehen ist und was davon für den analytischen Chemiker verwendbar sein könnte. Wohl finden sich in der Litteratur hie und da Angaben über die praktische Verwertung der Elektrolyse in der quantitativen Analyse, dieselben sind aber in einer großen Anzahl verschiedener Zeitschriften zerstreut und somit weniger zur allgemeinen Kenntnis gekommen. Es ist daher wohl der Mühe wert, einmal eine sorgfältige Zusammenstellung aller der elektrolytischen Methoden zu veröffentlichen, welche für diesen Zweck in Betracht kommen, ferner diejenigen besonders zu kennzeichnen, welche geeignet sind, bisher benutzte quantitative analytische Methoden mit Vorteil zu ersetzen. Die hierauf bezüglichen Angaben, soweit sie nicht auch noch durch frühere Veröffentlichungen belegt sind, und die Begründung, warum die eine oder andre Methode für analytische Zwecke nicht recht brauchbar ist, sind direkt der Praxis entnommen.

Stolberg (Rheinl.), September 1895.

Der Verfasser.



Als 1823 der ältere Becquerel seine Säure-Alkali-Kette entdeckt hatte, war das erste galvanische Element gefunden, welches einige Zeit einen konstanten Strom gab. Die Kette hatte aber in ihrer damaligen Form einen so großen inneren Widerstand, daß sie für elektrolytische Zwecke wenig geeignet war. Erst nachdem dann Daniell¹ 1836 das nach ihm benannte Kupfer-Zink-Element, und später Grove² 1839 und andere Forscher weitere ziemlich konstante Ketten gefunden hatten, war die Möglichkeit geschaffen, die durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Zersetzungen und Abscheidungen praktisch zu verwenden. Die nächste Nutzanwendung machte Jacobi, der Erfinder der Galvanoplastik, indem er die Abscheidung von Kupfer durch den Strom zur Herstellung von getreuen Abbildungen geformter Gegenstände benutzte. Er teilte dieses Verfahren 1839 Faraday in einem Briefe³ mit und legte einige Abdrücke der Petersburger Akademie vor. In derselben Zeit befaßten sich andere damit, die Metallausscheidung des Stromes dazu zu verwenden, metallische Gegenstände mit einer festhaftenden Schicht eines andern Metalles zu überziehen, in erster Linie natürlich unedle Metalle mit einem edleren. So finden sich in den

- 1) Phil. Transact. 1836. 107.
- 2) Compt. rend. 1839. 8. 567.
- 3) Phil. Mag. 1839. 15. 161.

nächsten Jahren bereits eine Anzahl Vorschriften veröffentlicht für Lösungen und Bäder, aus denen sich die Metalle leicht und schön ausfällen lassen: 1840 empfehlen Elkington, Ruolz, de la Rive Gold und Silber aus Cyankaliumlösung, 1841 Ruolz, Kupfer und Nickel aus Cyankalium, Zinn aus Natronlauge auszuschleiden. Die Erfahrungen, die man mit diesen mehr qualitativen Versuchen gemacht hatte, benutzte man dann dazu, hierauf einen analytischen Nachweis kleiner Mengen von Metallen (Antimon, Arsen, Kupfer, Blei, Quecksilber) in Nahrungsmitteln etc. zu gründen, eine Methode, die teilweise auch noch heute in Gebrauch ist, z. B. der Quecksilbernachweis im Harn (C. Wolff⁴). Die ersten Andeutungen in Bezug auf die Anwendung des elektrischen Stromes zur chemischen Analyse stammen aber schon aus viel früherer Zeit und finden sich bereits in den Arbeiten von Davy vom Jahre 1805.⁵ Als eigentlicher Vater der elektrochemischen Analyse ist jedoch entschieden der ältere Becquerel zu bezeichnen. Er lehrte 1830⁶ ein praktisches Verfahren kennen, kleine Mengen von Blei und Mangan von andern Metallen zu scheiden. Er schied diese als Superoxyde am positiven Pole aus essigsaurer Lösung ab. Auf diese Weise trennte er Eisen von Mangan aus einer Lösung der Metalle in Essigsäure; er zeigte ferner, daß sich 1 g essigsaurer Mangan in ca. 24 Stunden vollständig ausfällen lasse. Die eigentlichen Versuche, die Metallabscheidung des elektrischen Stromes als Hilfsmittel für die quantitative Analyse in die Praxis einzuführen, datieren aber erst aus dem Anfang der sechziger Jahre. So berichtet W. Gibbs⁷ 1864 über vorläufige Versuche, aus einer Münzlegierung von Kupfer und Nickel das Kupfer

4) Z. f. anal. Chem. 1884. 23. 593.

5) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre.

6) Annal. chim. phys. 1830. 43. 380.

7) Z. f. anal. Chem. 1864. 3. 334.

aus schwefelsaurer Lösung auszufällen. Am Schlusse der Mitteilung deutet er noch an, daß auch das Nickel sich durch den Strom abscheiden lasse und zwar aus der Sulfatlösung mit freiem Ammoniak. 1865 teilt C. Luckow in Dingers Journal⁸ seine Erfahrungen über die elektrolytischen Ausscheidungen mit. Am 6. Mai 1867 erließ die Mansfeldsche Ober-Berg- und Hütten-Direktion in Eisleben ein Preisausschreiben auf Entdeckung einer Kupferprobe zur schnellen Ermittlung des Metallgehaltes in den Mansfelder Schieferen, dabei wurde von C. Luckow ein elektrolytisches Verfahren⁹ eingereicht und mit einem Honorar ausgezeichnet. Seit dieser Zeit finden sich in der Litteratur zerstreut eine große Menge der verschiedenartigsten Vorschläge zur quantitativen Abscheidung von Metallen; Angaben jedoch über die Verwendbarkeit und Brauchbarkeit elektrolytischer Methoden für die Praxis als Ersatz von gewichts- oder massanalytischen Methoden sind ziemlich spärlich vertreten.

Um nun aus der großen Anzahl der vorgeschlagenen Methoden die für die Praxis wichtigen herauszufinden, beantwortet man sich am besten zuerst die allgemeine Frage:

Wie muß eine elektrolytische Methode beschaffen sein, um mit Erfolg eine der gebräuchlichen analytischen Methoden ersetzen zu können, und welches sind die Bedingungen, unter denen die Elektrolyse überhaupt mit Vorteil verwendbar ist?

Erst nach Beantwortung dieser Frage kann man sich mit der spezielleren beschäftigen:

Welches sind die Stoffe, die sich elektrolytisch bestimmen lassen, welches sind die einzelnen Methoden, welche gegenüber anderen analytischen Methoden einen

8) Dingl. Polyt. J. 1865. B. 177 u. 178.

9) Z. f. anal. Chem. 1869. S. 1.

wirklichen Vorteil bieten, und welches sind die Vorteile?

Die Beantwortung der Frage, wie eine elektrolytische Methode beschaffen sein muß, um mit Erfolg mit einer der üblichen analytischen Methoden in Konkurrenz treten zu können, ergibt sich aus der Betrachtung über die entsprechende Anwendung von maß- und gewichtsanalytischen Methoden. Es giebt keinen Chemiker, der aus Liebe zu der einen Art der quantitativen Bestimmung vielleicht alle seine Analysen entweder nur auf gewichts- oder nur auf maßanalytischem Wege ausführen würde. Wenigstens könnten dann Zeit und Genauigkeit nicht in Betracht kommen. Letztere beiden Punkte leiten aber den Chemiker bei der Auswahl seiner Methoden. Eine Titration wird im allgemeinen eher zum Ziele führen als eine Bestimmung mit der Wage, man wird aber trotz dieser Ersparnis an Zeit öfter zur Gewichtsanalyse greifen und zwar aus dem Grunde, weil sich mit der Titration eine genügende Genauigkeit nicht erreichen läßt. Genau ebenso verhält es sich mit der Elektrolyse. Von der großen Zahl der vorgeschlagenen Methoden geben eine ziemliche Menge, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, analytisch brauchbare Resultate, trotzdem eignen sich dieselben aber nicht für die Praxis. Die Vorzüge der Elektrolyse im allgemeinen bestehen darin, daß die ganze Manipulation höchst einfach ist. Es handelt sich nur darum, anfangs die Elektroden in die Flüssigkeit zu bringen, die Stromverhältnisse zu regeln und am Schluß nach erfolgter Ausscheidung den Strom zu unterbrechen, die eine Elektrode mit Wasser und Alkohol zu waschen, zu trocknen und zu wägen. Die ganze Operation nimmt sehr wenig Zeit in Anspruch. Außerdem wägt man in den meisten Fällen den gesuchten Körper direkt als Metall und erspart so jede Umrechnung. Ein weiterer großer Vorteil ist der, daß man bei Anwendung

von 2—3 Akkumulatorzellen gleichzeitig eine ganze Reihe von Analysen ohne gegenseitige Störung ausführen kann. Die Elektrolyse wird also unter Umständen sehr wohl ein brauchbares Hilfsmittel im Laboratorium des Analytikers sein.

Bei der Auswahl der elektrolytischen Methoden sind natürlich die Faktoren: Zeit und Genauigkeit maßgebend. Der Analytiker sowohl, wie namentlich der Chemiker im Betriebe, müssen öfter fordern, daß ihre analytischen Methoden in bestimmter kurzer Zeit sichere Resultate ergeben. Vom Zeitpunkt abgesehen ist es aber außerdem immer wünschenswert, daß der zu benutzende elektrolytische Vorgang so verläuft, daß er jederzeit überwacht werden kann. Hieraus ergibt sich, daß eine große Anzahl von Methoden deshalb nicht verwendbar sind, weil sie diesen Anforderungen nicht genügen; das sind alle die Vorschläge, welche nur „über Nacht“ Resultate liefern, deren Dauer 12 bis 24 Stunden und mehr beträgt. Im allgemeinen gehören hierzu die Methoden, welche das Metall aus einer Lösung abzuscheiden empfehlen, in der dasselbe in Form eines komplexen Salzes¹⁰ enthalten ist; das sind vor allen Dingen Cyankaliumdoppelsalze, Pyrophosphate, aber auch Oxalate, Tartrate, Lösungen in Kalilauge oder Ammoniak. Greift man nun als Beispiel einer Abscheidung die des Kupfers heraus, so findet man Lösungen mit Neutralsalzen, mit freier Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Oxalat-, Tartrat-, Phosphat- und Cyankaliumlösungen und andere in Vorschlag gebracht. Die Fällungsdauer für 0,25 Cu (= ca. 1 g Cu SO₄) beträgt für neutrale, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsäure Lösungen bei einer Stromdichte von 1 Ampère pro 100 qcm ungefähr 1½—2 Stunden. Die Fällung aus Ammoniak

10) Ostwald, Z. f. phys. Chem. 3. Allg. Chemie II. 2. Aufl. R. Luther, Z. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1895. 1.

