

DIE ELEKTROLYTISCHE FÄLLUNG DER METALLE UNTER LEBHAFTER BEWEGUNG DES ELEKTROLYTEN MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER WICHTIGEREN.

Von *Arthur Fischer* und *R. J. Boddaert*.

(XX. Mitteilung über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.)

Die günstigen Erfolge, welche R. Amberg¹⁾ bei der Palladiumfällung durch eine sehr lebhafte Bewegung des Elektrolyten erzielte, hatten Herrn J. Köster²⁾ im hiesigen Laboratorium veranlasst, dieses Hilfsmittel auch auf die Fällung von Eisen und Mangan anzuwenden und ihn im letzteren Falle zu günstigeren Ergebnissen geführt, als sie Exner³⁾ bei dieser Fällung erzielt hat.

Für eine Reihe anderer Metalle ist Exner hingegen zu äusserst günstigen Resultaten gelangt, welche eine weitere Bearbeitung der Rührmethode für diese vielleicht für überflüssig erscheinen lassen.

Wenn wir trotzdem die vorliegende Untersuchung über die elektrolytischen Schnellbestimmungen ebenfalls gerade auf die wichtigeren Metallfällungen ausdehnten, so geschah dies mit Rücksicht auf die hohe Bedeutung dieser Neuerung, die vielleicht dazu bestimmt ist, eine Umwälzung in der Elektroanalyse herbeizuführen und deshalb eine Beurteilung von möglichst vielen Seiten erheischt.

Unsere Untersuchungen waren, wie schon durch die Ambergsche Publikation hervorgeht, im hiesigen Laboratorium seit längerem vorbereitet und wurden auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Classen unternommen.

Eine Beschleunigung der Fällung eines Metalls durch Elektrolyse lässt sich erzielen: durch höhere Stromstärke oder Spannung, durch geeignete Wahl des Elektrolyten, durch höhere Temperaturen, als sie bisher angewandt werden, und schliesslich durch eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten.

Die elektrischen Grössen haben eine obere Grenze aus dem Grunde, weil sämtliche Metalle bei höheren Stromdichten Schwammbildung zeigen. Auf die Ursachen dieser Schwammbildung wollen wir hier nicht eingehen, da R. Amberg⁴⁾ an anderer Stelle speziell die theoretische Seite der „Röhrelektrolyse“ beleuchten wird. Jedenfalls lässt sich durch lebhafte Bewegung des Elektrolyten diese Schwamm-

bildung vermindern oder ganz verhindern, so dass man alsdann abnorm hohe Stromdichten anwenden kann. Das Rühren allein bewirkt auch schon eine beschleunigte Abscheidung der Metalle, indem es die freiwillig nur langsam verlaufende Diffusion unterstützt und die Polarisation der Elektroden (z. B. durch Gase oder Superoxyde u. s. w.) verhindert.

Ueber die geschichtliche Entwicklung der Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden hat sich R. Amberg¹⁾ bereits verbreitet, so dass wir auf seine Ausführungen verweisen können und zur Ergänzung nur nachzutragen brauchen, dass auch Wimmenauer²⁾ bei der Bestimmung von Wismut eine rotierende Anode im Jahre 1901 verwandt hat³⁾. Für die Beurteilung der Frage, ob die Metallfällung unter starker Bewegung des Elektrolyten mittels Rührvorrichtungen genügende Vorteile gegenüber den bisherigen Methoden bietet, sind die folgenden Punkte zu beachten.

1. Genauigkeit der Methode.
2. Dauer der Fällung.
3. Apparatur.
4. Anwendbarkeit auf Metalltrennungen.

I. Genauigkeit der Methode und Dauer.

Der Einfluss einer starken Bewegung des Elektrolyten auf die Analysenresultate wurde für die Metalle: Nickel, Zink, Kupfer, Wismut, Kadmium, Blei, Silber, Quecksilber, Antimon und Zinn untersucht.

Diese Metalle wurden einerseits nach bewährten elektrolytischen Methoden, andererseits so viel wie möglich nach denselben Methoden unter Rotation der Scheibenelektrode gefällt.

Da nicht von jedem Metall ein absolut reines Salz von genau bekanntem Gehalt zur Verfügung stand, wurden wässrige Salzlösungen hergestellt, welche auf 25 ccm ungefähr 0,2 bis 0,4 g Metall enthielten. Nur beim Zinn wurde von dem festen Zinnammoniumchlorür, bezw. -chlorid ausgegangen und bei Kupfer von reinem Metall.

Wismut wurde als basisches Wismutnitrat in konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, Nr. 23.

2) Ebenda 1904, Nr. 31.

3) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 904 (1903).

4) Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, Nr. 45.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, 23.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 3 (1901).

3) Zu derselben Zeit wurden auch hier Versuche zur Wismutbestimmung mit rotierender Anode angestellt.

Wasser verdünnt. Das Antimon wurde als Lösung von Natriumsulfantimoniat in wenig Schwefelnatrium angewandt. Die Kadmiliumlösung wurde mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt, um die Bildung von basischen Salzen zu verhindern. Die übrigen Metallsalze wurden in destilliertem Wasser ohne weiteren Zusatz gelöst.

Da bei dem Abmessen von Lösungen grössere Fehler entstehen können, so wurden die abgemessenen Lösungen in einem Wägegläschen gewogen und die Gewichte der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die Analysen mit ruhender Elektrode dienten zur Aichung der Lösungen und wurden ausgeführt nach den Angaben Classens¹⁾ bei Antimon nach einer neueren Modifikation²⁾.

