

Referate.

Die Fortschritte der quantitativen Analyse durch Elektrolyse

während des Jahres 1896.

Bearbeitet von WALTHER LÖB.

Es entspricht dem natürlichen Entwicklungsgang, daß mit der fortschreitenden theoretischen Erkenntnis die Arbeit des Ordnen und Sichtens an Stelle der des rein empirischen Sammelns von Beobachtungen tritt. Die notwendigen Angaben über Stromverhältnisse sind in ihrer maßgebenden Bedeutung für das Gelingen der quantitativen elektrolytischen Metallfällung klar gelegt worden, und die hieraus erwachsenden Anforderungen an eine exakte Beschreibung der Methoden haben eine genaue Revision des angehäuften Materials notwendig gemacht. Dieser Aufgabe hat sich im Laufe der letzten Jahre A. CLASSEN mit Unterstützung seiner Assistenten und Schüler unterzogen. Die gesammelten Ergebnisse finden sich in möglichster Vollständigkeit in dem zu Beginn des Jahres 1897 erschienenen, von A. CLASSEN unter Mitwirkung des Referenten verfaßten Leitfaden der quantitativen Elektroanalyse, welcher als 4. Auflage des bekannten Lehrbuches sich von den früheren Auflagen durch eine, den heutigen Anschauungen entsprechende theoretische Einleitung unterscheidet. In demselben wird die Bedeutung der einzelnen Stromgrößen für den Gang der Versuche klar gelegt.

B. NEUMANN hat gleichzeitig eine „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“ herausgegeben.

Der Feststellung geeigneter Versuchsbedingungen bei bereits bekannten Methoden und einer eingehenden Kritik derselben dient unter den Veröffentlichungen des Jahres 1896 die Arbeit von M. HEIDENREICH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1585). Es wurden hauptsächlich die von SMITH gegebenen Methoden einer Nachprüfung unterzogen, welche sich auf die quantitative Bestimmung von Eisen, Kupfer, Cadmium, Silber, Molybdän und Uran beziehen. Die von HEIDENREICH erhaltenen Resultate sind im allgemeinen wenig befriedigend. Das Eisen nach SMITH's Vorschrift aus citronensaurer Lösung gefällt, enthält stets Kohlenstoff; die Verwendung von Dinatriumphosphat zur elektrolytischen Fällung von Cadmium und Silber läßt stets die Niederschläge schwammig auftreten; Molybdän und Uran konnten überhaupt nicht quantitativ ausgeschieden werden.

Für die Trennungen zweier Metalle wurden gleichfalls die nötigen Bedingungen festzustellen versucht und folgende Daten als die zweckmäßigsten gegeben:

1. Trennung des Bleies vom Quecksilber. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon 20–30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3–1.4), bei einer Stromdichte $ND_{100}=0.2-0.5$ Amp.

2. Trennung des Kupfers vom Zink. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon etwa 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3). Die Spannung muß unterhalb 1.4 Volt bleiben. Es scheidet sich nur Kupfer ab.

3. Trennung des Kupfers vom Cadmium. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon 15 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.09). Die Spannung muß unter 1.85 Volt bleiben, es wird dann bei einer Stromdichte $ND_{100}=0.03-0.07$ nur das Kupfer gefällt.

4. Trennung des Silbers vom Kupfer. Aus der Lösung der Doppelcyanide scheidet sich bei einer Spannung von 1–1.39 Volt und einer Stromdichte $ND_{100}=0.03-0.19$ Amp. nur das Silber ab, so daß eine Trennung des letzteren vom Kupfer und in gleicher Weise auch vom Zink glatt gelingt. Die Temperatur hält man dabei am besten auf 60–70°. Analog verläuft die Trennung von Quecksilber und Zink sowie von Quecksilber und Nickel.

Eine elektrolytische quantitative Trennung von Silber und Blei liefs sich nicht ausführen.