verträgt nur sehr schwache Ströme und ist bei 0,2 Ampère erst in 6 Stunden beendet; die Fällung aus Cyankalium, Phosphorsäure beanspruchen noch längere Zeit. Man würde also eine der ersteren Methoden wählen. Nun ist es aber nicht gleichgültig, welcher man den Vorzug giebt. Die Methode, welche die Ausfällung des Metalles aus Lösungen gestattet, wie sie direkt die Praxis liefert, werden immer vorzuziehen sein, hier also die schwefel- und salpetersaure; andererseits kann man bei schwefelsauren und salpetersauren Lösungen (ebenso bei neutralen, wenn das Neutralsalz Kupfersulfat ist) die Elektrolyse sich selbst überlassen, während die Ausscheidung aus Oxalsäure eine peinliche Aufmerksamkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch fortgesetzten Oxalsäurezusatz erfordert, wenn sich das Metall in brauchbarer Form abscheiden soll. Hierdurch wird natürlich der Vorteil der Elektrolyse gegenüber anderen Methoden illusorisch. Bei der Auswahl der Methoden giebt ferner die Beschaffenheit des zu erzielenden Niederschlages auch einen Ausschlag. Ist derselbe nicht metallisch, blank, glänzend, sondern zeigt er ein mattes, schwammiges Aussehen, so ist die betreffende Methode schon mit Mißtrauen zu betrachten. Solche Niederschläge oxydieren sich rasch beim Trocknen, oder es lösen sich einzelne Teilchen beim Auswaschen ab und gehen verloren; in beiden Fällen wird die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt. Eine brauchbare Methode muß auch gestatten, daß die Stromverhältnisse in gewissen Grenzen schwanken können, ohne daß dadurch die Güte des Niederschlages beeinflusst wird. Außerdem kommt noch die Menge des abscheidbaren Metalles in Betracht, welches sich festhaftend niederschlagen läßt; bei einigen Metallen ist nämlich die Menge desselben so gering, daß geringe Versuchsfehler bei der Umrechnung in Prozente schon bemerkbar ins Gewicht fallen würden.

Was nun die Genauigkeit der elektrolytischen Methoden betrifft, so ist zahlenmäßig festgestellt, daß eine ganze Reihe derselben, in richtiger Weise behandelt, ohne Schwierigkeit wenigstens ebenso scharfe Resultate geben, wie die besten andern analytischen Methoden.

Der elektrische Strom scheidet aber nicht immer nur einzelne Metalle ab, sondern je nach den Umständen fallen auch gleichzeitig mehrere. Man hat nun versucht, durch Variation der Bedingungen Trennungen zu erzielen. Auch auf diese muß man einen kurzen Blick werfen, um zu erfahren, ob und wann sich elektrolytische Trennungen in der Praxis verwenden lassen. Die Methoden lassen sich nach der Art der Trennung in drei Gruppen teilen.

Die Trennung kann erfolgen

1. dadurch, daß das eine der Metalle als Superoxyd an der Anode abgeschieden wird, während die andern nach der Kathode gehen, z. B. Blei von Kupfer (Mansfeldsche Ober-Berg- und Hütten-Direktion¹¹, W. C. May¹², O. Luckow¹³, A. Classen¹⁴),
2. dadurch, daß durch Zusatz starker Mineralsäuren die Ausscheidung von Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Thallium, Mangan verhindert wird, wodurch sich diese von den anderen „edleren“ trennen lassen; oder dadurch, daß durch Überführung des einen Metalles in eine höhere Oxydationsstufe (Antimon von Arsen als Arsensäure aus Natriumsulfid, Classen und Ludwig¹⁵), oder durch Zusatz von Kalilauge das Metall in eine komplexe Verbindung verwandelt wird, in welcher dasselbe dann im Anion erscheint

11) Z. f. anal. Chem. 1872. 11. 1.

12) J. of science 1873. Sec. 3. 6. 255.

13) Z. f. anal. Chem. 1880. 19. 1.

14) Ber. 1888. 21. 369 und 1894. 27. 163.

15) Ber. 1886. 19. 324.

(z. B. Eisen und Kobalt von Zink, Vortmann¹⁶). In allen diesen Fällen wird der Zersetzungspunkt der Verbindung derart erhöht, daß unter den üblichen Stromverhältnissen eine Fällung nicht mehr eintreten kann. Im Prinzip deckt sich diese Art der Trennung mit

3. der Trennung durch Spannung, deren Ausführbarkeit durch Freudenberg¹⁷ für eine große Anzahl von Metallen bewiesen worden ist. Ausgehend von der Erkenntnis, daß sich das Metall mit dem kleinsten Zersetzungspotential zuerst ausscheidet, läßt sich durch Innehaltung einer gewissen Spannung immer ein Metall vor dem anderen ausscheiden (s. auch Luther, Ztschr. f. Elektrochemie 1894, 565).

Für die Praxis eignen sich nur die Trennungen der ersten Art und einige der zweiten, die anderen nehmen infolge der einzuhaltenden meist geringen Spannung und mithin auch geringen Stromstärke eine zu lange Zeit zur vollständigen Ausscheidung in Anspruch. An der Hand der Erfahrung hat sich nun herausgestellt, daß es im allgemeinen rationeller ist, abgesehen von den wenigen, später einzeln anzuführenden elektrolytischen Trennungen, eine Scheidung auf chemischem Wege vorzunehmen und die Elektrolyse nur mit reinen oder fast reinen Lösungen vorzunehmen. Die Bestandteile einer Legierung lassen sich zwar als Übungsaufgabe schließlichs alle durch Elektrolyse bestimmen, damit kann aber der Praktiker nicht rechnen. Daß trotzdem die Elektrolyse auch für die Praxis noch manche Vorteile bietet, ist durch eine Reihe von Veröffentlichungen aus der Praxis erwiesen.

Welches sind nun die Stoffe und welches die Methoden, bei deren Anwendung die Elektrolyse andern ana-

16) Z. f. Elektrochem. 1894. 141.

17) Z. f. phys. Chem. 1893. XII. 197.

lytischen Methoden gegenüber einen wirklichen Vorteil bietet?

Vor der Besprechung der einzelnen Methoden muß man sich vergegenwärtigen, daß an beiden Elektroden Stoffe abgeschieden werden. Es entsteht nun die Frage: Was wird an den einzelnen Elektroden abgeschieden und was läßt sich analytisch davon verwerten? An der Kathode scheidet sich Wasserstoff und Metalle ab; davon kommen nur die Metalle, aber nicht der Wasserstoff für analytische Zwecke in Betracht. An der Anode werden Sauerstoff, die Halogene, Schwefel, Kohlensäure und andere Stoffe frei, von denen nur die ersteren beiden für die Analyse verwendbar sind, und zwar der Sauerstoff auch nicht als solcher, sondern in der Form seiner Oxydationsprodukte, der Superoxyde. Während nun die Verwendung der Superoxyde bereits aus den dreißiger Jahren stammt, ist der Versuch, die an die Anode tretenden Halogene analytisch verwertbar zu machen, noch ziemlich neu.

G. Vortmann¹⁸ hat gezeigt, daß sich die Halogene quantitativ bestimmen lassen, wenn man die Abscheidung derselben an einer Silberanode (Silberblech oder silberplattierte Elektrode) vor sich gehen läßt, d. h. also an einer Anode, mit der die Halogene eine chemische Verbindung eingehen können. Er nimmt die Elektrolyse in weinsaurer Alkalilösung vor. Da sich an der Anode aber etwas Silber löst, was an der Kathode wieder abgeschieden wird, so ist es nötig, beide Elektroden zu wägen; die Zunahme entspricht der Menge des Halogens. (Schon vorher hatten L. P. Kinnicut¹⁹ und später Whitefield²⁰ indirekte Methoden zur Bestimmung der Halogene ver-

18) Monatsh. 15. 280. Elektroch. Ztschr. 1894. 137.

19) Amer. Chem. J. 4. 22. Z. f. anal. Ch. 22. 257.

20) Z. f. anal. Ch. 26. 736. Ber. 1887. Ref. 736.

öffentlich. Dieselben gehören aber nicht hierher, da beide die abgeschiedenen Halogene zwischen Platinelektroden in Schwefelsäure bez. Cyankalium elektrolysieren und aus dem gefundenen Silbergehalte die Halogene berechnen.) Ebenso wie Vortmann Chlor, Brom und Jod bestimmt, hat der Verfasser Fluor aus löslichen Fluorsalzen an einer Aluminiumelektrode abgeschieden. Versuche zur Ermittlung der besten Bedingungen sind noch im Gange. Giebt auch die elektrolytische Halogenbestimmung genaue Resultate, so wird diese Methode doch immer nur ein theoretisches Interesse behalten, da einerseits die abscheidbare Halogenmenge durch die Elektrodenoberfläche an eine bestimmte Grenze gebunden ist und andererseits auf elektrolytischem Wege eine Trennung der verschiedenen Halogene nicht möglich ist.

Anders verhält es sich mit der andern Gruppe der an der Anode abgeschiedenen Körper, den Superoxyden. Eine ganze Reihe von Metallen scheiden sich unter gewissen Bedingungen als Superoxyde ab: Silber, Wismut, Mangan, Blei, Thallium, Kobalt, Nickel, die meisten davon aber nur unter gleichzeitiger Abscheidung von Metall an der Kathode. Analytisch brauchbar sind aber nur Methoden, welche gestatten, die Ausfällung so zu leiten, daß nur Metall oder nur Superoxyd das Endprodukt der Elektrolyse ist. Die Metalle, bei denen eine vollständige Ausfällung als Superoxyd möglich ist, sind Mangan und Blei.

Mangan. Zur Ausscheidung dieses Metalles sind verschiedene Vorschläge gemacht. Aus Neutralsalzlösungen (C. Luckow²¹), aus Lösungen mit etwas Schwefelsäure (Rüdorff²², A. Riche²³), Salpetersäure (C. Luckow²⁴, Classen

21) Z. f. anal. Ch. 19. 1.

22) Z. f. angew. Ch. 1892. 3. 197.

23) Compt. rend. 85. 226.

24) Z. f. anal. Ch. 8. 24.

und v. Reis²⁵, A. Riche²⁶, Schucht²⁷), Essigsäure (Classen²⁸), aus Kaliumoxalat- (Classen und v. Reis²⁹) und Pyrophosphatlösung (A. Brand³⁰) scheidet sich Mangan nur als Superoxyd ab, aus der Lösung des ameisensauren Salzes (Warwick³¹) als Metall und Superoxyd, aus Rhodankalium (Th. Moore³², Smith und Frankel³³) als Metall. Die letzten beiden Vorschläge kommen analytisch überhaupt nicht in Betracht, da Manganmetall Wasser zersetzt, ein Auswaschen und Wägen ohne Verluste also nicht möglich ist. Die Superoxydausscheidung geht am besten in saurer Lösung vor sich, doch darf bei Salpetersäure der Gehalt an freier Säure 3 Proz. nicht übersteigen (Schucht l. c.), andernfalls entsteht, wie man sich leicht überzeugt, Übermangansäure, aber keine Spur einer Abscheidung. Classen verwirft in seiner letzten Abhandlung³⁴ alle diese Methoden und empfiehlt wieder einen Zusatz von freier Essigsäure; ein Vorschlag, den Antoine Becquerel bereits 1830 gemacht hat. Aber auch nach dieser Methode ist die Menge des Superoxydes, welches sich selbst an matten Elektroden festhaftend niederschlagen läßt, nur gering, und wird 0,15 g *Mn* nicht übersteigen. Das bei 60° getrocknete Mangansuperoxyd hat nach Rüdorff die Formel $MnO_2 + H_2O$, was Classen (l. c.) bestreitet. Max Gröger³⁵ hat nun neuerdings durch jodometrische Messungen gefunden, daß der entstehende Niederschlag stets weniger

25) Ber. 14. 1626.

