

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Elektroanalyse¹⁾. Antimon. Newcomb K. Chaney²⁾ hat verschiedene Elektrolyten zur Antimonabscheidung verwendet, ohne dass indessen aus seinen Angaben mit Sicherheit hervorgeht, dass die von ihm vorgeschlagenen Verfahren zu einer wesentlichen Verbesserung der Antimonbestimmung führen. Negative Ergebnisse erhielt der Verfasser bei Anwendung von milch- oder weinsaures Kalium, Natrium, Ammonium oder Baryumsalze oder freie Weinsäure enthaltenden Elektrolyten. Günstig waren dagegen die Ergebnisse einiger Bestimmungen, bei denen ein Ammoniumpolysulfid enthaltender Elektrolyt verwendet wurde. Versuche hatten ergeben, dass Antimon in farblosem Ammoniumpolysulfid etwas löslich ist; die Elektrolyse wurde daher so geleitet, dass in ihrem Verlaufe alles Polysulfid zerstört, das freie Ammoniak entfernt und ein unnötiger Überschuss an Polysulfid von vorneherein vermieden wurde. Der Verfasser gibt hierfür folgende Arbeitsvorschrift: Man bereitet zwei Ammoniumsulfidlösungen; zur Herstellung der einen (A) wird eine gesättigte wässrige Ammoniaklösung in Gegenwart eines Überschusses von gepulvertem Schwefel mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der überschüssige Schwefel abfiltriert. Die zweite Lösung (B) wird durch Sättigen konzentrierter wässriger Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff hergestellt. Zur Verwendung wird ein Teil der Lösung A mit sechs Teilen der Lösung B vermischt und die so erhaltene Ammoniumpolysulfidlösung tropfenweise zu der in einem kleinen Becherglas befindlichen Antimonchloridlösung zugefügt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird dann in eine als Kathode dienende Platinschale übergespült und mit Wasser auf 125 *ccm* verdünnt. Es wird mit rotierender Anode (400 Umdrehungen in der Minute) bei Siedetemperatur elektrolysiert, mit einer Stromstärke von 1 Amp. auf 100 *qcm* Oberfläche. Die Spannung soll anfangs 3,5, später 4 Volt betragen, die Dauer der Elektrolyse etwa eine Stunde. Das Antimon scheidet sich in Form eines festhaftenden Niederschlages von ausgesprochen metallischem Charakter, etwa wie poliertes Platin, ab. Der anfangs an der Anode abgeschiedene Schwefel wird später völlig oxydiert, so dass ein klarer, farbloser Elektrolyt hinterbleibt. Zinn wird unter den erwähnten Bedingungen mit dem Antimon abgeschieden.

¹⁾ Fortsetzung des Berichtes in Heft 5; vergl. diese Ztschrft. 56, 246 (1917). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 1482 (1913).

Eine andere Versuchsreihe des Verfassers sollte zur Festlegung der Bedingungen einer Trennung von Zinn und Antimon führen. Es wurden Sulfide der Erdalkalien enthaltende Elektrolyte verwendet, aus denen beim Kochen alles Zinn als Hydroxyd ausgefällt wurde, während das in Lösung verbliebene Antimon elektrolitisch abgeschieden werden konnte. An sich scheint es, besonders bei Verwendung von Kalziumsulfid, möglich zu sein, aus derartigen Lösungen gut haftende Antimonniederschläge zu erhalten, doch sind die Bedingungen, unter denen es gelingt, einerseits alles Antimon abzuscheiden, andererseits das Mitfallen von Zinn zu vermeiden, äusserst kompliziert, so dass, auch nach Ansicht des Verfassers, die Methode noch eines weiteren Ausbaues bedarf, um wirklich praktisch brauchbar zu werden.

Zur Trennung und elektrolytischen Bestimmung des Antimons in weissen Lagermetallen hat L. Compagno¹⁾ Vorschriften gegeben. Man bringt in ein hohes Becherglas von 300 *ccm* Inhalt 1 *g* der Legierung und erwärmt gelinde mit je 4 *ccm* konzentrierter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure (D. 1,2). Das zum Bedecken verwandte Uhrglas wird mit 5 *ccm* Wasser abgespült, die Lösung wird mit 10 *ccm* Natronlauge (D. 1,42) und 80 *ccm* Natriumsulfidlösung (D. 1,225) sowie 6 *g* Cyankalium versetzt, 5 Minuten unter Umschwenken gekocht und ist dann, nachdem man die Becherglaswandungen mit 10 *ccm* Wasser abgespült hat, zur Elektrolyse fertig. Die Elektrolyse wird in der Kälte mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. über Nacht vorgenommen. Als Anode benutzt Verfasser einen Platindraht von 1 *mm* Durchmesser, als Kathode ein zylindrisch gebogenes Platinblech von 13 *cm* Länge und 3,9 *cm* Breite. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Kathode mit fliessendem Wasser abgespült, in Alkohol getaucht und getrocknet.

Nickel. Die elektrolytische Nickelabscheidung hat W. Judson Marsh²⁾ eingehend untersucht und dabei wiederum bestätigt, dass die besten Ergebnisse mit dem Verfahren von H. Fresenius und Bergmann³⁾ in ammoniakalischer Nickelsulfatlösung erhalten werden. Der Verfasser arbeitete folgendermassen: Vorhandenes Nickel etwa 0,2 *g*, Ammoniaklösung (D. 0,96) 15—20 *ccm*, Ammoniumsulfat 5 *g*, Verdünnen mit Wasser auf 200 *ccm*, Platindrahtnetzkatode, rotierende Anode. Stromstärke 0,8 Amp., Spannung 3,5 Volt, Dauer der Elektrolyse 25 Minuten, Zimmertemperatur. Anwesenheit von Salpetersäure, Nitraten oder Chloriden ist zu vermeiden.

Ausserdem untersucht der Verfasser in Erweiterung der Arbeiten von Lambris⁴⁾ die Kohleabscheidung beim Oxalatverfahren und stellte die Bedingungen, unter denen sie am grössten oder am kleinsten ist, fest.

¹⁾ Atti de R. Accad. dei Lincei. Rendic., Roma [5] **21**, I, 473 (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, II, 148 (1912). — ²⁾ Journ. Physical Chem. **18**, 705 (1914); durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 400 (1915). — ³⁾ Diese Ztschrft. **19**, 314 (1880); vergl. auch diese Ztschrft. **48**, 774 (1903). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **51**, 125 (1912).