Bei den Analysen mit rotierender Anode wurde erstrebt, möglichst mit denselben Methoden, nur unter starkem Erwärmen, auszukommen.

Als Kathode wurde die mattierte Classensche Platinschale gewählt, als Anode eine möglichst kurzstielige (etwa 10 cm lange) Platinscheibe und bei einigen Versuchen ein spiralförmiger Platindraht von nebenstehender Form (Fig. 211), von dem nur die äussersten Windungen in den Elektrolyten eintauchten. Besondere Vorteile scheint diese Form jedoch nicht zu bieten.

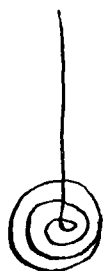


Fig. 211.

Für die Elektrolysen mit stark bewegtem Elektrolyten sind die Classenschen Elektroden besonders geeignet. Die Winklerschen Elektroden, welche zur Wismutbestimmung nach Brunck gebraucht wurden, sind beim Bewegen nicht zu verwenden.

Zur Elektrolyse nach den alten Methoden diente die vorhandene Akkumulatoren-batterie von etwa 8 Volt und 3 Amp. zulässiger Entladestromstärke, die für die Schnellmethode jedoch nicht ausreichte. Hierzu benutzten wir den von der städtischen Centrale gelieferten Starkstrom von 108 Volt, der durch einen regulierbaren Lampenwiderstand auf niedere Spannung gebracht wurde. Zur Messung der Elektrodenspannung diente ein Torsionsgalvanometer mit veränderlichem Vorschaltwiderstand.

Die Drehbewegung der Anode geschah durch einen kleinen Elektromotor, womit eine Tourenzahl von 800 pro Minute erreicht werden konnte, bei einigen Versuchen wurde das am Schluss beschriebene Rotationsstativ benutzt.

Die gefundenen Metallmengen wurden auf eine bestimmte Lösungsmenge berechnet. In den folgenden Tabellen finden sich ausserdem noch angegeben: der Zusatz zum Elektrolyten,

die Stromstärke, Spannung, Temperatur und die Dauer der Elektrolyse. Die Temperatur war bei den Elektrolysen unter Rühren nahezu die Siedetemperatur.

Nickel.

Das Nickel wurde aus dem Ammoniumoxalatdoppelsalze nach Classen unter Verwendung von Nickelsulfatlösung abgetrennt. Während bei der Fällung unter bisherigen Bedingungen 7 g Ammoniumoxalat genügen, wurden für die Elektrolyse unter Rühren 15 g verwandt wegen des stärkeren Verbrauches an diesem Reagens. Versuch 2 der folgenden Tabelle wurde in der Siedehitze, 10 Minuten bei 5 Amp. und 30 Minuten bei 8 Amp. vorgenommen. Da das Resultat um 4 mg zu niedrig war, wurden in Versuch 3 von Anfang an 8 Amp. ebenfalls in der Hitze aufgewandt, worauf das reduzierte Metall nach 50 Minuten das richtige Gewicht aufwies.

Da der Vorteil gegenüber der alten Fällungsmethode (Versuch 1) zu gering und durch den Einfluss der in der Hitze durch Dissociation entstehenden Oxalsäure beeinträchtigt erschien, so wurden die Versuche 4 und 5 bei mittlerer Temperatur vorgenommen. Die Folge davon war eine Beschleunigung der Reduktion um 10 Minuten gegen Versuch 3. Die Resultate sind recht befriedigend.

Die Versuche 4 und 5 stellen also brauchbare Bedingungen für die Nickelfällung dar.

Zink.

Angewandt wurde eine Lösung von Zinkammoniumsulfat, welche ungefähr 35 g Salz auf 500 ccm enthielt.

Rubrik 1 der Tabelle 2 enthält einen Versuch zur Fällung des Zinks aus Kaliumoxalatlösung nach Classen, in dem der Elektrolyt durch kontinuierliches Zutropfen von Weinsäure (3:50) schwach sauer gehalten wurde. In Versuch 2 wurde das Zink aus derselben Lösung bei hoher Stromstärke und intensiver Elektrolytbewegung abgeschieden. Das sehr schlechte Resultat zeigt, dass diese Lösung wohl kaum für die Schnellfällung geeignet ist, weshalb zwei Versuche (3 und 4) mit dem von Exner angewandten Elektrolyten vorgenommen wurden. Derselbe besteht aus Natriumacetat und Essigsäure. Die gefundenen Metallmengen stimmen recht gut mit den angewandten überein, wenn auch die Niederschläge nicht so dicht und metallisch sind wie die bei der Classenschen Methode erhältlichen. Die Schalen waren zu ihrem Schutz zuvor verkupfert.

Tabelle 3 enthält einige Versuche zur Fällung des Zinks aus alkalischer Lösung auf einer Nickelschale¹⁾ unter intensiver Bewegung des

1) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2348 (1903).

1) Amberg, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2489 (1903).

Tabelle 1.

Nr.	Ammon-oxalat Gramm	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Ni	ber. nach Classen	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	5	1,0	3,1	70	3 Std.	0,3364	0,3364	± 0	in Ruhe
2	15	5 8	4 5	95	10 Min. 30 "	0,3324	0,3364	- 4,0	unter Bewegen
3	15	8	5	95	50 Min.	0,3363	0,3364	- 0,1	
4	kalt gesätt. Lösung 80 ccm	8	7-6,2	22-60	40 Min.	0,3359	0,3364	- 0,5	
5	desgl.	8	7-6,2	22-60	40 Min.	0,3356	0,3364	- 0,8	

Tabelle 2.

