

Kobalt mit dem Nickel niederschlägt. Ebenso bewirken die kleinsten Mengen von Eisen, Mangan und Wismuth, dass bemerkenswerthe Mengen Kobalt mit niedergerissen werden.

Nach beendeter Ausfällung des Nickels löst man das Sulfid in 4—5 *cc* Salpetersäure, filtrirt den Schwefel ab, verdampft auf 100 *cc* und neutralisirt mit Ammoniak. Diese Lösung kann entweder nach Classen elektrolysirt werden oder unter Anwendung der nachstehenden Methode von Balachowsky.

Die essigsäure Lösung des Nickels oder Kobalts, welche etwa 0,3 *g* Metall enthält, wird mit Ammoniak neutralisirt, mit 1 *g* Bernsteinsäure und 1,5 *g* Harnstoff versetzt und die nun schwach saure Lösung unter Einwirkung eines Stroms von 3,5 Volt und 0,8—1 Ampère bei 70—80° C. elektrolysirt. Die Abscheidung des Nickels ist in vier Stunden, diejenige des Kobalts in 2—3 Stunden beendet.

Zur Bestimmung des Kobalts in der Lösung der Sulfocyanate nach der Abscheidung des Nickels verdampft man mit 5 *cc* Salpetersäure auf 100 *cc*, filtrirt, neutralisirt mit kohlensaurem Ammon und bestimmt das Kobalt auf elektrolytischem Wege nach Classen oder nach der oben mitgetheilten Methode des Verfassers. Die von dem Verfasser nach diesem Verfahren unter Anwendung von 0,3 *g* Nickel und 0,27 *g* Kobalt erhaltenen Resultate ergaben bei beiden Metallen ein Plus von 1—5 *mg*.

Zur Bestimmung des Wismuths durch Elektrolyse sind bisher mehrere Methoden in Vorschlag gebracht worden, ohne dass jedoch eine derselben allgemeinere Anwendung gefunden hätte. Sämmtliche Methoden bieten in der Ausführung mehr oder weniger grosse Schwierigkeiten und führen meist zu mangelhaften Resultaten. K. Wimmenauer¹⁾ theilt nun ein neues Verfahren mit, welches allerdings eine besondere Apparatur erfordert. Da bei der Elektrolyse der Wismuthsalze meist mit sehr geringen Stromstärken gearbeitet wird und die richtige Stromstärke sorgfältig eingehalten werden muss, so sind genaue Messinstrumente nöthig, welche das Ablesen von 0,01 Ampère noch gestatten²⁾. Als Einschaltungswiderstände eignen sich der schwachen Ströme wegen die sonst gebräuchlichen Drahtreostaten nicht. Der Verfasser empfiehlt einen einfachen Wasserwiderstand, der aus einem Glastrog mit verschiebbaren Bleiblechen besteht. Der Glastrog wird mit

¹⁾ Zeitschrift. f. anorgan. Chemie **27**, 1.

²⁾ Der Verfasser benutzte Präcisionsinstrumente von Siemens & Halske und Normalinstrumente von Hartmann & Braun.

Wasser gefüllt, das einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure enthält. Durch Verschieben der Bleiplatten gegen einander lässt sich die Stromstärke genau und sicher reguliren.

Die Ausführung der Analysen fand in dem bekannten Classenschen Apparat statt, dessen Kathodenschale etwa 200 cc fasste. Als Anode diente zuerst eine Platindrahtspirale von 10 qcm Oberfläche, bei späteren Versuchen eine durchbrochene Eimerelektrode mit einer Gesamtoberfläche von etwa 70 qcm. Die Anode konnte mittelst einer kleinen Wasserturbine in Rotation versetzt werden. Beim Erwärmen des Elektrolyten während der Analyse durch einen Mikrobrenner wurde die Platinschale durch ein untergelegtes Asbestpapier geschützt. Während der Elektrolyse wurde die Schale mit einer runden Glasscheibe bedeckt, welche einen bis zu ihrem Mittelpunkte reichenden, etwa 1 cm breiten Einschnitt besass. Hierdurch wurde es möglich, ein passend aufgehängtes Thermometer während der ganzen Dauer der Elektrolyse in den Elektrolyten einzutauchen.