26) Compt. rend. 85. 226. Z. f. anal. Ch. 17. 206.

27) Z. f. anal. Ch. 22. 492.

28) Ber. 27. 2075. Z. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894. 280—291.

29) Ber. 14. 1630.

30) Z. f. anal. Ch. 28. 581.

31) Z. f. anorg. Ch. 1. 285.

32) Chem. News 1886. 53. 209.

33) Chem. Ztg. Rep. 1889. 13. 257.

34) Ber. 27. 2075. Z. f. Elektroch. u. Elektrot. 1894. 280—291.

35) Z. f. angew. Ch. 1895. 253.

Sauerstoff enthält, als der Formel MnO_2 entspricht, daß die Zusammensetzung des Niederschlages der Rüdorffschen Formel aber sehr nahe kommt. Classen führt den Niederschlag durch Glühen in Mn_3O_4 über, was dann in allen Fällen richtige Resultate giebt. Da die Menge des festhaftenden Niederschlages so gering ist, und da auch die Trennung des Mangans auf elektrolytischem Wege noch viel zu wünschen übrig läßt, so wird hieraus ersichtlich, daß die elektrolytische Bestimmung des Mangans vor den gebräuchlichen maß- und gewichtsanalytischen Methoden durchaus keinen Vorzug hat.

Blei fällt aus Neutralsalzlösungen als Metall mit Superoxyd. Es wird als metallischer Niederschlag ohne Superoxyd erhalten aus neutralem Bleiacetat (C. Luckow³⁶, Kiliani³⁷), aus Lösungen mit freier Essigsäure (Vortmann³⁸), aus gesättigter Natriumchloridlösung (Kiliani³⁷, Becquerel³⁹), aus Lösungen mit überschüssigem Natriumhydroxyd (Weil⁴⁰, Kiliani³⁷, Schiff⁴¹, Schucht⁴², Parrodi & Mascazzini⁴³) mit und ohne Zusatz von weinsauren und essigsäuren Alkalien, aus Ammonoxalat (Classen und v. Reis⁴⁴), Pyrophosphorsäure (Brand⁴⁵) und aus Lösungen, welche leicht oxydierbare Körper enthalten. Aus einigen dieser Lösungen scheidet sich das Blei als Schwamm oder in blattförmigen Gebilden ab, welche bald zwischen Anode und Kathode Kurzschluß herbeiführen. Abgesehen hiervon ist aber auch der Niederschlag von metallischem Blei in dichter

36) Z. f. anal. Ch. 19. 1.

37) Berg- u. Hütten-Ztg. 1833. 253.

38) Berichte 24. 2758.

39) Compt. rend. 1854, Nr. 26. Dingl. Pol. J. 1854. 213.

40) 1864 (Tommasi).

41) Ber. 10. 1098.

42) Z. f. anal. Ch. 1883. 22. 487.

43) Gazz. chim. It. 8. Z. f. anal. Ch. 16. 469.

44) Ber. 14. 1627.

45) Z. f. anal. Ch. 28. 581.

Form nicht zur Analyse geeignet, weil sich derselbe schon beim Auswaschen oxydiert, so daß die Bestimmungen ungenau, d. h. zu hoch ausfallen. Im Gegensatz hierzu ist die Bestimmung des Bleies als Superoxyd in Bezug auf Genauigkeit sowohl, wie auch auf Einfachheit, eine der elegantesten elektrolytischen Methoden. Schon 1865 zeigte C. Luckow⁴⁶, daß Blei aus einer Lösung mit freier Salpetersäure sich vollständig abscheide; später ermittelte er, daß mindestens 10 Proz. freie Salpetersäure vorhanden sein müßten³⁶, wenn alles Blei sich als Superoxyd abscheiden sollte, was Schucht⁴² bestätigt. Diese Methode hat sich auch seit längerer Zeit schon in der Praxis eingebürgert, wie das die Anzahl der Bleianalysen beweist, die 1892 im Stolberger Hüttenlaboratorium ausgeführt wurden (Nissenson & Rüst⁴⁷). Der Niederschlag von Bleisuperoxyd wird bei Anwendung einer matten Elektrode gleichmäßig schön und haftet fest, ob die Elektrolyse kalt oder warm vorgenommen wird; man darf jedoch mit der Temperatur nicht über 60—70° C. gehen, weil dann, namentlich bei größeren Mengen, ein Abblättern der Schicht leicht eintreten kann. Die Stromstärke für 100 qcm hält man am besten auf 1—2 Amp. (bei gewöhnlicher Temperatur), die Spannung beträgt 2,3—2,7 Volt. Der Niederschlag von kleinen Mengen Blei haftet immer fest; Verfasser hat aus einer konzentrierten Lösung mit circa 20 Proz. Salpetersäure in einer Stunde mit 1 Amp. pro 100 qcm bei 2,3 Volt bei gewöhnlicher Temperatur 4 g Bleisuperoxyd festhaftend niedergeschlagen. Zur Ausscheidung aus verdünnteren Lösungen braucht man für dieselbe Bleimenge eine längere Zeit als aus konzentrierteren. Immerhin genügt aber in den meisten Fällen die Zeit von einer Stunde, um bei obigen Stromverhältnissen alles

46) Dingl. Pol. J. 1865. 177 u. 178.

47) Z. f. anal. Chem. 32. 424. 1893.

Blei aus einer Einwage von 1—2 g Substanz niederzuschlagen. Als Beispiel für die angewandte elektrolytische Bleibestimmung kann die Analyse von Bleiglanz dienen (Medicus⁴⁸, Nissenson und der Verfasser⁴⁹). Die elektrolytische Bleibestimmung bietet aber vor allem den Vorteil, daß sich gleichzeitig mit der Ausscheidung des Superoxydes eine Trennung von den meisten andern Metallen erzielen läßt. Man löst die Substanz in Salpetersäure, filtriert nach dem Verdünnen und elektrolysiert; bei der angegebenen Säuremenge scheidet sich Blei nur als Superoxyd ab, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Kadmium, Aluminium bleiben in Lösung, an der Kathode können sich Kupfer, Antimon, Gold, Quecksilber finden. Daß sich auf diese Weise Blei vom Kupfer trennen ließ, zeigte 1873 W. C. May⁵⁰, später sind C. Luckow⁵¹, A. Classen⁵², H. Nissenson⁵³ wieder hierauf zurückgekommen und haben die Genauigkeit des Verfahrens festgestellt. Aus einer salpetersauren Lösung scheiden sich nun aber auch Silber und Wismut aus und zwar je nach den Bedingungen meist an beiden Elektroden. Beim Vorhandensein beider Metalle wird also das Bleisuperoxyd wahrscheinlich wismut- oder silberhaltig sein. Smith und Saltar⁵⁴ haben nun thatsächlich gezeigt, daß Wismut immer mitfällt und daß eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich ist. Silber scheidet sich zwar unter gewissen Bedingungen ebenfalls teilweise als Superoxyd ab, diese Unannehmlichkeit läßt sich aber vermeiden, wenn

48) Berichte 1892. 2490.

49) Chem. Ztg. 1895. 1143.

50) Am. J. of science Ser. III. 6. 255.

51) Z. f. anal. Ch. 19. 1.

52) Ber. 21. 369 u. 27. 163.

53) Z. f. angew. Ch. 1893. 646.

54) J. of anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 128. Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 415.

man nach Smith und B. Moyer⁵⁵ ein bestimmtes Säureverhältnis (15 ccm HNO_3 : 180 ccm H_2O) einhält und schwache Ströme verwendet. Luckow⁵⁶ hat die Erfahrung gemacht, daß bei einem Gehalte an Salpetersäure von mindestens 15 Proz. und bei Zusatz einiger Tropfen Oxalsäurelösung keine Spur Silber in das Bleisuperoxyd geht. Man könnte ferner befürchten, daß beim Vorhandensein von Mangan sich dieses mit dem Blei zusammen als Superoxyd abscheiden würde; diese Annahme ist unbegründet, da bei dem hohen Salpetersäuregehalte, wie ihn das Blei zur Ausscheidung fordert, Mangan, wie schon erwähnt, überhaupt nicht mehr ausfällt.

Zu bemerken ist noch, daß das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wasserhaltig ist, und daß nach Classen⁵⁷ ein Trocknen bei 130° nicht genügt, sondern 180—190° erforderlich sind.

Die elektrolytische Bleibestimmung ist also vor der gewichtsanalytischen immer im Vorteil, namentlich wenn es sich nur um die Bestimmung des Bleies allein handelt (so lange nicht Wismut vorhanden ist, was aber bei vielen Erzen und Legierungen ausgeschlossen ist), z. B. im Bleiglanz^{48 49}, Blei- und Kupferstein⁵³, Messing und anderen.

Von den an der Kathode abscheidbaren Metallen kommen für analytische Zwecke meist nur Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Kadmium, Silber, Gold, Quecksilber, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn in Betracht.

Eisen gehört zu der Gruppe der Metalle, welche aus einigermassen sauren Lösungen überhaupt nicht mehr abgeschieden werden. Lösungen mit freiem Alkalihydroxyd oder Ammoniak sind nicht verwendbar wegen der Hydroxydausscheidung, Neutralsalzlösungen ergeben keine

55) J. of anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252. Ztschr. f. anorg. Ch. 4. 267.

56) Z. f. angew. Chem. 1890. 345.

57) Berichte 27. 164. 1894.

vollständige Fällung, man ist bei Eisen also auf die Verwendung von Lösungen mit komplexen Salzen angewiesen. In Vorschlag gebracht sind Doppelsalze von oxalsaurem Ammon (Classen und v. Reis⁵⁸), phosphorsaurem Natron (Th. Moore⁵⁹), pyrophosphorsaures Salz (Brand⁶⁰), alkalische Tartratlösung (G. Vortmann⁶¹), ammoniakalische Tartratlösung (Smith und Muhr⁶²), neutrale und saure, citronen- und weinsaure Lösungen (Smith⁶³) und das Fluornatriumdoppelsalz (C. Luckow⁶⁴). Von diesen Vorschlägen sind als unbrauchbar auszuschneiden alle Lösungen mit Wein- und Citronensäure, weil aus diesen der Eisenniederschlag stets kohlenstoffhaltig fällt, wodurch die Resultate bedeutend zu hoch ausfallen. Die andern Methoden sind aber auch nicht recht verwendbar, einesteils wegen ihrer Zeitdauer, andererseits wegen ihrer Empfindlichkeit gegen vorhandene Nitrate und Chloride. Eine der besten ist die Fällung aus oxalsaurem Ammondoppelsalz, wofür Classen⁶⁵ folgende Stromverhältnisse angibt: 1—1,5 Amp. für 100 qcm bei 3,5—4,5 Volt und gewöhnlicher Temperatur. Um 0,15 g Eisen niederzuschlagen, sind $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ Stunden nötig. Für die Praxis kommt aber die elektrolytische Methode nicht in Betracht, da sie niemals die so einfache Eisentitration ersetzen kann; selbst die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens ist wohl bei reinen Lösungen, besonders aber bei der Trennung aus Gemischen an Einfachheit und Schnelligkeit der elektrolytischen überlegen.