Nr.	Kalium-oxalat Gramm	Weinsäure 3:50	Na-Acetat Gramm	Essigsäure 1:3 Kubikcentimeter	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Zn	ber. Zn	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	4	—	—	—	0,7	4	65	2 Std.	0,2248	0,2249	- 0,1	in Ruhe
2	4	20	—	—	4	9-7	20	15 Min.	0,1754	0,2249	- 49,5	unter Bewegen
3	—	—	3	0,3	4	6,5-8,7	20	15 Min.	0,2250	0,2249	+ 0,1	
4	—	—	3	0,2	4	8-8,7	20	15 Min.	0,2251	0,2249	+ 0,2	

Tabelle 3.

Nr.	KOH Gramm	KCN Gramm	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer Minuten	gef. Zn	ber. Zn	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	20	—	4	3	95	15	0,2259	0,2249	+ 1,0	unter Bewegen
2	20	1	4	5,2	95	15	0,2127	6,2249	- 12,2	
3	20	1	5	5-5,4	95	20	0,2251	6,2249	+ 0,2	

Elektrolyten. Letzterer bestand in Versuch 1 nur aus Kalilauge, in 2 und 3 hingegen aus Kalilauge und Cyankalium. Letzteres verleiht dem Zink ein sehr schönes, blankes Aussehen. Das Resultat ist nach Versuch 3 recht gut bei einer Fällungsdauer von 20 Minuten gegenüber 12 Stunden bei ruhender Elektrode.

Kupfer.

Das wichtigste aller elektrolytisch reduzierbaren Metalle, das Kupfer, wurde aus salpetersaurer Lösung mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure ausgeschieden. Der Elektrolyt wurde zunächst zum Sieden erwärmt und dann ein Strom von 5 bis 6,5 Amp. hindurchgeschickt. Etwa 5 Minuten vor Unterbrechung der Elektrolyse wurde das Bad durch Zusatz von 5 bis 10 ccm Ammoniak (0,91)¹⁾ alkalisch gemacht und bis zum Verschwinden der blauen Farbe elektrolysiert. Die Fällungsdauer betrug je nach der Metallmenge 10 Minuten bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Es

wurde ausgegangen von metallischem Kupfer, welches in den Versuchen 1 und 2 der folgenden Tabelle 4 aus Ammoniumoxalatlösung, in den Versuchen 3 bis 6 hingegen aus salpetersaurer Lösung erhalten war. Das Metall wurde in der berechneten Menge Salpetersäure gelöst und nach dem Verjagen der Stickoxyde verdünnt und der Elektrolyse unterworfen. Die Versuche 3 bis 6 wurden mit dem S. 953 beschriebenen Rotationsstativ bei einer Tourenzahl von 1000 pro Minute ausgeführt. Die Resultate sämtlicher Bestimmungen sind befriedigend.

Wismut.

Nach den von Brunck¹⁾ angegebenen Bedingungen konnte das Wismut weder auf der Platinschale noch auf der Winklerschen Elektrode festhaftend erhalten werden. Auch unter starker Rotation der Anode liess sich ein festhaftender Niederschlag nicht erzielen, wenn derselbe auch besser war als der ohne Bewegung

1) Methode von Exner, l. c.

1) Ber. 35, 2, 1871 (1902).

Tabelle 4.

Nr.	HNO_3 (1,2)	H_2SO_4 konz.	Amp.	Volt	Temp. Grad	Dauer	angew. Cu	gef. Cu	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	20 ccm	—	1	2,4	23	6 Std.	0,1576	0,1576	—	ohne Rotation
2	1 ccm (1,2) + 5 ccm NH_4OH	—	5	8—11	95	15 Min. 5 „	0,2444	0,2445	+ 0,1	—
3	2 ccm (1,2) 6 NH_4OH (0,91)	—	5,0—6,5	3,5—7,0	95	30 Min.	0,4683	0,4672	— 1,1	dunkelrot mattglänzend
4	desgl.	—	5,0—6,5	3,5—7,0	95	30 Min.	0,4515	0,4524	+ 0,9	desgl.
5	2 HNO_3 (1,2)	0,4 ccm	6,0	3,5—7,0	95	30 Min.	0,4512	0,4503	— 0,9	hellrot glänzend mit dunkel- braunen Flecken
6	desgl.	0,4 ccm	6,5	3,0—6,0	95	35 Min.	0,5638	0,5620	— 1,8	

unter Bewegen

Tabelle 5.

Nr.	HNO_3 (1,4) Kubikcentimeter	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Bi	Bemerkungen
1	2,2/100	1	2,5	95	20 Min.	0,2140	am Boden kristallinisch, schwammig
2	2,2/100	1	2,5	95	20 Min.	0,2151	desgl.
3	2,2/100	1	2,5	95	20 Min.	0,2150	desgl.
4	2,2/100	0,1—0,2	1,9—2,4	70	100 Min.	0,2156	ganz mit dünner Schwamm- schicht bedeckt

unter
Bewegen

Tabelle 6.