Einer weiteren Ausführung ihrer bereits im vorigen Jahre (s. Ref. von CLASSEN und LÖB, *Diese Zeitschr.* 12, 399) veröffentlichten Methoden haben ED. JORDIS und C. ENGELS sich befleissigt.

Ersterer (*Zeitschr. Elektrochemie* 2, 655) sucht seine Methode derart umzugestalten, daß die mannigfachen Einwände, welche von Seiten CLASSEN's, NISSENSON's und NEUMANN's erhoben sind, hinfällig werden. Er giebt schliesslich folgende endgültige Vorschrift, welche freilich an Bequemlichkeit und Einfachheit noch viel zu wünschen übrig läßt und zweifellos hinter der CLASSEN'schen Oxalatmethode zurücksteht.

Zu der nicht unter 0.3–0.5 g Zink enthaltenden neutralen Zinklösung giebt man 2 g schwefelsaures und 5–7 g milchsaures Ammon, säuert mit einigen Tropfen Milchsäure an und elektrolysiert unter Benutzung einer Rührvorrichtung mit $ND_{100}=1.0-1.5$ Amp. Nach 40–60 Minuten gießt man den Elektrolyten in eine zweite Schale um und beendet in dieser, was 20–25 Minuten erfordert, mit gleicher Stromdichte. Vorteilhaft ist eine etwas konzentriertere Lösung: ca. 120–150 ccm. Erhitzt man während der Elektrolyse die Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur, so geht die Abscheidung des Zinkes noch schneller von statten.

Eine Bestätigung der genauen Resultate mittels der Oxalatmethode für Zink gab WAGNER (*Zeitschr. Elektrochemie* 3, 19), welcher in einer früheren Arbeit (*Zeitschr. Elektrochemie* 2, 613) seine Erfahrungen über quantitative Elektrolyse mitgeteilt hatte und bezüglich der Zinkbestimmung durch Nichtbefolgung der Vorschrift schlechte Resultate erhalten hatte.

C. ENGELS (*Zeitschr. Elektrochemie* 3, 286 und 305) hat die quantitative Manganbestimmung als Mangansuperoxyd unter Zusatz von Chromalaun und Ammoniumacetat weiter ausgearbeitet. Will man das Verfahren zur direkten Bestimmung des Mangans in Manganaten und Permanganaten verwerten, so wird die essigsaure Lösung derselben mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung versetzt, der Überschufs des letzteren durch Chromsäure zerstört, und die Lösung sofort elektrolysiert. Die Spannung und Intensität kann innerhalb

weiter Grenzen variieren. Die schwachen Ströme einer Thermosäule (0.4 Amp. bei 80°) genügen, um 0.25 g Manganoxyd in $2\frac{1}{2}$ Stunden auszuscheiden. Während bei dieser Temperatur das Mangan bereits bei 1 Volt gefällt wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur 1.25 Volt erforderlich.

Ist das Mangan in zur Elektrolyse ungeeigneter Lösung, etwa mit anderen Metallsalzen vermengt, vorhanden, so fällt man nach dem Verfahren von JANASCH mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd und löst den erhaltenen Niederschlag in Essigsäure, welche behufs der Elektrolyse mit Ammoniak wieder neutralisiert werden muß, auf.

Des weiteren stellte ENGELS Versuche an, den Chromalaun durch andere reduzierende Substanzen, wie Alkohol, Hydroxylamin und Harnstoff zu ersetzen. Nur der erstere bewährt sich, wenn auch nicht mit der Sicherheit wie Chromalaun. Der Verf. giebt Erklärungsversuche für die Wirkungsweise der reduzierenden Substanzen, ohne jedoch die Theorie der Chromalaunwirkung bisher sicher erkannt zu haben.

Der elektrolytischen Bestimmung von Eisen, Nickel und Zink ist eine Arbeit von H. H. NICHOLSON und S. AVERY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 654) gewidmet.