58) Berichte 14. 1622—30.

59) Chem. News 1886. 53. 209.

60) Z. f. anal. Ch. 28. 584.

61) Monatsh. 14. 536. Ber. Ref. 1893. 945.

62) J. of anal. u. appl. Ch. 1891. 5. 488. Chem. Ztg. Rep. 1891. 272.

63) Amer. chem. J. 10. 330. Z. f. anal. Ch. 28. 342.

64) Z. f. anal. Chem. 19. 1.

65) Z. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894. 280—91. Ber. 27. 2072.

Die kohlenstofffreie Eisenfällung auf elektrolytischem Wege läßt sich aber vielleicht passend zur Titerstellung von Permanganat verwenden.

Kadmium fällt aus Neutralsalzlösungen (C. Luckow⁶⁶, Smith⁶⁷) auch mit Zusatz von essigsurem Natrium (Smith⁶⁸) und Ammoniak (Luckow⁶⁶). (Clarke⁶⁹ erzielte in ammoniakalischen Lösungen nur schwammige Abscheidungen.) Ebenso eignen sich Lösungen mit etwas freier Säure: Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure (C. Luckow⁶⁶, Smith⁶⁸), Ameisensäure (Warwick⁷⁰), mit Cyankalium (Beilstein und Jawein⁷¹, Smith und Wallace⁷²), mit weinsaurem Alkali (Smith und Muhr⁷³), mit oxalsaurem Ammon (Classen und v. Reis⁷⁴), mit phosphorsaurem Natrium (Th. Moore⁷⁵) und pyrophosphorsaurem Ammon (A. Brand⁷⁶). — Die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung niedergeschlagen werden, fallen auch alle durch den Strom aus saurer Lösung, nur Kadmium macht eine Ausnahme. Es gehört elektrisch zu der Reihe der Metalle mit größerer Jonisierungstendenz als Wasserstoff, woraus folgt, daß Kadmium aus stark saurer Lösung elektrolytisch nie ausgefällt werden kann. Luckow hat als äußerste Grenze für das Vorhandensein von freier Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ —2 Proz. ermittelt⁶⁶. Aus den meisten der vorge-

66) Z. f. anal. Ch. 19. 1.

67) Berichte 11. 2048.

68) Amer. chem. J. II. 1880. 81.

69) Amer. J. of science u. art. 16. 200. Ztschr. f. anal. Ch. 18. 103.

70) Z. f. anorg. Ch. I. 235.

71) Berichte 12. 446. 1879.

72) Berichte 25. 779. 1892.

73) J. of anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 189. Chem. Ztg. Rep. 1893. 165.

74) Berichte 14. 1622. 1881.

75) Chem. News 53. 209. 1886.

76) Z. f. anal. Ch. 28. 581. 1889.

schlagenen Lösungen gelingt es nun gar nicht, oder nur äußerst schwierig, silberglänzende blanke Niederschläge zu erzielen, da das Metall eine große Neigung hat schwammig auszufallen. Bei den andern Lösungen aber, welche blanke Niederschläge liefern, ist die Menge desselben zu gering, um analytisch verwertbar zu sein. Die Menge wird bei 0,15 g Metall ihre Grenze erreicht haben. Bei Benutzung von Cyankaliumlösung finden sich die genannten Mängel nicht, dafür geht aber die Ausfällung zu langsam von statten (0,08—0,09 g in der Stunde). Die Trennung von andern Metallen ist auf elektrolytischem Wege in einer für die Praxis brauchbaren Weise nicht zu erreichen; man ist also auch fernerhin darauf angewiesen, Kadmium chemisch von andern Elementen zu trennen; das dabei erhaltene Schwefelkadmium bestimmt man dann aber einfacher gewichtsanalytisch als durch Elektrolyse.

Kobalt und Nickel sind in ihrem elektrischen Verhalten einander so ähnlich, daß sie zusammen behandelt werden können. Beide Metalle fallen aus der Lösung ihrer Neutralsalze nur unvollkommen (C. Luckow⁷⁷), was aber durch Zusatz von geringen Mengen Essigsäure (Luckow) oder andere Säuren vermieden werden kann (A. Riche⁷⁸). Größere Säuremengen verhindern die Abscheidung vollkommen. Gute Niederschläge erzielt man auch, wenn man die Neutralsalzlösung mit essigsäuren, weinsäuren, citronensäuren oder oxalsäuren Alkalien versetzt (Luckow⁷⁹, Wrightson⁸⁰, Ohl⁸¹, Schweder⁸², Smith &

77) Z. f. anal. Chem. 19. 1.

78) Z. f. anal. Chem. 21. 116.

79) Dingl. Polyt. J. 117. 235.

80) Z. f. anal. Chem. 15. 300.

81) Z. f. anal. Chem. 18. 523.

82) Z. f. anal. Chem. 16. 344.

Muhr⁸³, Classen und v. Reis⁷⁴), ebenso mit einem Überschufs von Cyankalium (Ruolz 1841, Ohl⁸⁴, Schweder⁸², F. Wrightson⁸⁰, Luckow⁷⁷). Auch bei diesen Metallen sind Lösungen mit Natriumphosphat (M. J. Chency & E. S. Richards⁸⁴, Th. Moore⁸⁵) und Natriumpyrophosphat (A. Brand l. c.) in Anwendung gebracht worden. Die einfachste und in der Praxis allein angewandte Methode besteht aber darin, Kobalt und Nickel, welche als schwefelsaure Salze vorhanden sind oder in solche übergeführt werden, mit Ammoniumsulfat und überschüssigem Ammoniak zu versetzen und zu elektrolysieren. Der Vorschlag und die erste praktische Verwendung dieser Methode stammt von W. Gibbs⁸⁶. Er fällte aus einer Kupfer-Nickel-Legierung (Münzmetall) aus schwefelsaurer Lösung das Kupfer durch den Strom und giebt an, daß sich auch das Nickel elektrolytisch abscheiden lasse, wenn man die vom Kupfer befreite schwefelsaure Lösung einfach mit Ammoniak übersättige. Schweder⁸² benutzte dieselbe Methode für Nickel zur Bestimmung desselben in Nickelstein, Münzen, nickelhaltigen Kiesen und Erzen. Er empfiehlt Zusatz von viel freiem Ammoniak, um die Abscheidung von Superoxyd zu verhindern. Das gleiche Verfahren benutzt W. Ohl⁸¹ für Nickelspeisen und beschreibt dasselbe in der Abhandlung: Die elektrolytische Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer und deren Vorteile in der analytischen Chemie. Fresenius & Bergmann⁸⁷ ermittelten die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung aus dieser Lösung und geben an, für 0,1—0,15 g Nickel als Sulfat 6—9 g Ammonsulfat, und 2,5—4 g Ammoniak im Minimum zu nehmen. Die Menge des

83) J. appl. Chem. 1891. 5. 488 u. 1893. 7. 189.

84) Z. f. anal. Chem. 17. 215.

85) Chem. News 1886. 52. 209.

86) Z. f. anal. Chem. 1864. 3. 334.

87) Z. f. anal. Chem. 19. 320.

Ammonsulfates braucht nicht genau eingehalten zu werden, wohl aber muß Ammoniak während der ganzen Elektrolyse im Überschufs sein; eine zu große Menge verlangsamt allerdings die Abscheidung. Für Kobalt gilt dasselbe. Die obige Nickelmenge ist aber im Verhältnis zu den Salzen zu niedrig gegriffen und kann, wie sich der Verfasser überzeugt hat, ohne Schaden das zehnfache betragen. Als Beleg können auch die Angaben von Cl. Winkler⁸⁸ dienen, der diese Methode zur Reindarstellung von Kobalt und Nickel für die Atomgewichtsbestimmung benutzte.

Die besten Stromverhältnisse sind für 100 qcm 0,5—1,5 Amp. bei 2,8—3,3 Volt und Zimmertemperatur. In einer Stunde wurden von 0,5 g Nickel, als Sulfat, bei Gegenwart von 5 ccm Ammoniak und 5 g Ammonsulfat durch 1 Amp. und 3 Volt auf 100 qcm 0,4 g Nickel festhaftend niedergeschlagen. Zwei Stunden genügen also, um alles Nickel bei Einwage von 1 g Substanz auch aus hochhaltigen Erzen oder Legierungen auszufällen. Die Genauigkeit des Verfahrens haben Hampe⁸⁹ und Herpin⁹⁰ zahlenmäßig festgestellt.

Die Mansfeldsche Ober-Berg- und Hüttendirektion⁹¹ verwandte Nickelchlorid, Ammonchlorid und Ammoniak, fand aber, daß zuviel Ammonchlorid, wie auch salpetersaure Salze störten, was Wrightson⁹⁰ bestätigte. F. Oettel⁹² hat nun neuerdings die günstigsten Bedingungen für dieses Verfahren festgestellt, kommt aber auch zu dem Resultat, daß es vorteilhafter sei, schwefelsaure Salze zu benutzen und die Chloride in Sulfate überzuführen.

Der Vorteil der elektrolytischen Nickelbestimmung beruht darauf, daß bei Legierungen oder Erzen, die man

88) Z. f. anorg. Chem. 1894. B. 8.

89) Z. f. anal. Chem. 13. 186.

90) Z. f. anal. Chem. 15. 535.

91) Z. f. anal. Chem. 11. 1.

92) Diese Ztschr. 1894. 196.

in Säure gelöst hat, durch Elektrolyse oder Fällung mit Schwefelwasserstoff alle Metalle bis auf Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Aluminium ausgefällt werden. Beim Behandeln der in Sulfatlösung übergeführten Flüssigkeit mit Ammoniak fällt Eisen, Mangan, Thonerde, besonders bei wiederholter Fällung, in vollständiger Reinheit. Kleinere Mengen dieser Substanzen können unbeschadet in der Lösung bleiben. Langbein⁹³ hat nun gefunden, daß etwas Mangan mit in den Niederschlag von Nickel gehen kann, was sich aber vermeiden läßt dadurch, daß man Mangan und Eisen mit Ammoniak bei Abwesenheit von Chlorammonium fällt; also auch aus diesem Grunde ist die Überführung in schwefelsaures Salz zu empfehlen. Das einzige Metall, welches die direkte Abscheidung von Kobalt und Nickel nicht zuläßt, ist Zink. Dasselbe wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden (Ohl l. c.) oder bei kleinen Mengen in einer bei der Analyse von Weichblei (Nissenson und der Verfasser⁹⁴) angegebenen Weise von Kobalt und Nickel getrennt.