Nr.	Ammon- oxalat Gramm	Oxalsäure Kubikcentimeter	H_2SO_4 1:10	Amp.	Volt	Tempe- ratur Grad	Dauer	gef. Cd	angew. Cd	Diffusion Milli- gramm	Bemerkungen
1	10	—	—	0,7	2,8	70	3 Std.	0,1160	0,1159	— 0,1	Niederschlag schön metallisch
2	10	kalt gesättigte Lösung 14	—	5,5	4,5	heiss	15 Min.	0,1181	0,1160	+ 2,1	ganz schwammig
3	10	25	—	5,5	4,5	heiss	15 Min.	0,1184	0,1160	+ 2,4	desgl.
4	10	40	—	5,5	4,5	heiss	15 Min.	0,1201	0,1160	+ 4,1	desgl.
5	—	—	1	5	16	95	10 Min.	0,1157	0,1160	— 0,3	Metall ziemlich gut, die letzten Mengen schwammig
6	—	—	1	5	15	95	10 Min.	0,1154	0,1160	— 0,6	
7	—	—	1	5	15	95	15 Min.	0,1155	0,1490	— 0,5	

in Ruhe
unter
Bewegen

erhaltene. Auf eine absolute Kontrolle der Fällung konnte mithin verzichtet werden. Die folgende Tabelle 5 stellt demnach nur einen Vergleich mehrerer Bestimmungen untereinander dar.

Versuch 4 entspricht den von Wimmenauer angegebenen Bedingungen ¹⁾.

Kadmium.

Zur Analyse diente eine Lösung von Kadmiumsulfat. Ohne Rühren fällt das Metall bei Mengen

unterhalb 0,16 g nur auf einer polierten Schale ¹⁾ festhaftend und metallisch glänzend aus. Als Elektrolyt dient eine Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes, die durch Zusatz von Oxalsäure schwach sauer zu halten ist. Es bestand die Hoffnung, dass diese noch recht difficile Methode durch Anwendung der schnell rotierenden Anode verbessert werden könne. Doch erwies sich, wie die Versuche 2 bis 4 der Tabelle 6

¹⁾ l. c.

¹⁾ Siehe Classen, Elektrolyse, 4. Aufl., S. 175. Eisenberg, Dissertation, Heidelberg 1895.

Tabelle 7.

Nr.	HNO_3 (1,4) Kubikcentimeter	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. PbO_2	angew. PbO_2	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	20	1,5	2,1	65	1 Std.	0,4733	0,4733	± 0	Niederschlag } in ausgezeichnet } Ruhe
2	20	10	3,6	95	13 Min.	0,4712	0,4733	- 1,9	desgl.
3	20	10	3,8	95	15 Min.	0,4734	0,4733	+ 0,1	desgl.
4	20	10	3,6	95	15 Min.	0,4734	0,4733	+ 0,1	desgl.
5	20	10	3,6	95	15 Min.	0,4732	0,4733	- 0,1	desgl.

unter
Bewegen

Tabelle 8.

Nr.	KCN Gramm	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Ag	angew. Ag	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	3	0,4—0,5	3	22	3 Std.	0,4599	0,4597	+ 0,2	sehr gut in Ruhe
2	2	2,0	4,5	95	10 Min.	0,4584	0,4597	- 1,3	am Boden etwas schwammig
3	2	2,0	4,5	95	10 Min.	0,4590	0,4597	- 0,7	desgl.
4	2	2,0	4,5	95	15 Min.	0,4592	0,4597	- 0,5	desgl.
5	2	2,0	4,5	95	15 Min.	0,4589	0,4597	- 0,8	desgl.

unter
Bewegen

zeigen, der genannte Elektrolyt als ganz unzweckmässig für die Schnellmethode.

Bessere Resultate wurden bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung, wie sie auch Exner¹⁾ benutzte, erhalten. Das Metall erwies sich als festhaftend, nur die letzten Reste waren etwas schwammig. Diese Lösung mag daher Anwendung in der Praxis finden. Die Versuche 5 bis 7 beziehen sich auf dieselbe.

Blei.

Eine sehr wichtige Elektrolyse ist die des Bleis aus salpetersaurer Lösung unter Anwendung einer mattierten Platinschale als Anode nach Classens Angabe. Diese Methode ist ausgezeichnet und gibt schon in 1 Stunde das Resultat. Eine Abkürzung der Fällung auf 15 Minuten konnte durch Anwendung einer schnell rotierenden Anode mit einem Strom von 10 Amp. erzielt werden. Der Niederschlag steht dem unter normalen Verhältnissen erhaltenen in keiner Weise nach. Auch ist die Uebereinstimmung mit den angewandten Metallmengen ganz vorzüglich, wie Tabelle 7 zeigt. Die Platinschale war mattierte und Anode.

Silber.

Die elektrolytische Fällung des Silbers wird nur aus Cyankaliumlösung vorgenommen, jedoch wenig angewendet, da die Reduktion zu viel Zeit beansprucht. Durch intensive Bewegung des Elektrolyten lässt sich die Fällungsdauer, wie die folgenden Versuche zeigen, bei An-

wendung der vier- bis fünffachen Stromstärke auf 10 bis 15 Minuten abkürzen. Die Resultate sind im allgemeinen etwas zu niedrig. Der Fehler beträgt jedoch im Durchschnitt nicht mehr als $-0,2\%$, so dass diese Methode für die Praxis Beachtung verdient. Da Silber in den Lösungen nicht mehr nachzuweisen war, so mag das Minus mit einem Angriff der Platinkathode zusammenhängen¹⁾. Eine Gewichtsveränderung der Platinanode konnte nicht festgestellt werden.