Die Verf. stellen fest, daß Eisen bei Gegenwart organischer Säuren oder Stoffe, wie Zucker, Glycerin u. s. w. stets kohlenstoffhaltig ausgeschieden wird, nur Oxalsäure und Ameisensäure lassen kohlenstoffreies Metall zur Fällung gelangen. Ein Zusatz von Borax soll die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Ammoniumoxalathaltiger Lösung begünstigen. Für die Nickelbestimmung bewährt sich der von SMITH und MUHR empfohlene Zusatz von Ammoniumtartrat; wobei im Gegensatz zu dem Eisen Kohlenstoff nicht in das Metall mit übergeht.

Für die Zinkbestimmung führen die vorgeschlagenen Methoden meistens zu befriedigenden Ergebnissen. Gute Resultate giebt auch die folgende, von den Verf. empfohlene Zusammensetzung der Elektrolysenflüssigkeit. Zu 150 ccm Wasser, welches ca. 0.06 g Zink in Form eines Salzes enthält, werden 4—5 ccm Ameisensäure und $1-1\frac{1}{2}$ g Soda zugesetzt und die Lösung 3 Stunden lang mit einem Strome bis zu 1 Amp. elektrolysiert.

Eine neue Verwendung der quantitativen Elektrolyse enthält die Veröffentlichung von MAYENÇON (*Berg-Hüttenm. Ztg.* 55, 333), welcher den Strom zur Bestimmung der Kieselsäure in Silikaten benutzt. Alle Silikate, die pulverförmig mit Wasser zu einem Schlamm oder Brei angerieben werden, liefern bei dem Stromdurchgange an der positiven Elektrode lösliche Kieselsäure. Die Ausführung, welche an Talk, Glimmer und Turmalin erprobt wurde, ist die folgende. Eine kleine Menge Silikat wird, zu einem Brei angerührt, auf eine mit dem negativen Pol in Verbindung stehende Metallplatte gebracht, mit Filtrierpapier bedeckt und auf dieses eine zweite Metallplatte gelegt, welche mit dem positiven Pol in Verbindung steht. Glüht man die letztere Platte nach Beendigung der Elektrolyse aus, so bleibt die Kieselsäure als körniger Niederschlag zurück. Wendet man als positive Metallplatte Silber, Zink oder Kupfer an, so entstehen die entsprechenden Silikate, die durch Behandlung mit Säuren zersetzt werden.

Beiträge zur Elektroanalyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe lieferte M. ENGELS (*Chem. Rundsch.* 1896, 5 u. 20). Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, eine elektrolytische Trennung des Eisens vom Mangan

in der Weise zu bewerkstelligen, daß der Mangengehalt sofort ermittelt wird. ENGELS giebt folgende Vorschrift: Eisen und Mangan werden in Form ihrer Oxydulammoniumsulfate in Wasser gelöst und in eine gleichzeitig als Kathode dienende Platinschale gebracht. Der Anodenraum wird durch ein Becherglas gebildet, welches durch ein Heberrohr mit der Platinschale in Verbindung steht und die positive Elektrode enthält. Nun wird mit Schwefelsäure angesäuert, ein Wasserstoffstrom durch den Anodenraum zur Reduktion höherer Oxydationsstufen des Mangans eingeleitet und mit 40–60 Volt elektrolysiert, welche bei dem großen Widerstande nur 0.4–0.6 Amp. erzeugten. Es soll dann quantitativ das Mangan an der Anode als Superoxyd abgeschieden werden, während in der Kathodenflüssigkeit sich alles Eisen befindet. Der Methode fehlt natürlich jede praktische Bedeutung.

Des weiteren beschäftigt sich der Verf. mit der Prüfung einiger von anderen Forschern gegebenen Vorschriften, ohne in allen Fällen deren Angaben bestätigen zu können. Für die Trennung des Eisens vom Aluminium erwies sich in alkalischer Lösung Zusatz von Seignettesalz als zweckmäßig.