Bei Ausführung einer Elektrolyse wurde die Wismuthlösung, welche auf 0,1 g Wismuthoxyd 1—0,5 cc concentrirte Salpetersäure enthielt, auf etwa 150 cc verdünnt und der Einwirkung eines Stromes von wenigstens 0,05 Ampère und einer Spannung von 2 Volt ausgesetzt. Die Anode wurde dabei mit Hülfe der oben erwähnten Vorrichtung in Rotation versetzt. Durch die Bewegung des Elektrolyten gelingt es, die Analyse weit rascher zu beenden und die Bildung von Superoxyd an der Anode zu verhindern. Bei einer Stromstärke von 0,05 Ampère beträgt die Zeitdauer der Elektrolyse 3—4 Stunden. Um dieselbe weiter abzukürzen, kann man zu Anfang mit einer höheren Stromstärke arbeiten, da sich das Wismuth zuerst stets sehr dicht und fest ausscheidet und erst, wenn der grösste Theil des Metalls ausgefällt ist, Neigung zu Schwammbildung zeigt. Man beginnt zweckmässig mit einer Stromstärke von 0,1 Ampère und geht, sobald der Niederschlag sich dunkler zu färben beginnt, was bei mittleren Mengen nach etwa einer Stunde eintritt, auf 0,05 Ampère herunter. Die Temperatur lässt man am besten allmählich bis auf 50° C. steigen und behält diese bis zur Beendigung der Elektrolyse bei. Das Ende der Elektrolyse wurde durch Prüfen eines herausgenommenen Tropfens mit Schwefelwasserstoffwasser erkannt. Nachdem alles Wismuth ausgefällt war, wurde ohne Stromunterbrechung unter Anwendung eines Hebers mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol, dann mit Aether nachgespült und die Schale

über einer ganz kleinen Bunsenflamme vorsichtig bis zur völligen Verdunstung des Aethers schwach erwärmt, erkalten gelassen und gewogen.

Die Elektrolyse lässt sich zwar in gewöhnlichen blanken Schalen ausführen, gerauhte Schalen sind jedoch vorzuziehen, da sich das Metall in solchen gleichmässiger und fester haftend abscheidet. Vor jedem Gebrauche sind die durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure gereinigten Schalen sorgfältig auszuglühen. Die Anode ist genau zu centriren, weil sich sonst leicht dunkle Stellen im Niederschlag bilden, an denen sich das Metall weniger dicht abscheidet. Derselbe Uebelstand tritt auf, wenn die Kathode mit ihrer Unterlage keinen gleichmässigen Contact hat.

Liegt Wismuthnitrat zur Elektrolyse vor, so lässt sich vortheilhaft Glycerin als Lösungsmittel anwenden. Das feste Wismuthnitrat löst sich nämlich in einer wässrigen Glycerinlösung leicht und vollständig auf, und zwar in der Kälte. Erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen beginnt die Lösung sich zu zersetzen. Eine solche Lösung von Wismuthnitrat in Glycerin lässt sich nun in der gleichen Weise elektrolysiren wie eine salpetersaure Lösung.

Der Verfasser verfuhr hierbei folgendermaassen: 0,1—0,3 g Wismuthnitrat wurden in 2—4 cc einer Glycerinlösung, welche aus zwei Theilen Wasser und einem Theil käuflichem Glycerin bestand, gelöst und auf 150 cc verdünnt. Diese Lösung wurde einem Strome von 0,1 Ampère bei einer Spannung von 2 Volt ausgesetzt. Die Temperatur wurde allmählich bis auf 50° C. gesteigert und der Elektrolyt durch den Rührapparat in Bewegung gehalten. Wie bei der Fällung aus salpetersaurer Lösung muss die Stromstärke nach etwa einer Stunde auf 0,05 Ampère verringert werden, da sonst der Niederschlag gegen Ende schwammig ausfällt. Die Zeitdauer der Elektrolyse beträgt auch hier 2—4 Stunden. Der erhaltene Metallniederschlag ist hell und fest, und die geringe Menge Superoxyd, welche an der Anode auftritt, ist bei Beendigung der Elektrolyse stets wieder verschwunden.

Wimmenauer erhielt nach beiden Methoden unter Anwendung von 0,07—0,4 g Wismuth sehr günstige Resultate.