Versuch 2 der Tabelle wurde dazu benutzt, zu untersuchen, ob die Tourenzahl der Anode von Einfluss auf die Spannung sei. Das Resultat war, dass Spannung und Stromstärke unabhängig von dieser Grösse sind, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Tourenzahl pro Minute	Amp.	Volt
700	2	4,55
525	2	4,55
450	2	4,55

Quecksilber.

Bei der Schnellbestimmung des Quecksilbers sowie den hierauf beschriebenen des Antimons und Zinns gelangten wir zu anderen Resultaten, als Exner sie verzeichnet. Das erstere Metall wurde aus salpetersaurer Lösung gefällt, die sich bekanntlich für die elektrolytische Bestimmung desselben unter normalen Bedingungen vorzüglich bewährt hat. Das Trocknen desselben erfolgte nach dem Abspülen mit absolutem Alkohol im Vakuumexsikkator. Beim Wieder-

1) l. c.

1) Vergl. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 11.

Tabelle 9.

Nr.	HNO_3 (1,4) Kubikcentimeter	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Hg	angew. Hg	Differenz Milligramm	Bemerkungen
1	1,5	1,0	1,8	23	1 $\frac{3}{4}$ Std.	0,2301	0,2303	— 0,2	in Ruhe
2	1	7	7,0	40—90	7 Min.	0,2288	0,2303	— 1,5	Verluste an Hg durch Verdampfen unter Erwärmen
3	1	7	6,5	95	5 Min.	0,2259	0,2303	— 4,4	
4	1	7	6,5	95	15 Min.	0,2278	0,2303	— 2,5	
5	1	4,2	6,1—5,5	22—45	20 Min.	0,2307	0,2303	+ 0,4	
6	1	4	6—5,6	22—45	20 Min.	0,2296	0,2303	— 0,7	
7	1	4	6—5,4	22—45	15 Min.	0,2304	0,2303	+ 0,1	

Tabelle 10.

Nr.	Na_2S (1,14) Kubikcentimeter	KCN Gramm	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Sb Prozent	angew. Sb	Diffusion Milligramm	Bemerkungen
1	80	KCN-Zusatz	1,5	1,3	60—70	1 $\frac{3}{4}$ Min.	0,1855	0,1855	— 0	in Ruhe
2	80	Na_2SbS_4 desgl.	5	3,2—2,7	95	20 Min.	0,1798	0,1855	— 5,7 mg	Niederschlag gut
3		desgl.	6	2,9	95	35 Min.	0,1835	0,1855	— 2,0 mg	unten schwammig
4		desgl.	6	2,8	95	65 Min.	0,1869	0,1855	+ 1,4 mg	ganzschwammig rotbraun
5	70	Na_2SbS_3 3 g	5	3,2	95	20 Min.	82,77	83,33	+ 0,56 %	angewandt Sb_2O_3 unter Bewegen
6		3 g	5	2,8	95	20 Min.	84,33	83,33	+ 1,0 %	
7		3 g	5	2,8	95	20 Min.	83,51	83,33	+ 0,18 %	

auflösen erlitt die Platinschale Gewichtsverlust. Versuch 1 der Tabelle 9 ist eine Fällung nach der alten Methode. Die Rubriken 2 bis 4 enthalten drei unter Bewegung des Elektrolyten ausgeführte Bestimmungen, bei hoher Temperatur und etwa 7 Amp. Stromdichte. Dieselben ergaben ein nur mehrere Milligramm zu geringes Metallgewicht. Der Grund hierfür konnte nur in Verlusten an Metall, vielleicht an Chlorid durch Verdampfen liegen, da Versuch 2, bei 40° eingeleitet, eine geringere Differenz ergab.

Wie die Versuche 5 bis 7 der Tabelle zeigen, muss man die Temperatur zwischen 20 und 40° halten, wenn man richtige Resultate erzielen will. Auch darf die Stromstärke ohne künstliche Abkühlung 4 Amp/qdm nicht überschreiten, da sich der Elektrolyt im anderen Fall über 40°, ja bis zum Sieden erwärmt.

Die Resultate sind unter dieser Vorsichtsmaassregel recht befriedigend und machen die Rührmethode auch für die Quecksilberbestimmung empfehlenswert. Exner will auch bei höherer Temperatur und Stromdichte gute Uebereinstimmung erhalten haben.

Antimon.

Für Antimon konnte nach der Rotationsmethode im Gegensatz zu Exner ein befriedigendes Resultat nicht erlangt werden.

Dasselbe wurde aus dem Sulfosalz in Schwefelnatriumlösung nach Classen reduziert. Zur Reduktion der Polysulfide diente nach der von Fischer¹⁾ herrührenden Modifikation Cyankalium²⁾.

Der in der Analyse häufiger vorkommende Fall ist der, dass das Antimon in fünfwertigem Zustand vorliegt. Wie die Tabelle 10 zeigt, bereitet gerade dieser Schwierigkeiten bei der Schnellreduktion. Elektrolysiert man zu kurz, so bleibt trotz des zugesetzten Cyankaliums bei etwa 5 Amp. und 3 Volt noch Metall in Lösung. Bei längerer Dauer ist die Fällung wohl vollkommen, jedoch der Rest schwammig. Es liegt dies wohl daran, dass Antimon bei höherer Spannung (nach Ost als SbS_4^{+++} -Ion) zur Anode wandert. Bemerkenswerterweise war auch das Antimon in Versuch 4 (Tabelle 10) rotbraun gefärbt.