Man kann sich der Erkenntnis nicht verschließen, daß die wesentlichen Neuerungen in den Methoden der quantitativen Elektrolyse sehr geringfügig sind. Das Gebiet ist zum größten Teile durchgearbeitet. Der rechte Nutzen dieser analytischen Spezialform tritt erst dann zu Tage, wenn sie sich als leicht zu handhabende Methode in den allgemeinen Gang quantitativer Analysen einfügt. Die diese Aufgabe erzielenden Bestrebungen sind namentlich in der Praxis recht zahlreich und haben sich vielfach bewährt.

So hat C. W. THOMPSON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 179) eine Methode der Analyse von Legierungen von Blei, Zinn, Antimon und Kupfer beschrieben, in der chemische und elektrolytische Operationen in geeigneter Weise verwertet werden, ohne daß direkte Neuerungen in den einzelnen Metallfällungen durch den Strom zu verzeichnen wären.

Ferner haben W. B. RISING und VICTOR LENHER (*Journ. Am. Chem. Soc.* 1896) eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober ausgearbeitet. Nach dem Aufschließen mit Bromwasserstoffsäure und dem Neutralisieren mit Kalilauge stellt man durch Zusatz von Cyankalium eine klare Lösung dar, aus der mit schwachen Strömen das Quecksilber quantitativ auf Platin sich abscheiden läßt.

Bei den in der Praxis am häufigsten zur Analyse gelangenden Metall- oder Erzmengen ist es wesentlich, den gegenseitigen Einfluß verschiedener Metalle auf die quantitative Ausfällbarkeit zu kennen. B. NEUMANN hat die elektrolytische Bleibestimmung bei Gegenwart von Arsen, Selen und Mangan einer Prüfung unterzogen (*Chem.-Ztg.* 20, 381). Der Verf. liefert den experimentellen Nachweis, daß die elektrolytische Bleibestimmung aus salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Arsen und Selen total falsche Resultate liefert, während die Gegenwart von Mangan bei genügendem Säurezusatz einen störenden Einfluß auf das Resultat nicht auszuüben scheint. —

A. HALLARD hat eine Analyse des industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege bekannt gegeben (*Compt. rend.* 123, 1003 u. 1063). Es handelt sich hier um eine geschickte Verwendung bekannter von RICHE, HAMPE, CLASSEN und anderen angegebenen Methoden. Es gelingt dem Verf. auch die Verunreinigungen des Kupfers, wie Arsen, Antimon, Nickel und Kobalt, Eisen, Silber, Blei und

Schwefel quantitativ teils gravimetrisch teils elektrolytisch zu bestimmen. Die dabei verwandten Methoden sind bekannt.

Beachtung verdienen die Versuche von R. PAULI, eine Trennung von Metallen mittels löslicher Anoden herbeizuführen (*Elektrochem. Zeitschr.* 3, 180 und 222). Die Möglichkeit, Metalle, welche sich in Form von Metallsalzen in einem Elektrolyt befinden, zu trennen, beruht auf dem Umstand, daß die verschiedenen Metalle ihren Lösungen gegenüber einen verschiedenen osmotischen Druck besitzen. Überall da, wo z. B. Zink in die Salzlösung eines beliebigen Metalles getaucht das betreffende Metall auf sich niederschlägt, ist dies ein Beweis, daß der osmotische Druck des Zinkes gegenüber der betreffenden Lösung größer ist, als der des auf dem Zink sich ablagernden Metalles. Bezeichnet man diese Art der Metallausscheidung als Kontaktvermetallung, so ist es klar, daß es ebenso viele galvanischen Elemente geben muß, als es Kontaktvermetallungen giebt und zwar Elemente, welche nach dem Typus des DANIELL'schen dadurch charakterisiert sind, daß, wo im letzteren die Kupfervitriollösung ist, die Metallsalzlösung gebracht wird, mittels welcher man kontaktmetallisieren kann, während an Stelle des Zinksulfates die Metallsalzlösung desjenigen Metalles gebracht wird, auf welchem eine solche Kontaktmetallierung möglich ist. Keines der so konstruierten Elemente wird nun in seinem Betriebe gestört, wenn an Stelle der Kupfersulfatlösung ein Gemisch mehrerer Metallsalze gebracht wird, vorausgesetzt nur, daß die noch vorhandenen Metalle solche sind, deren osmotischer Druck gleich oder kleiner ist als der osmotische Druck der an Stelle des Zinksulfates befindlichen Kombination.

