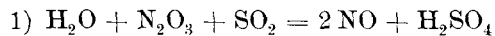


zu NO und NO₂ aufgelöst. Es ist aber nicht richtig, aus dem Umstand, daß N₂O₃ auf die Dauer im Gaszustande nicht bestehen kann, den Schluß zu ziehen, daß es auch die kurze Frist, welche ihm in der Bleikammer geschenkt wird, bis es dem Anstoß eines Moleküls schwefliger Säure unterliegt, nicht bestehen könne; wir können im Gegenteil aus den oben mitgeteilten Versuchen schließen, daß seine Lebenszeit mit einigen Minuten nicht zu hoch bemessen ist. Und gerade Stickoxyd und salpetrige Säure sind es auch, die, um mit Lunges Worten zu reden, der Kammer erst ihr eigentümliches Gepräge verleihen. Niemand, ob er nun als Chemiker oder Vorarbeiter nur einen Tag lang eine Bleikammer geführt hat, oder ob er jahrelang einer Schwefelsäurefabrik vorgestanden hat, kann sich dem Eindruck entziehen, daß gerade in dem vordersten Teil der Kammer, wo die Reaktion am stärksten, die Temperatur am höchsten, die Schwefelsäurebildung am größten ist, das Stickoxyd die Hauptrolle spielt; denn die Farbe der Kammerngase ist da auch am hellsten. Und ebenso geht, wieder aus Lunges Arbeiten, für den Hauptteil der Kammer, wo sich die Reaktion in ruhigeren Bahnen bewegt, N₂O₃ als charakteristische Stickstoffverbindung hervor. Ganz am Ende aber, wo die Kammer kalt wird, die Reaktion erschlappt und nur noch spärliche Tropfen einer dünnen Schwefelsäure liefert, da findet man schließlich auch eine geringe Menge NO₂ als ein Zeichen von Altersschwäche. Und dieses Stickstoffperoxyd will Lunge jetzt als typisch für die ganze Kammer hinstellen. Das kann und wird er auf die Dauer nicht aufrecht halten. Es kann gar nicht ausbleiben, daß er über kurz oder lang zu seiner ersten Liebe, der Theorie von Berzelius, Weber und Hasenclever zurückkehrt, die er nur verstoßen hat, weil er sich in irrigen Ansichten über die Aufführung ihres ersten Abkömmlings, des Stickoxyds, bewegte.

Und wenn er zu der Annahme zurückgekehrt sein wird, daß der ganze Bleikammerprozeß sich schematisch durch die beiden einfachen Gleichungen:



ausdrückt, dann wird er sich vielleicht die Frage vorlegen: Ist salpetrige Säure wirklich ein Oxydationsmittel? Ist schweflige Säure eine reduzierende Substanz? Kann man annehmen, daß die salpetrige Säure, welche soeben erst unter großer Wärmeentwicklung und in geradezu verblüffend schnell

verlaufender Reaktion aus Stickoxyd entstanden ist, so wenig innere Festigkeit besitzt, daß sie schleunigst ihren Sauerstoff unter Rückbildung von Stickoxyd an schweflige Säure weitergibt, also an einen Körper, für welchen die Trägheit, mit der er Sauerstoff aufnimmt, gerade die charakteristische Eigenschaft ist? Und warum findet diese scheinbare Sauerstoffübertragung nur statt bei Gegenwart von Wasser? Warum besteht die Reaktion:



nicht?

Und dann wird er sich vielleicht erinnern, daß auch in wässriger Lösung salpetrige Säure kein typisches Oxydationsmittel, und schweflige Säure keine hervorragend reduzierende Substanz ist, daß aber doch, wenn die beiden zusammengebracht werden, in auffallend schnell verlaufender Reaktion ein Zwischenkörper, die Nitrososulfosäure gebildet wird, welche bald wieder zerfällt und dabei Schwefelsäure abspaltet, so daß der Schein erweckt wird, als habe die salpetrige Säure die schweflige Säure oxydiert. Und anscheinend dieselbe Oxydation findet auch in der Bleikammer statt. Kann nicht auch dieser Schein trügen?

Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers.

Mitteilungen aus dem wissenschaftl. Labor. der chem. Fabrik von Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn.

Von Dr. A. KUFFERATH.

(Eingeg. d. 15./10. 1904.)

Bei einer Reihe elektrolytischer Kupferbestimmungen machte Verf. die Beobachtung, daß es möglich ist, brauchbare Zahlen zu erhalten, wenn man der zu analysierenden Kupferlösung Formaldehyd, und zwar als die reine 38–40%ige Formollösung des Handels zusetzt. Die Genauigkeit, mit welchen die Analysenresultate übereinstimmen, ist, wie von vornherein betont werden möge, keine so große, wie bei den vorzüglichen Verfahren nach Classen¹⁾, dürfte aber für diejenigen technischen Bestimmungen, bei welchen es auf Bruchteile von Prozenten nicht ankommt, genügen. Eine Abnutzung der Elektroden²⁾ tritt, wie Verf. bei einer großen

¹⁾ Classen, Quantit. Elektrolyse IV. Aufl.

²⁾ Bei Zusatz von Harnstoff tritt geringe Auflösung von Platin an der Anode ein (Verfahren nach Engels).

Als Verf. einmal zu Versuchszwecken etwas mehr als 8 g Nickelammoniumsulfat puriss. cryst. Marquart mit 4 g reiner Borsäure elektrolysierte (Vgl. Hager, Handbuch d. pharm. Praxis 2, 476), nahm die Kathode, die Platinschale, um 2 mg ab; es wurde nur 13,89 % Nickel abgeschieden gegen 15,10 % ohne Borsäurezusatz bei sonst gleicher Versuchsanordnung.