Bei Dreiwertigkeit des Antimons waren die Ergebnisse etwas besser, wenn auch nicht so gut, wie Exner für diesen Fall angibt.

Das Metall war recht schön und die Fällung vollständig, während die Uebereinstimmung der Resultate nicht genügte (siehe Versuche 5 bis 7).

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2348 (1903).

2) Dass Exner den Zusatz von Cyankalium fälschlich als neu bezeichnet, hat Amberg l. c. bereits bemerkt.

Tabelle 11.

Nr.	Elektrolyt	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	gef. Sn	Sn Prozent	statt Sn Prozent	Differenz Prozent	Bemerkungen
Sn ⁺⁺⁺ 1	Ammonoxalat gesättigt 80 ccm	5—8	5—6	95	15 Min. + 3 "	0,1075	15,03	32,3	— 17,27	Bildung von Sn(OH) ₄ unter Bewegen
	desgl.	5—8	5—6	95	15 Min. + 3 "	0,0996	15,67	32,3	— 16,63	
	Bioxalat gesättigt 80 ccm	5—8	3,5—4,8	95	15 Min. + 3 "	0,0950	14,91	32,3	— 17,39	
Sn ⁺⁺ 4	Ammonoxalat gesättigt 80 ccm	5—8	4,5—6,0	95	15 Min. + 3 "	0,2212	33,82	37,41	— 3,64	
Sn ⁺⁺⁺ 5	(NH ₄) ₂ S 16 ccm	1,7—2,6	3,2—4,1	50—60	30 Min.	0,2052	32,47	32,20	+ 0,17	Nieder-schlag etwas schwammig

Tabelle 12.

Nr.	Salz AgNO ₃	gef. Ag	Ag Prozent	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	Tourenzahl	Bemerkungen
1	0,4468	0,2822	63,16	0,5	3,4	20	45 Min.	etwa 600	
2	0,4290	0,2718	63,39	0,5	3,4	20	60 Min.	etwa 600	
3	0,4290	0,2717	63,36	0,5	3,4	20	75 Min.	etwa 600	

Tabelle 13.

Nr.	Salz Pb(NO ₃) ₂	Pb O ₂	Prozent	statt Prozent	Differenz Prozent	Amp.	Volt	Temperatur Grad	Dauer	Tourenzahl
1	0,4524	0,3264	71,30	72,51	— 1,21	1,6	2	60	20 Min.	etwa 600
2	0,5546	0,3978	71,73	72,51	— 0,78	1,6	2	60	30 Min.	etwa 600
3	0,4478	0,3245	72,46	72,51	— 0,05	1,6	2	60	45 Min.	etwa 600

Die Antimonfällung unter Rotation der Anode bei höherer Stromstärke bedarf demnach noch einer eingehenden Bearbeitung.

Zinn.

Dasselbe gilt für die Zinnelektrolyse bei beschleunigter Fällung. Die von uns vorgenommenen Versuche stellten fest, dass weder die oxalsäure noch die Schwefelammoniumlösung ohne weiteres zur Schnellfällung geeignet sind. Besonders störend ist bei der ersten Lösung die Bildung der Zinnsäure, die natürlich bei der hohen Stromstärke von 5 bis 8 Amp. eine Verstärkung erfährt. Besonders heftig tritt dieselbe bei Anwendung des Stannisalzes auf. Bei Stannosalz ist deren Menge eine geringere. Die besten Aussichten scheint die Schwefelammoniumlösung für die Schnellmethode zu besitzen. Die folgende Tabelle bestätigt das Gesagte. Die angewandten Salze waren Zinnammoniumchlorid und -Chlorür.

Zur Reduktion der Polysulfide des Schwefelammoniums diente in Versuch 5 Natriumsulfid nach der Methode von Fischer.¹⁾

1) Siehe Dissertation 1904.

Um die Frage zu entscheiden, welchen Einfluss die intensive Bewegung des Elektrolyten als solche auf die Geschwindigkeit der Metallabscheidung hat, wurden die beiden folgenden Elektrolysen ausgeführt: erstens eine Silberfällung aus Cyankaliumlösung als Beispiel eines komplexen Salzes, zweitens die Fällung von Bleisuperoxyd aus salpetersaurer Lösung, also der Lösung eines primären Salzes, und zwar bei starker Durchmischung des Elektrolyten, jedoch unter normaler Stromstärke und Spannung.

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass die Silberfällung unter diesen Bedingungen in etwa 1 Stunde beendet ist, während die Fällung bei hoher Stromstärke nach S. 949 15 Minuten, ohne Rühren hingegen 3 Stunden dauert.

Die Tabelle 13 enthält die mit Blei vorgenommenen Versuche.

Die vollständige Reduktion des Bleis erfordert also bei normaler Stromstärke und lebhafter Durchmischung des Elektrolyten 45 Minuten, während dieselbe bei gleichzeitig sehr hoher Stromstärke 15 Minuten und nach der alten Methode 1 Stunde dauert.