Folgende Metalltrennungen lassen sich ohne weiteres und nach Ansicht des Verf. technisch ausführen:

Kobalt von Eisen aus einer Eisen-Kobaltlösung, Eisen von Zink aus einer Eisen-Zinklösung, Eisen von Kupfer aus einer Eisen-Kupferlösung, Zink von Silber aus einer Silber-Zinklösung, Blei von Quecksilber aus einer Blei-Quecksilberlösung u. s. f.

Als praktisches Beispiel giebt der Verf. das folgende an:

Eine abgewogene Menge von käuflichem Grauspießglanz wurde in Salzsäure gelöst, die entstandene Eisen-Antimonchloridlösung filtriert und auf 200 ccm mit Wasser verdünnt. In 100 ccm einer solchen Lösung waren nach gravimetrischer Bestimmung 0.2463 g Antimon.

Die übrigen 100 ccm wurden in einen Thoneylinder gebracht, in welchen ein Kupfercylinder ragte. Der Thoneylinder befand sich in einem Gefäß, das mit Salmiak gefüllt war und einen den Thoneylinder umhüllenden Cylindermantel aus Eisen enthielt. Diese Anordnung repräsentiert ein galvanisches Element, in dem, sobald man Eisen und Kupfer metallisch verbindet, Eisen in Lösung geht und Antimon sich abscheidet. Bei obigem Versuch war das Element, dessen Spannung ca. 2—3 Volt betrug, 6—7 Stunden geschlossen, während welcher Zeit ein kleines Rührwerk die Eisen-Antimonchloridlösung in Bewegung hielt. Die Spannung war nach dieser Zeit auf Null gesunken. Die Gewichtszunahme der Kupferplatte betrug 0.2438 g.

Zum Schlusse möge noch eine Arbeit von ULLMANN Erwähnung finden über die Abscheidungsformen des Kupfers (Privatmitteilung an den Referenten, erscheint in den *Berichten deutscher Naturforscher und Ärzte 1896* und *Zeitschr. f. Elektrochemie*).

Wenn durch eine Kupferlösung der elektrische Strom geleitet wird, so entsteht bekanntlich an der Kathode entweder ein blanker, metallischer Kupfer-niederschlag oder aber eine pulverige bis schwammige Ausfällung von rot-brauner bis schwarzer Farbe. — Der Verf. elektrolysierte neutrale Kupfersulfat-lösungen zwischen Kupferplatten und hat die Bedingungen von Neuem unter-sucht, unter welchen der Kupferniederschlag aufhört sich blank auszuschcheiden. Er berücksichtigt dabei neben Stromstärke auf die Flächeneinheit (Stromdichte) und Konzentration der Lösung, die Zeit, welche von Stromschluß bis zum Ein-tritt der Schwarzfärbung verfließt. ULLMANN war bemüht, durch die Versuchs-anordnung Stromlinien sowohl, wie die (durch die Stromleitung bedingten) Konzentrationsänderungen möglichst normal verlaufen zu lassen; die Elektroden lagen horizontal und die obere Elektrode war Kathode.

Für eine Kupfersulfatlösung von bestimmter Konzentration ergab sich zunächst die Gesetzmäßigkeit, daß das Produkt aus Stromstärke mal der Wurzel aus der Zeit, welche vom Stromschluß bis zum Schwarzwerden der Kathode verfließt, eine Konstante bildet:

$$i \sqrt{t} = \text{konstant.}$$

Bei Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentration ergab sich, daß diese Konstanten proportional der Konzentration der Lösungen (m) sind; also

$$\frac{i \sqrt{t}}{m} = \text{konstant.}$$

Der Abstand der Elektroden ist ohne Einfluß auf diese Vorgänge, wie auch bereits MAGNUS gefunden hat.