Was vom Nickel gesagt ist, gilt ebenso vom Kobalt. Sind beide vorhanden, so werden sie auch zusammen abgeschieden. Um beide auf elektrolytischem Wege zu trennen, benutzt G. Vortmann⁹⁵ eine Lösung mit weinsaurem Alkali, starken Überschufs von Ätznatron und etwas Jodkalium; bei Stromstärken bis zu 1 Amp. scheidet sich nur Kobalt allein aus, während Nickel in Lösung bleibt.

Die elektrolytische Nickelbestimmung ist also auch eine der Methoden, welche wirklich mit Vorteil in der Praxis zu verwenden sind; dieselbe verdient auch dort,

93) Z. f. anal. Chem. 26. 732.

94) Chem. Ztg. 1895. 1134.

95) Monatsh. 14. 536. Ber.-Ref. 1893. 945.

wo es sich nur um wenige Nickelanalysen handelt, vor der umständlichen und vielfach ungenauen gewichtsanalytischen Methode den Vorzug.

Zink gehört ebenfalls zu der Reihe der Metalle, welche durch den Strom aus stark sauren Lösungen nicht ausgeschieden werden. Aus Neutralsalzlösungen sind nur meist schwammige und unvollständige Niederschläge zu erhalten.

Zusatz von kleinen Mengen freier Säure beseitigt diesen Umstand, z. B. Essigsäure (Reinhard & Ihle⁹⁶), ebenso Zusatz von Natriumacetat (C. Luckow l. c., Parodi & Mascazzini⁹⁷, A. Riche⁹⁸, Millot⁹⁹, Reinhard & Ihle⁹⁶, Rüdorff¹⁰⁰). Classen & von Reis l. c. verwenden Ammonoxalat, wobei sich ebenfalls ein geringer Säurezusatz (Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure) bewährt hat, Jordis¹⁰¹ Ammonlactat, Th. Moore l. c. Ammonphosphat und A. Brand l. c. Pyrophosphat. Millot und Kiliiani¹⁰² versetzen die Zinksalzlösung mit überschüssiger Natronlauge, Vortmann⁹⁵ außerdem noch mit Alkalitartrat. Auch die Cyankaliumlösung (Beilstein & Jawein¹⁰³, Luckow l. c., Millot⁹⁹) liefert brauchbare Niederschläge. Das abgeschiedene Zink hat nun die Eigenschaft, sich nach dem Trocknen von der Platinkathode nur äußerst schwierig, oder wenigstens nicht zum Vorteil der letzteren entfernen zu lassen (wahrscheinlich entsteht eine Art Legierung), es bleiben beim Ablösen schwarze Ränder, die nach Vortmann^{103a}

96) J. f. prakt. Chem. 24. 195.

97) Gazz. chim. It. 1877. IV. V. 222. Ber. 10. 1098.

98) Compt. rend. 85. 226. Z. f. anal. Chem. 17. 218.

99) Bull. de la Soc. chim. 37. 339. 1882.

100) Z. f. angew. Chem. 1892. 179.

101) Z. f. Elektrot. u. Elektroch. 1895. Heft 7.

102) Patent 32864. 1884.

103) Ber. 12. 446.

103^a) Ber. 24. 2753.

von feinzerteiltem Platin herrühren. Es empfiehlt sich daher für alle Fälle die Elektrode für die Aufnahme des Zinks vorher mit Silber oder Kupfer zu überziehen. Die Ausscheidung des Zinks geht auch bei den besten Methoden relativ langsam von statten, für 0,15—0,2 g sind ca. 2 Stunden erforderlich, bei Stromdichten bis zu 1—1,5 Ampère. Zink hat ebenso wie Eisen, Kobalt, Nickel die Eigentümlichkeit, nur noch in gesteigertem Maße, daß sich die letzten Reste des Metalles nur sehr schwer und langsam aus der Lösung entfernen lassen; man muß also wenigstens gegen Ende der Elektrolyse mit Stromdichten von mindestens 1 Amp. arbeiten. Auf die Nichtbeachtung dieses Punktes sind wohl ein Teil der mit Zink erhaltenen Mißerfolge zurückzuführen. Die Möglichkeit der Trennung des Zinks von andern Metallen auf elektrolitischen Wege ist ziemlich beschränkt. Hieraus, sowie aus der bereits erwähnten langen Dauer zur Abscheidung größerer Mengen, ergibt sich der Schluss, daß sich die elektrolitische Zinkbestimmung für Laboratorien mit vielen Zinkanalysen nicht eignen kann, die Titration wird dort immer den Vorzug behalten, aber auch für den Fall, daß nur seltener eine Zinkbestimmung nötig wird, ist die Elektrolyse kein Vorteil (Nissenson^{103b}); die Trennung von den anderen Metallen muß auf chemischem Wege geschehen, das auf diese Weise isolierte Zink ist dann rascher gewichtsanalytisch als elektrolitisch bestimmt. Hierzu kommt noch, daß das Verkupfern der Elektrode einige Zeit in Anspruch nimmt und daß ferner der Überzug große Neigung hat an den über die Flüssigkeit hervorstehenden Rändern sich zu oxydieren oder zu lösen, wodurch die Genauigkeit des Verfahrens nicht erhöht wird.

Gold läßt sich leicht aus neutraler Goldchloridlösung abscheiden, ebenso aus Lösungen des Goldchloriddoppel-

103^b) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1895. 183.

salzes mit Chlornatrium oder Chlorammonium (C. Luckow¹⁰⁴, Brugnatelli¹⁰⁵). Bereits 1840 empfahlen Elkington, Ruolz, de la Rive die Ausfällung aus Cyankaliumlösung (später C. Luckow l. c., Smith & Muhr¹⁰⁶). Auch aus Natriumsulfid (nicht aber aus Ammonsulfidlösung) (Smith & Wallace¹⁰⁷), aus sauren phosphorsauren Lösungen (Smith¹⁰⁸) und aus Natriumpyrophosphatdoppelsalz (Persoz¹⁰⁹) gelingt die Abscheidung. Eine praktische Bedeutung für analytische Zwecke wird die elektrolytische Goldfällung nicht gewinnen, denn einerseits neigt das Gold dazu, leicht pulvrig auszufallen, andererseits sind die auszuscheidenden Mengen meist so gering, daß das Gewicht der Elektrode eine die Versuchsfehlergrenze übersteigende Ungenauigkeit in das Resultat bringen würde. Um das Gold von der Platinelektrode entfernen zu können, ist ein vorheriges Versilbern derselben notwendig. Auch muß der elektrolytischen Fällung eine chemische Scheidung von Silber, Kupfer, Wismut (Bock¹¹⁰) vorausgehen. Die trockne Methode, durch Verbleien, Abtreiben des Werkbleies und Quartation wird also immer schneller und sicherer zum Ziele führen.

Wismut scheidet sich je nach der Natur der Lösung entweder nur als Metall oder als Metall und Superoxyd ab. Letzteres geschieht aus Lösungen mit Neutralsalzen (C. Luckow¹¹¹, Schucht¹¹²) und mit freier Salpetersäure (Luckow l. c.). Nur bei Strömen von 0,01—0,05 Amp.

104) Z. f. anal. Chem. 19. 14.

105) Phil. Magazin 21. 187.

106) Ber. 1891. 2175.

107) Proceed. Chem. Soc. Frankl. Inst. 3. 20. Ber. 1892. 779.

108) Amer. Chem. J. 1891. 13. 206. Chem. Ztg. Rep. 1891. 95.

109) Ann. Chem. Pharm. 1847. 65. 164.

110) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895. 16. 137.

111) Dingl. Pol. J. 177. 178.

112) Z. f. anal. Chem. 22. 487.

erhielt Wieland¹¹³ aus salpetersaurer Lösung feste Niederschläge und zwar nur an der Kathode. Smith & Saltar¹¹⁴ fanden, daß sich regulinisches Wismut nur dann allein abscheidet, wenn nur soviel Salpetersäure vorhanden ist, um das basische Salz zu lösen, bei größeren Säuremengen scheidet sich auch Superoxyd ab. Ohne Superoxyd wird Wismut erhalten aus Lösungen mit Schwefelsäure (Thomas & Smith¹¹⁵, Smith & Knerr¹¹⁶), aus oxalsaurer Lösung (Classen & von Reis l. c., Classen & Eliasberg¹¹⁷, Wieland¹¹⁸, Vortmann¹¹⁸), aus neutralen, alkalischen oder ammoniakalischen Tartrat- und Citratlösungen (Thomas & Smith¹¹⁵, S. Schmucker¹¹⁹, Classen & v. Reis l. c., Smith & Frankel¹²⁰). Alle diese Ausfällungen haben aber den einen Fehler, daß sich das Metall stets schwarz und pulvrig abscheidet, während es nur ausnahmsweise einmal gelingt, ganz minimale Mengen silberweiß zu erhalten. An diesem Übelstande allein würde die Brauchbarkeit der Methode scheitern; hierzu kommt noch die Schwierigkeit bezw. Unmöglichkeit, das Wismut von manchen anderen Metallen zu trennen. Für die Praxis ist also die elektrolytische Wismutbestimmung nicht verwendbar.

Arsen. Die Ausscheidung aus neutraler oder mit Ammonoxalat versetzter Lösung ist nur unvollständig, aus saurer Lösung findet eine solche überhaupt nicht statt (Classen & v. Reis l. c.).

Silber verhält sich ähnlich wie Wismut; die Abscheidung erfolgt aus manchen Lösungen an beiden Polen,

113) Berichte 17. 1612.

114) Z. f. anorg. Chem. 1893. 3. 416.

115) Amer. Chem. J. V. 1883. Z. f. anal. Chem. 23. 413.

116) Amer. Chem. J. II. 1880.

117) Ber. 19. 326.

118) Ber. 24. 2750.

119) Z. f. anorg. Chem. 5. 199.

120) Amer. Chem. J. 12. 428. Ber.-Ref. 1890. 601.

z. B. aus solchen mit freier Salpetersäure, auch aus neutraler und ammoniakalischer Lösung (Luckow l. c., Schucht¹²¹). Verwendet man aber bei den salpetersauren Lösungen große Verdünnung und sehr schwache Ströme, so unterbleibt die Superoxydbildung (Schucht l. c., Fresenius & Bergmann¹²⁰). Krutwig¹²² nimmt die Abscheidung aus ammoniakalischer Ammonsulfatlösung, A. Brand l. c. aus ammoniakalischem Pyrophosphat und Smith¹²³ aus ammoniakalischer Phosphatlösung vor. Alle diese Lösungen ergeben bei der Elektrolyse, wenn die Ströme nicht äußerst schwach sind, eine schwammige Abscheidung. Als oberste Grenze der Stromstärke fanden Fresenius & Bergmann für salpetersaure Lösungen 0,1—0,2 Ampère. Aus unlöslichen Silbersalzen, die man in eine Lösung von Essigsäure oder Schwefelsäure (Luckow l. c.) bringt, läßt sich das Silber ebenfalls durch Elektrolyse gewinnen. Einen immer gleichmäßigen schönen Niederschlag erzielt man aus der Lösung eines beliebigen Silbersalzes in überschüssigem Cyankalium (De la Rive 1840, C. Luckow l. c.), derselbe ist matt silberweiß. Die hierzu anzuwendenden Stromverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur sind pro 100 cem 0,2—0,5 Amp. bei 3,5—4,5 Volt Spannung. Mit 0,5 Amp. lassen sich in 2—3 Stunden 0,5—0,6 g Silber niederschlagen, das ist eine Menge, welche die Anwendbarkeit in der Praxis noch nicht ausschließen würde. Da man aber fast nie reine Silberlösungen zu untersuchen hat und da Kupfer, Gold, Quecksilber, Kadmium und andere Metalle unter denselben Bedingungen ausfallen, eine Trennung aber nur dadurch möglich wird, daß man mit der Spannung nicht über 1,7—1,8 Volt hinausgeht (Freudenberg¹²⁴), d. h. also ganz geringe Stromdichten

121) Z. f. anal. Chem. 19. 316.