Die beiden Beispiele zeigen, dass eine so hohe Beschleunigung der Metallabscheidung, wie wir sie bei den verschiedenen Metallen erzielt haben, durch eine lebhaftere Bewegung des Elektrolyten allein nicht möglich gewesen wäre. Zur Erreichung ausserordentlich grosser Beschleunigungen müssen Rotationsgeschwindigkeit und Stromstärke Hand in Hand gehen. Es lag ausserhalb unserer Möglichkeit, schon jetzt zu zeigen, welches das für jedes Metall bei einer bestimmten Tourenzahl vorhandene Stromoptimum ist, über welches hinaus eine lohnende Geschwindigkeitsvermehrung nicht mehr eintritt. Es muss diese Frage weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

Nickel fällt unter Rühren aus Ammonoxalatlösung sehr schön aus. Die Reduktion wird von 3 Stunden bis auf 50 Minuten Dauer beschleunigt, wenn aus heisser Lösung, auf 40 Minuten, wenn aus kalter Lösung elektrolysiert wird.

Zink. Die Schnellmethode lässt sich auf die Classensche Oxalatmethode des Zinks nicht anwenden, da sie dann zu Zinkschwamm führt. Gute Resultate gibt hingegen ein Elektrolyt von Natriumacetat und Essigsäure. Am schönsten wird der Niederschlag und am genauesten das Resultat aus alkalischer Lösung bei Cyankaliumzusatz (Anwendung einer Nickelkathode).

Kupfer. Die Schnellfällung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung mit oder ohne Schwefelsäure gibt befriedigende Resultate. Zur Ausfällung der letzten Mengen ist der Zusatz von Ammoniak nach Exner erforderlich. Die Fällungsdauer wird herabgesetzt von 6 Stunden auf 20 Minuten.

Wismut. Lebhaftes Rühren beschleunigt die Abscheidung aus salpetersaurer Lösung und vermindert die Schwammbildung, ohne sie ganz aufzuheben; infolgedessen ist eine genaue Bestimmung auch mit diesem Hilfsmittel vorläufig nicht möglich.

Kadmium. Auch bei Kadmium ist die Oxalatlösung für die Schnellmethode nicht geeignet, da eine Erhöhung der Stromstärke starke Schwammbildung nach sich zieht. Brauchbarer erwies sich die schwefelsaure Lösung, ohne dass sie jedoch die Schwammbildung ganz vermeidet. Die Fällungsdauer beträgt im letzten Falle 10 Minuten.

Blei. Das Rühren mit erhöhter Stromstärke verringert die Dauer der Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung von 1 Stunde auf 15 Minuten und beeinflusst das Resultat nicht im geringsten in nachteiliger Weise.

Silber. Die Schnellmethode beschleunigt die Silberreduktion aus Cyankaliumlösung

ganz bedeutend, dagegen wird die Beschaffenheit des Silbers dabei etwas benachteiligt.

Quecksilber. Die Schnellfällung gibt für Quecksilber in salpetersaurer Lösung gute Resultate, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu hoher Stromstärke vorgenommen wird (4 Amp.). Die Dauer beträgt dann 15 Min. statt 45.

Antimon. Die quantitative Fällung des Antimons in Schwefelnatriumlösung gelingt unter Beschleunigung bei Fünfwertigkeit des Antimons gar nicht und nur unsicher, bei Dreiwertigkeit innerhalb 30 Minuten.

Zinn. Die Oxalatmethode führte unter den Bedingungen der beschleunigten Fällung nicht zum Ziele, während die Schwefelammoniumfällung dazu geeignet scheint.

Die durch die Schnellmethode gegenüber der Fällung mit ruhenden Elektroden und Elektrolyten gewinnbare Zeit veranschaulicht übersichtlich die folgende Zusammenstellung, wenn man die besten Methoden für jedes Metall in Rechnung zieht.

Metall	Zeit bei a) Ruhe Stunden	Zeit bei b) Bewegung Minuten	Zeitverhältnis a : b
Nickel . . .	3	40	4,5 : 1
Zink . . .	2	15	8 : 1
Kupfer . . .	6	20	18 : 1
Kadmium . .	3	10	18 : 1
Blei . . .	1	15	4 : 1
Silber . . .	3	15	12 : 1
Quecksilber .	1 ³ / ₄	15	10 : 1
Antimon . .	1 ³ / ₄	30	4 : 1
Zinn . . .	6	20	18 : 1

II. Apparatives.

Die vorhandenen Rührstative¹⁾ sind nicht für die Elektrolyse konstruiert und ermöglichen ihre Anwendung zu diesem Zwecke nur unter Benutzung von mindestens einem Hilfsstativ²⁾, wodurch ein bequemes und sicheres Arbeiten sehr erschwert wird.

Aus diesem Grunde hat der eine von uns ein Rotationsstativ angegeben, um dessen Ausgestaltung sich die Firma Gebrüder Raacke, Aachen, bemüht hat³⁾. Da sich dasselbe im Gebrauch sehr gut bewährt, so mag eine kurze Beschreibung desselben an dieser Stelle Platz finden.

Der leitende Gedanke bei der Konstruktion des Statives war der, alle zur Ausführung der Elektrolyse nötigen Teile auf einem möglichst kleinen Raum unter Benutzung einer einzigen Stütze anzuordnen.

1) Siehe Katalog von Kaehler & Martini.

2) Smith, Analysis by Electrolysis 1903.

3) Dasselbe ist zum Gebrauchsmuster angemeldet und von genannter Firma zu beziehen.