122) Ber. 15. 1267.

123) Amer. Chem. J. 12. 329. Ber. 1890. 601.

124) Z. f. phys. Chem. 1893. XII. 110.

verwendet (L. Frankel¹²⁵, Smith¹²⁶, Smith & Spencer¹²⁷), so sinkt hierdurch die in der Zeiteinheit abzuschheidende Silbermenge derartig, daß sie für die praktische Verwendung nicht mehr ausreicht. Die üblichen Bestimmungen auf trockenem oder nassem Wege werden daher schneller Resultate ergeben.

Quecksilber. Eine vollständige Ausscheidung läßt sich erhalten aus neutralen Oxyd- und Oxydulsalzlösungen (C. Luckow l. c., Smith & Knerr¹²⁸), ebenso aus Lösungen mit wenig freier Schwefelsäure (F. W. Clarke¹²⁹, Rüdorff¹³⁰), oder Salpetersäure (Classen & Ludwig¹³¹, Smith & Moyer¹³²), auch Salzsäure oder Chlornatrium (Classen¹³³, de la Escosura¹³⁴). Verwendbar sind ferner Lösungen mit Schwefelnatrium (L. de Escosura 1885, Smith¹³⁵, Vortmann¹³⁶) und Cyankalium (Smith & Frankel¹³⁷, Smith & Cauley¹³⁸, Smith & Wallace¹³⁹). Auch für Quecksilber sind Lösungen mit Zusatz von pyrophosphorsaurem Natrium (A. Brand l. c.), weinsaurem (S. C. Schmucker¹⁴⁰) und oxalsaurem Ammon (Vortmann¹⁴¹) in Vorschlag gebracht worden. Die Aus-

125) Amer. Chem. J. 11. 264. 352.

126) J. of anal. Chem. 3. 254. 385.

127) Elektrochem. Ztschr. 1894. 542.

128) Amer. Chem. J. 8. 206. Ber.-Ref. 19. 708.

129) Amer. J. of sc. & art 16. 200. Ber. 11. 1140.

130) Z. f. angew. Chem. 1894. 388.

131) Ber. 19. 324.

132) J. anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252.

133) Elektrolyse.

134) Revista minera. Madrid 1886.

135) J. anal. u. appl. Chem. 1891. 5. 202.

136) Chem. Ztg. 1891. 399. Ber. 24. 2752.

137) J. Franklin 127. 469. Ber.-Ref. 1889. 602.

138) J. anal. und appl. Chem. 1891. 5. 489. Ber. 24. 2936.

Amer. J. chem. 12. 428. Ber.-Ref. 1890. 601.

139) J. anal. Chem. 6. Ber. 1892. 779.

140) Z. f. anorg. Chem. 5. 206.

141) Ber. 24. 2750.

scheidung des Metalles erfolgt meist in Form kleiner Tröpfchen; dieselben haften im allgemeinen fest an der Schalenwand; aus einigen Lösungen aber, und immer bei großen Mengen, läuft das Metall zu großen Tropfen oder Kugeln zusammen. Hierdurch wird das Auswaschen erschwert und der Ausscheidung wird praktisch eine Grenze gesetzt, die ungefähr bei 2 g Metall liegt. Trennungen des Quecksilbers von andern Metallen sind zwar möglich (in salpetersaurer und Cyankalilösung) (Freudenberg¹⁴²), aber nur unter denselben Bedingungen wie die des Silbers; sie leiden daher auch an denselben Mängeln. Zur Bestimmung von Quecksilber in Erzen mit andern Metallen wird man sich daher vorteilhafter des trocknen Rose'schen Verfahrens bedienen, dagegen ist bei Ermittlung des Quecksilbergehaltes in reinen Quecksilbererzen die Elektrolyse in Chlornatrium- oder Schwefelnatriumlösung sehr wohl verwendbar. Letztere Methode wurde für Zinnober in Almaden (Spanien) praktisch benutzt.

Kupfer ist dasjenige Metall, zu dessen Bestimmung in Legierungen die Elektrolyse zuerst verwandt wurde. W. Gibbs¹⁴³ schied 1864 das Kupfer aus einer Nickel-Kupfer-Münzlegierung aus schwefelsaurer Lösung ab. Gleichzeitig beschäftigte sich C. Luckow¹⁴⁴ damit, den Kupfergehalt in dem Metall für Feuerbüchsen der Lokomotiven auf demselben Wege zu ermitteln. Er fand dabei, daß der Gehalt an freier Säure 8—10 Proz. nicht überschreiten darf, was später W. Hampe¹⁴⁵ bestätigt, welcher das Verhältnis von Säure zur Lösung 1:12 empfiehlt. 1867 empfahl C. Luckow¹⁴⁶ der Mansfeldschen Oberberg- und Hüttendirektion die Elektrolyse aus sal-

142) Z. f. phys. Chem. 1893. XII. 110.

143) Z. f. anal. Chem. 3. 334.

144) Dingl. Pol. J. 1865. 177.

145) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 21. 220.

146) Z. f. anal. Chem. 8. 1.

petersaurer Lösung zur Bestimmung des Kupfers in den Mansfelder Schieferen. Beide Methoden, namentlich aber die letztere, sind auch noch heute die in der Praxis allein verwandten elektrolytischen Kupferbestimmungen. Aus salzsaurer Lösung läßt sich Kupfer ebenfalls abscheiden, als blanker Überzug aber nur nach Zusatz von Ammonchlorid, Natriumchlorid oder essigsauerm Natron (C. Luckow¹⁴⁷, Rüdorff¹⁴⁸). Ammoniakalische Lösungen geben nur bei ganz schwachen Strömen blanke Niederschläge (Luckow¹⁴⁷, P. Drosbach¹⁴⁹), andernfalls erfolgt eine schwammige Abscheidung, was aber durch reichlichen Zusatz von salpetersaurem Ammon verhindert werden kann (Rüdorff¹⁵⁰). F. Oettel¹⁵¹ hat die Verhältnisse in ammoniakalischer Kupferlösung genauer studiert. Aufser diesen Lösungen sind noch empfohlen solche mit überschüssigem Cyankalium (Ruolz 1840, Luckow¹⁴⁷, Th. Moore¹⁵²), mit phosphorsauren (Smith¹⁵³) und pyrophosphorsauren Alkalien (Brand l. c.), ferner neutrale und saure Ammonoxalat- (Classen & v. Reis l. c., Classen & Bongartz¹⁵⁴), neutrale und saure Ameisensäure (Warwick¹⁵⁵) und alkalische und ammoniakalische Tartratlösungen (S. C. Schmucker¹⁵⁶, Smith & Muhr¹⁵⁷).

Für die Praxis sind jedoch nur die zuerst angeführten Methoden: Elektrolyse aus schwefelsaurer oder

147) Z. f. anal. Chem. 19. 1.

148) Ber. 1888. 3050.

149) Chem. Ztg. 16. 819.

150) Ber. 21. 3050.

151) Chem. Ztg. 1894. 879. Z. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894. 142.

152) Chem. News 1886. 53. 209.

153) Amer. Chem. J. 12. 329. Ber. 1890. 601.

154) Ber. 21. 2898.

155) Z. f. anorg. Chem. 1. 285.

156) J. anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252. J. f. anorg. Chem. V. 206.

157) J. anal. u. appl. Chem. 1891. 5. 488; 1893. 7. 189.

salpetersaurer Lösung von Bedeutung. Kupfer wird auf diese Weise von Eisen, Kobalt, Nickel, Kadmium, Zink, Mangan getrennt, welche sich aus so stark saurer Lösung nicht ausscheiden (Smith & Moyer¹⁵⁸, Classen¹⁵⁹). Große Eisenmengen wirken jedoch nachteilig, da das entstehende Eisenoxydsulfat das Kupfer wieder auflöst (Schweder¹⁶⁰). Blei, welches sich aus salpetersaurer Lösung als Superoxyd abscheidet, läßt sich so ebenfalls vollkommen vom Kupfer trennen (Luckow¹⁴⁷, May¹⁶¹, Classen¹⁶²). Mit dem Kupfer zusammen scheidet sich aber vorhandenes Silber, Wismut, Quecksilber, Arsen, Antimon und Zinn ab. Arsen, Antimon und Zinn fällt zwar erst, nachdem die Hauptmenge des Kupfers bereits aus der Lösung entfernt ist; es ist aber auf diese Weise keine absolute Trennung zu erzielen. Nun läßt sich Kupfer in salpetersaurer Lösung auch von den eben genannten Metallen trennen, wenn man nach Freudenberg¹⁴² mit Strömen arbeitet, deren Spannung je nach der beabsichtigten Trennung 1,2—1,3—1,9 Volt nicht übersteigt. Diese Methode wird sich aber eher zur Reindarstellung von Metallen als für die praktische Analyse eignen. Die Trennung des Kupfers von diesen Metallen ist jedoch auf chemischem Wege sehr leicht zu erzielen, z. B. durch vorheriges Abdampfen mit Schwefelsäure, Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure (Silber), durch Glühen (Quecksilber). Durch Lösen der Substanz in Salpetersäure bleibt bereits Zinn und der größte Teil des Antimons auf dem Filter; Wismut dagegen fällt mit dem Kupfer; man fällt in diesem Falle

158) J. anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252. Z. f. anorg. Chem. IV. 267.

159) Ber. 17. 2473.

160) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 36. 5. 11. 21. Z. f. anal. Chem. 16. 345.

161) Amer. J. of sc. 1873. III. 6. 255.

162) Ber. 27. 163.

beide, bestimmt die Summe, löst in Salpetersäure und fällt Wismut mit kohlen-saurem Natrium. Da aber in den meisten Produkten nur eine gewisse Anzahl dieser Metalle vorhanden ist, so läßt sich die elektrolytische Methode fast immer mit Vorteil verwenden, wie das aus Mitteilungen in der Litteratur hervorgeht. Gibbs l. c. bestimmte so Kupfer in Kupfer-Nickellegierungen, Luckow¹⁴⁶ in den Mansfelder Schiefern, die Mansfelder Oberberg- und Hütten-Direktion¹⁶³ in reichen Geschicken, Schlacken, Spursteinen, Rohsteinen, Aschen und Krätzkupfer, Ohl¹⁶⁴ in Legierungen, Hampe¹⁶⁵ in Gar- und Raffinadkupfer, Fresenius¹⁶⁶ in Kupferkiesabbränden, Herpin¹⁶⁷ in Kupfernickellegierungen, Schweder¹⁶⁸ in Nickelmünzen und Kupferkiesen, Oettel¹⁶⁹ in Neusilber, Nissenon¹⁷⁰ in Blei- und Kupfersteinen. Die Methode eignet sich natürlich ebenso zur Bestimmung von Kupfer in Messing, Bronze und andern Legierungen.

Die Genauigkeit der elektrolytischen Resultate sind, wie allgemein anerkannt, ebenso scharf wie die der besten analytischen Methoden. Die besten Stromverhältnisse für eine Kupferlösung mit circa 8% freier Salpetersäure sind 1—2 Amp. bei 2,2 bis 2,7 Volt und 50—60° C. für eine Kathodenfläche von 100 qcm. Die Stromdichte kann aber ohne Schaden für den Niederschlag bis über 3 Amp. steigen. Die Kupferausscheidung wächst aber nicht proportional der Stromdichte, wie folgender Versuch zeigt.

163) Z. f. anal. Chem. 11. 1.

164) Z. f. anal. Chem. 18. 523.

165) Z. f. anal. Chem. 13. 176. Chem. Ztg. 1893. Nr. 92.

166) Z. f. anal. Chem. 16. 339.

167) Z. f. anal. Chem. 15. 335.

168) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 36. 5. 11. 31. Z. f. anal. Chem. 16. 345.

169) Z. f. anal. Chem. 27. 15.

170) Z. f. angew. Chem. 1893. 646.

Aus einer Lösung mit 0,5 Kupfer als Kupfersulfat und 8% Salpetersäure wurden auf 100 qcm Kathodenfläche erhalten mit:

1 Amp.	2,3 Volt	bei 50°	in 60 Min.	0,40 g	Kupfer,
2 "	2,5 "	" "	50° " 30 "	0,32 "	" "
3 "	2,7 "	" "	50° " 20 "	0,28 "	" "

Bei zunehmender Stromdichte wird also in steigender Menge Wasserstoff mit an der Kathode ausgeschieden. Die passendste Stromdichte wird also 1—1,5 Amp. sein. Für schwefelsaure Lösungen mit 3% konzentrierter Säure gelten die gleichen Bedingungen wie für salpetersaure Lösungen.

Hart und Croasdale¹⁷¹ haben noch eine andre Verwendung der Kupferelektrolyse vorgeschlagen. Sie zersetzen neutrales Kupfersulfat und wägen das Kupfer; da nun in der Flüssigkeit eine dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Schwefelsäure frei geworden ist, so soll dieselbe für die Einstellung alkalischer Lösungen als Urmaß gebraucht werden.

Antimon. Das Metall fällt aus Lösungen mit Salzsäure (Classen & von Reis l. c.), mit Chlornatrium oder Chlorammonium (G. Gore, Th. Sanderson¹⁷²), ebenso aus solchen mit Zusatz von weinsaurem Alkali (Luckow¹⁴⁷, Classen & von Reis, Smith & Muhr¹⁵⁷, Parrodi & Mascazzini¹⁷³, G. Gore), oxalsaurem Alkali (G. Gore, Classen & von Reis) oder Natriumpyrophosphat (A. Brand l. c.). Aus einigen dieser Lösungen ist, namentlich an blanken Platinelektroden, kein kompakter Niederschlag zu erzielen, es empfiehlt sich also für Antimon besonders mattierte Elektroden zu verwenden. Es würde für die Praxis am einfachsten sein, das Antimon aus salzsaurer Lösung, aus

171) J. of anal. Chem. 4. 424.

172) Ber.-Ref. 1891. 340.

173) Gazz. Ital. 8. Z. f. anal. Chem. 18. 589.

der es rasch und leicht fällt, abzuscheiden, leider aber ist der so gewonnene Niederschlag seiner explosiblen Eigenschaft wegen (G. Gore¹⁷⁴, Böttcher¹⁷⁵) zur Bestimmung des Metalles unbrauchbar. Weinsaure Lösungen geben sehr gute Ausscheidungen, gehen aber so langsam von statten, daß diese Lösung für die Praxis nicht in Betracht kommt. Nun giebt es aber glücklicherweise noch eine andere Verbindungsform des Antimons, aus der es sich immer in blanker, festhaftender Form ausscheidet, das ist sein Sulfosalz (C. Luckow 1880 l. c., Classen & von Reis 1881, Classen 1884¹⁷⁶, Classen & Ludwig¹⁷⁷, Parrodi & Mascazzini¹⁷⁸, Borchers¹⁷⁹). Am besten geht die Fällung aus Natriummonosulfid vor sich, Polysulfide hindern die Ausscheidung vollständig. Die geeignetsten Stromverhältnisse sind 1—2 Amp., wobei bei einem Gehalte der Lösung von 50—70% einer kalt gesättigten Natriumsulfidlösung die Spannung von 1,5—3 Volt schwanken kann. Der Niederschlag gelingt gleich gut bei Zimmertemperatur wie bei höheren Temperaturen. Durch letztere verringert sich die Zeitdauer, es lassen sich bei 60 bis 80° C. in 1½—2 Stunden 0,3—0,4 Antimon abscheiden. Es würde sich diese Methode auch dann schon zur Benutzung empfehlen, wenn man Antimon speziell für die Elektrolyse in sein Sulfosalz überführen müßte. Die Annehmlichkeit gerade dieser Verbindungsform besteht aber darin, daß man beim Gange der chemischen Analyse durch Ausziehen des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelnatriumlösung sowohl eine Trennung des Antimons von einer ganzen Reihe von Metallen, als auch eine sofort für die Elektrolyse geeignete

174) Chem. Gaz. 1858. 59.

175) J. f. prakt. Chem. 73. 484.

176) Ber. 17. 2476.

177) Ber. 18. 1104.

178) Elektrometallurgie 149.

Lösung erzielt. In den Schwefelnatriumauszug gehen nun allerdings außer Antimon auch noch Arsen und Zinn, wenn dieselben vorhanden sind. Arsen wird je nach der Art des zu untersuchenden Körpers vorher mit kohlen-saurem Ammon ausgezogen, oder als Arsenschlorür verflüchtigt; man kann aber auch Arsen in Arsensäure überführen, wodurch die Ausscheidung durch den Strom unmöglich wird (Classen & Ludwig¹⁷⁹). Zinn fällt aus Schwefelnatriumlösung nur, wenn dieselbe stark verdünnt ist, während aus konzentrierter eine Ausscheidung nicht mehr stattfinden kann (Freudenberg); die Trennung von Zinn läßt sich also ebenso leicht bewerkstelligen, praktisch wird man jedoch nach der Ausfällung des Antimons den Strom unterbrechen, um auch die Ausscheidung von Spuren von Zinn, die bei unnötig langer Einwirkung des Stromes sich ausscheiden könnten, zu verhindern. Aus der von Antimon befreiten Lösung läßt sich Arsen bestimmen durch Ausfällen mit Schwefelsäure, Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Überführung in arsensaure Ammonmagnesia. Zinn wird nach der Entfernung von Antimon auf elektrischem Wege in später zu beschreibender Weise ermittelt. Sind Polysulfide vorhanden, z. B. aus Schmelzen, so wird der überschüssige Schwefel durch Wasserstoffsperoxyd oxydiert (Classen¹⁸⁰) und der Rückstand in Schwefelnatrium gelöst. — Die Stromverhältnisse bei Gegenwart von Arsen und Zinn sind dieselben wie oben angegeben.

Die einfache elektrolytische Antimonbestimmung aus Schwefelnatriumlösung ist schon ein Vorteil gegenüber der gewichts- und maßanalytischen; in bedeutenderem Maße verdient aber die Bestimmung des Antimons in Erzen, Legierungen, also in Gemischen mit anderen Me-

179) Ber. 19. 324.

180) Ber. 16. 1032.

tallen der Beachtung, da sowohl die Trennung von den anderen Metallen sehr leicht zu erreichen ist, also auch die Scheidung der Antimon-Arsen-Zinngruppe in bedeutend einfacherer Weise, als auf gewichtsanalytischem Wege möglich wird. Die erfolgreiche Verwendung dieser Methode ist aus den Angaben über die Analyse verschiedener Bleisorten (Nissenson und der Verfasser¹⁸¹) ersichtlich.

Zinn. Zinnchlorür und Zinnchlorid werden durch den Strom zersetzt unter Abscheidung von metallischem Zinn (Luckow), ebenso jedes Zinnsalz, dem man freie Salzsäure zugesetzt hat (Classen & v. Reis). Lösungen mit überschüssiger Natronlauge (Ruolz 1841) oder Cyankalium (Birgham) verhalten sich ebenso. Auch aus dem Sulfosalz scheidet sich Zinn ab, aber vollständig nur aus Ammoniumsulfid, während die Fällung aus verdünnter Natriumsulfidlösung unvollständig ist, aus konzentrierter aber ganz aufhört (Classen¹⁸²). Lösungen mit oxalsaurem Ammon (Classen & von Reis), oder besser diese mit einem Zusatz von Oxalsäure (Bongartz & Classen¹⁸³) oder Essigsäure (Classen¹⁸⁴) geben ebenfalls brauchbare Niederschläge. Verwendung in der Praxis findet jedoch nur die Abscheidung aus Ammonsulfosalzlösung. Hat man eine zinnhaltige Legierung zu bestimmen und das Zinn ist bereits als Zinnsäure ausgefällt, so ist es einfacher, dasselbe zu glühen und zu wägen, als wieder in Lösung zu bringen, was ziemlich mühevoll ist, und dann der Elektrolyse auszusetzen. Anders liegt der Fall, sobald es sich um die Bestimmung von Zinn in der Arsen-Antimon-Zinn-Gruppe, oder um die Trennung dieser drei Metalle handelt; man hat dann, wie bereits bei Antimon angegeben, in dem Schwefelnatriumauszuge die drei Metalle in Lösung. Arsen

181) Chem. Ztg. 1895. 1141.

182) Ber. 17. 2476.

183) Ber. 21. 2900.

184) Z. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894. 280. Ber. 1894. 2074.

wird, wie schon erwähnt, entfernt, und Antimon direkt durch den Strom ausgeschieden. Zinn läßt sich nun aus der rückständigen Lösung von Natriumsulfid nicht entfernen, wenn dieselbe nicht in Ammoniumsulfid umgewandelt wird. Dies geschieht, indem die rückständige Flüssigkeit mit 20—25 g Ammonsulfat versetzt und 10—15 Minuten gekocht wird (Classen¹⁸⁵). Die besten Stromverhältnisse für diese Lösung sind 1—2 Amp. bei 3,3—4 Volt Spannung. Der Niederschlag wird gleichmäßig schön, ob man gewöhnliche Temperatur oder in der Wärme bei ca. 50—60° elektrolysiert; vorteilhafter ist es, ebenso wie bei Antimon, die Elektrolyse bei letztgenannter Temperatur vorzunehmen. 1 Amp. pro 100 qcm Kathodenfläche scheidet in der Stunde unter obigen Verhältnissen 0,3—0,4 g Zinn aus.