Ferner war die Möglichkeit zu bieten, mit Hilfe des Apparates in einfachster Weise die Drehbewegung von einer Transmissionswelle aus auf die Drehwelle der Anode zu übertragen. Ein hohler Metallstab *a* (siehe Fig. 212) ist in dem schweren Fusse *a*₁ gut befestigt. Um den Metallstab ist eine etwa 10 cm lange Welle *b* drehbar angeordnet, auf die die Drehbewegung von der Transmissionswelle aus zunächst übertragen wird. Das Wellenlager *c* ist auf dem Eisenstabe leicht verschiebbar und durch eine schraubbare Federklemme in beliebiger Höhe feststellbar. Dasselbe setzt sich nach oben fort in einen hohlzylindrischen, dazu senkrechten Metallarm *d*, in dem der eigentliche Rührarm *d*₁ horizontal ver-

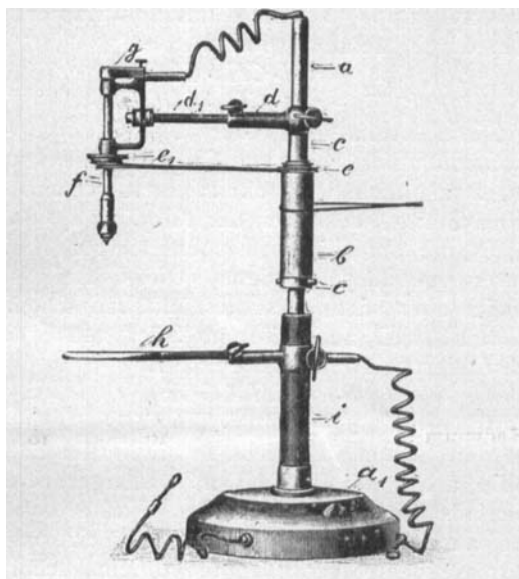


Fig. 212.

schiebbar, sowie um seine Achse drehbar eingebaut ist und ebenfalls in beliebiger Lage festgestellt werden kann.

Die Länge der Uebertragungswelle sowie deren Verschiebbarkeit machen den Experimentator möglichst unabhängig von der festliegenden Höhe der Antriebswelle und ermöglichen ohne Störung der Elektrolyse ein Auf- und Niederstellen der Rührelektrode.

Der Antriebzcylinder besitzt an seinem oberen Ende ein Stufenrad *e*, von dem aus die Drehbewegung auf das gegenüberliegende Rädchen *e*₁ der Rührwelle *f* übertragen wird. Man kann auf diese Weise bei gegebener Umdrehungszahl der Transmissionswelle, bzw. der Uebertragungswelle die Rührgeschwindigkeit beliebig variieren. Mehrere von derselben Transmission angetriebene rotierende Elektroden können dem-

nach unabhängig voneinander auf ganz verschiedene Tourenzahl gebracht werden.

An dem oberen Ende der Rührwelle liegt eine Schleifbürste *g*, zu welcher der elektrische Strom geführt wird. Der dazu dienende Leitungsdraht geht durch den Hohlraum des Eisenstabes. Zur Befestigung der Rührelektrode dient eine sehr bequeme Verschraubung am unteren Ende der Rührwelle, die eine selbsttätige Centrierung hervorruft und zugleich besten Kontakt gewährleistet.

Da sich, wie erwähnt, zur Elektrolyse unter Rühren die Classensche Platinschale als zweckmässigste Kathodenform erweist, so musste noch der Ring *h* mit drei Platinspitzen als Standort für die Schale angeordnet werden. Damit der Kathodenkörper oder Elektrodenbehälter selbst bei starker Vibration des Stabes durchaus ruhig steht, wurde zur Feststellung des Ringes um den Eisenstab eine Röhre *i* von angemessenem Durchmesser aus nichtleitendem Materiale unabhängig von dem ersteren in den Fuss des Statives eingesetzt, so dass eine Uebertragung der Schwingungen nicht eintritt. Versuche zeigten, dass selbst bei etwa 1600 Touren pro Minute eine aufgesetzte Platinschale vollkommen in Ruhe verbleibt. Ein zweiter Messingring kann mit seinem Arm federnd an den Isolierzylinder angebracht werden und dient zum Auflegen einer Asbestscheibe, wenn der Elektrolyt erhitzt werden soll. Ausserdem hat der Fuss des Statives eine cylindrische Vertikalöffnung, in die ein leichter Stab mit horizontalem Arm und daran befindlicher Klemme zum Festhalten eines Thermometers federnd eingesetzt werden kann. An dem oberen Ende der Rührwelle lässt sich bequem noch ein Tourenzähler anbringen. Die Transmissionswelle erhält bei demselben Durchmesser wie der Antriebzcylinder am besten eine Tourenzahl von etwa 500 pro Minute.

Schlussbetrachtung.

Die Einführung der elektrolytischen Schnellmethoden in die Metallelektrolyse wird ganz besonders davon abhängen, ob und bis zu welchem Grade dieselben auch zu Metalltrennungen verwendbar sind, zumal komplexe Salze weniger geeignet zur Rührelektrolyse zu sein scheinen. Diese sehr interessanten Untersuchungen werden zur Zeit im hiesigen Institut in Angriff genommen. Auch sollen noch viele Einzelfällungen genauer durchgearbeitet werden, da der Zweck dieser Arbeit hauptsächlich war, die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes zu erleichtern.

(Eingegangen: 18. November.)