Zinnstein, der nur durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen werden kann, liefert in oben beschriebener Weise behandelt direkt eine Lösung, welche für die Elektrolyse verwendbar ist. So bietet auch die Elektrolyse des Zinns für manche Fälle ein ganz brauchbares Hilfsmittel für die praktische Analyse.

Aus dieser Übersicht über die Verwendbarkeit der einzelnen elektrolytischen Abscheidungen ergibt sich der Schluss, daß verschiedene dieser Methoden den sonst üblichen gewichts- und maßanalytischen Bestimmungen gegenüber einen wirklichen Vorteil bei ihrer Benutzung bieten. Hierzu gehören hauptsächlich die erwähnten Methoden zur Abscheidung von Blei, Kupfer, Nickel, Antimon. Im Gegensatz hierzu giebt es Metalle wie Eisen und Mangan, von denen kaum jemals eine Methode sich wird finden lassen, welche die jetzt üblichen einfachen Bestimmungen wird verdrängen können. Bei den übrigen Metallen wird der jeweilige Fall entscheiden über den

185) Elektrolyse. S. 104.

Vorzug der elektrolytischen oder der anderen Methoden. In welcher Weise die Elektrolyse geeignet ist, das analytische Arbeiten vorteilhaft zu unterstützen, ergibt sich aus den Angaben von Nissenon & Rüst¹⁸⁶, über die im Jahre 1892 am Laboratorium der Stolberger Gesellschaft ausgeführten elektrolytischen Analysen.

Zum Schlufs dürfte es vielleicht nicht unangebracht sein, noch kurz einen Blick auf die Stromquellen zu werfen, mit denen sich die angeführten Abscheidungen in zufriedenstellender Weise ausführen lassen. Da hat sich nun an der Hand der Erfahrung herausgestellt, daß Akkumulatoren für diese Zwecke bei weitem die brauchbarsten Stromquellen sind. Die verschiedenen Arten galvanischer Elemente, welche früher hierfür empfohlen wurden, haben fast alle mehr oder weniger grose Mängel. Bunsens und Groves Element, ebenso die Chromsäurebatterie haben zwar ziemlich hohe Spannungen (1,75—1,88 V.) und verhältnismäßig geringen inneren Widerstand, 0,25—0,7 Ω , geben aber nur wenige Stunden einen konstanten Strom. Leclanché (1,49 V. und 0,69 Ω) polarisiert sich nach kurzer Zeit. Die brauchbarsten unter den Elementen sind das Daniell-Element (1,08 V.) und vielleicht noch das Kupfer-Zink-Element in der von der Reichstelegraphie gebrauchten Form. Dagegen ist das von Rüdorff¹⁸⁷ so warm empfohlene Meidingersche Ballon-Element zur Elektrolyse total unbrauchbar, wie neuerdings wieder von H. Thomälen¹⁸⁸ bewiesen worden ist. Aber auch die konstanten Elemente sind, namentlich sobald eine gröfsere Anzahl Analysen gleichzeitig zu bewältigen ist, immer im Gebrauch unangenehm. Die beste Stromquelle sind, wie schon angeführt, Akkumulatoren;

186) Z. f. angew. Chem. 1893. 424.

187) Z. f. angew. Chem. 1862. 3 u. 197.

188) Chem. Ztg. 1894. 1121.

dieselben sind wohl zuerst von A. Classen für diese Zwecke empfohlen worden. Nissenson & Rüst¹⁸⁶, welche die Frage nach der Zweckmäßigkeit der verschiedenen Elektrizitätsquellen für die praktische Elektrolyse studierten, kamen zu demselben Resultate. Jetzt herrscht wohl über diese Frage kein Zweifel mehr. Man hat nun längere Zeit gegen die Anschaffung und Einführung der Akkumulatoren Stellung genommen und zwar aus dem Grunde, daß zum Laden derselben eine Dynamomaschine erforderlich sei, deren Anschaffung und Betrieb sich für die meisten Laboratorien verbiete (Rüdorff). Dieser Einwand läßt sich nicht mehr erheben, nachdem Elbs¹⁸⁹ gezeigt hat, daß sich Akkumulatoren bequem mit einer Thermosäule laden lassen. Aber auch in den Laboratorien, welche weder über Dampfkraft noch Gas verfügen, steht der Anwendung von Akkumulatoren nichts im Wege, da letztere nach dem Vorgange der deutschen Reichstelegraphie durch eine geringe Anzahl von Kupferelementen geladen werden können (Heim¹⁹⁰). In größeren Fabriks- oder Hüttenlaboratorien aber, in denen häufiger Metallanalysen vorkommen, ist wohl immer so viel Dampfkraft übrig, um ein kleines Modell einer Dynamomaschine zu treiben. Es wird sich dann eine ähnliche Einrichtung anzubringen empfehlen, wie sie das Laboratorium der Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg besitzt (H. Nissenson¹⁹¹), die sich sehr gut bewährt hat, oder eine grössere Anlage wie im Laboratorium der technischen Hochschule Aachen (Classen¹⁹²). Die Akkumulatoren haben eine Spannung von 2,05 Volt und einen sehr kleinen inneren Widerstand von 0,05 Ohm;

189) Chem. Ztg. 1893. 66 u. 97.

190) I. Jahresversammlung. Ber. 51.

191) Diese Zeitschr. 1894.

192) Diese Zeitschr. 1894.

ihre Vorzüge vor galvanischen Elementen sind so bekannt, daß ich sie nicht zu erwähnen brauche.

Neben den Akkumulatoren verdient aber noch wegen ihrer Brauchbarkeit die Gülchersche Thermosäule genannt zu werden (Langbein¹⁹³, A. Schmidt¹⁹⁴). Eine solche, bestehend aus 60 hintereinander geschalteten Thermoelementen, hat eine Spannung von 4 Volt und einen inneren Widerstand von 0,65 Ohm. Dieselbe giebt bei annähernd gleichem äußeren Widerstande eine Stromstärke von circa 3 Ampère, was für analytische Zwecke stets ausreicht. Die Säule liefert das bequemste Mittel, mit bestimmter Spannung zu arbeiten. Da nämlich die einzelnen Elemente hintereinander geschaltet sind, und jedes eine Kühlplatte besitzt, so kann man durch Abzweigung von letzteren jede beliebige elektromotorische Kraft von 0,05—4 Volt in Abständen von je 0,05 Volt abnehmen (Freudenberg¹⁹⁵). Durch Veränderung des Gasdruckes läßt sich ebenfalls die Energiemenge der Säule in gewissen Grenzen variieren (C. Brüggemann¹⁹⁶).

Was nun noch die für die analytische Elektrolyse zu gebrauchenden Elektroden betrifft, so wird als Material ausschliesslich Platin verwandt, da sich platinirte Bleche nicht bewährt haben. Die Form derselben kann sehr verschieden sein, im allgemeinen finden sich aber nur zwei besondere Typen im Gebrauch. Die eine Art besteht aus einem cylinderförmigen oder kegelförmigen, seitlich aufgeschlitzten und an der Mantelfläche mit Durchbrechungen versehenen Stück Platinblech als Kathode, während die Anode aus einem dicken Platindraht besteht, welches der Form der Kathode entsprechend als cylindrische oder kegelförmige Spirale in dem von der Kathode umschlossenen

193) Z. f. angew. Chem. 1890. 548.

194) Z. f. angew. Chem. 1895. 219.

195) Z. f. phys. Chem. 1893. 12. 106.

196) Elektrotechn. Ztschr. 1894. 649.

Raume untergebracht ist. Beide Elektroden werden in ein Becherglas gesenkt, welches den Elektrolyten enthält. Die Durchbrechungen ermöglichen einen Niederschlag des Metalles auf beiden Seiten der Kathode, der seitliche Schlitz ein schnelles Herausheben der Kathode aus der Flüssigkeit (Oettel¹⁹⁷). Die zweite typische Form besteht darin, daß die eine Elektrode in Form einer Schale zugleich als Gefäß zur Aufnahme des Elektrolyten dient, während ein scheibenförmiges Platinblech, parallel zum Boden der Schale, als andere Elektrode angebracht ist (A. Classen¹⁹⁸). Keine der beiden Formen hat vor der andern einen prinzipiellen Vorzug. Die Verwendung der einen oder andern Art richtet sich nach dem speziellen Falle, meist aber nach dem Belieben des betreffenden Chemikers. Dagegen ist es für einzelne Fälle geboten, sich anstatt der blanken Platinelektroden einer matten Elektrodenoberfläche zu bedienen, z. B. zur Aufnahme größerer Mengen Bleisuperoxyd, Antimon u. a. Der Verwendung der Platinschale wird vorgehalten, daß eine Unterbrechung des Stromes, z. B. nach Beendigung der Ausfällung, nur möglich sei, wenn man die Flüssigkeit der Schale abhebere unter gleichzeitigem Nachgießen von Wasser; dagegen gehe das Auswechseln des aufgeschlitzten Platinkonus sehr leicht von statten. Das Auswaschen des Niederschlages in der Schale ist allerdings, namentlich bei vielen Analysen, eine lästige Operation. Dieselbe läßt sich aber in vielen Fällen durch einfaches schnelles Ausgießen und sofortiges Auswaschen umgehen, ohne die Genauigkeit der Resultate schädlich zu beeinflussen. Folgender Versuch giebt hierüber Aufschluß; Durch eine Kupferlösung mit 8 Prozent freier Salpetersäure wurde während einer Stunde ein Strom von 1 Ampère geleitet,

197) Anleitung zu elektrochem. Versuchen.

198) Elektrolyse.

das ausgeschiedene Kupfer gewogen und von neuem während $\frac{1}{4}$ Minute dem Angriffe der rückständigen sauren Lösung (ohne Strom natürlich) ausgesetzt. Die Abnahme für 100 qm Fläche betrug im Mittel von 10 Versuchen jedesmal 0,0004 g, was die Genauigkeit größerer Mengen eines Niederschlages kaum beeinflussen dürfte. Die Abnahmen von Antimon in Schwefelnatrium und Bleisuperoxyd in Salpetersäure sind höher, dabei ist aber zu bedenken, daß ein gewandter Arbeiter die Zeit von $\frac{1}{4}$ Minute bei weitem nicht braucht, um die Schale vom Stativ zu nehmen, auszugießen und mit Wasser abzuspielen.

Daß die Elektrolyse noch nicht so allgemein Eingang in das analytische Laboratorium gefunden hat, wie sie es verdiente, hat wohl seinen Grund darin, daß die Auswahl der brauchbaren Methoden aus den vielen vorgeschlagenen eine sehr zeitraubende und schwierige war, und daß vor allen Dingen die Unbequemlichkeit und Unzuverlässigkeit der bisher gebrauchten Elemente nicht besonders zu Versuchen anregte. Der Analytiker aber, welcher sich unter Verwendung von Akkumulatoren oder der Thermosäule der Elektrolyse als analytisches Hilfsmittel einigemal bedient hat, wird dieselbe nicht wieder gern vermissen.