Zahl von Bestimmungen feststellen konnte, nicht ein; der Zusatz von Formollösung verursacht geringe Kosten³⁾. Gelegentlich einer Elektrolyse von reiner Nickelammoniumsulfatlösung zeigte sich, daß geringe Mengen Formaldehyd die quantitative Abscheidung des Nickels hindern oder so erheblich verzögern, daß der Gedanke nahe lag, Formaldehydzusatz könne in schwach schwefelsaurer Lösung eine Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel und Kobalt ermöglichen; dies ist tatsächlich der Fall. Der Beweis wurde geführt, indem Kupfersulfatlösungen von bekanntem Gehalt, hergestellt durch Auflösen abgewogener Mengen metallischen Kupfers (Durchschnittsprobe aus einem größeren Quantum kleiner Drahtstücke) in verd. Schwefelsäure unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure, zusammen mit Lösungen von Eisen- oder Nickel- oder Kobaltsalz der Elektrolyse unterworfen wurden. Das Ergebnis war wie folgt:

Abgewog. Menge Kupfer	Zusätze	Elektrolyt. abgeschied. Kupfer	Ent- sprechend in %
1,3200 g	1,5 g Ferrosulfat und Formol	1,3185	99,88
1,7831 "	1,5 g Nickelam- moniumsulfat u. Formol	1,7808	99,87
1,4521 "	1,5 g Kobaltsulfat und Formol	1,4510	99,92
0,8150 "	nur Formol	0,8139	99,86
1,4640 "	Harnstoff nach Engels	1,4598	99,71

Die zu analysierenden Lösungen wurden in der Platinschale auf etwa 130 ccm aufgefüllt, 1,5–2 g Formollösung zugesetzt und bei einer Temperatur von 60–65° ein Strom von 2,5–3 Amp. und etwa 2 Volt so lange durchgeleitet, bis eine kleine herauspipettierte Probe mit Schwefelwasserstoffwasser keine Reaktion auf Kupfer mehr gab, alsdann wurde ohne Stromunterbrechung mit destilliertem Wasser ausgewaschen, zweimal mit Alkohol von 95 % und zuletzt mit wenig trockenem Äther nachgespült; das Trocknen geschah lediglich im Vakuum über Schwefelsäure, wodurch eine oberflächliche Oxydation des Niederschlages, wie sie im Luftbade leicht eintritt, vermieden wurde. Die ganze Analyse kann ohne große Mühe in 2–2½ Stunden vollendet werden.

Was die Apparatur anbetrifft, so verwendet Verf. ausschließlich Platinschalen von 9 cm Durchmesser, 4,5 cm Tiefe und etwa 70 g Gewicht⁴⁾ und gibt dem Inneren derselben eine schwache Mattierung durch behutsames Ausreiben mit gesiebtem Glaspulver. Die Schale ruht auf

³⁾ 1 kg schwefelsaures Hydroxylamin kostet 50 M; 1 kg reiner Harnstoff kostet 14,50 M; 1 kg Formollösung kostet nur 1,20 M.

⁴⁾ Verf. gibt für die große Beanspruchung im Fabriklaboratorium den stärkern 70 g-Schalen den Vorzug vor den dünnwandigen von 30–35 g, weil sie nicht so leicht unerwünschten Verbiegungen und Verbeulungen ausgesetzt sind.

einem konstanten Wasserbad, welches durch einen angelöteten Kupferblechstreifen oder Draht mit dem negativen Stromzweig verbunden ist. Das Bad steht auf einer Asbest- oder Fensterglasplatte. Die Anode, ein etwa 1 mm dicker Platin-draht, der zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge zu einer Spirale in horizontaler Ebene aufgerollt wurde, hängt tief in die zu elektrolysierende Lösung hinab, so daß die aufsteigenden Gasblasen der Flüssigkeit eine geringe Bewegung erteilen. Getragen und isoliert wird die Anode durch einen umgekehrt an einem gewöhnlichen Stativ befestigten Trichter von 8 cm Durchmesser, dessen Rand eben den Flüssigkeitsspiegel berührt; einem Verspritzen von Substanz durch die Gasblasen der Anode wird dadurch vorgebeugt. Diese wohlfeile, allen Anforderungen genügende Einrichtung machte die Anschaffung von speziellen Apparaten, Glasstativen u. dgl. m. entbehrlich. Der Strom wurde einer Lichtleitung (110 Volt) entnommen und durch Flüssigkeitswiderstand (zwei Akkumulatorengläser, halb gefüllt mit ganz schwacher Sodalaug, in welche dünne Walzbleiplatten verschiebbar eingehängt sind) nach Bedarf geregelt. Die Hartmann u. Braunschen Meßinstrumente, sowie der einfache praktische Ausschalter nach Löb⁵⁾ sind zwischen Zelle und Widerstand eingeschaltet.

Um das Verfahren mit Formaldehyd, soweit die Zeit es ihm gestattete, genauer auszuprobieren, führte Verf. eine Serie Bestimmungen mit reiner Kupfersulfatlösung (ungefähr 100 g Kupfersulfat puriss. pro anal. Marquart im Liter) aus; jedesmal 40 ccm derselben wurden mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser auf 130 ccm etwa aufgefüllt, auf 60–65° erwärmt und mit verschiedenen Zusätzen elektrolysiert. Dabei ergaben zwei Bestimmungen mit 2 g Formol allein die Mengen Kupfer: 1,0325 und 1,0327 g, eine Analyse mit 2,5 g Ammoniumsulfat und 2 g Formol in guter Übereinstimmung 1,0325 g Kupfer. Bei Anwesenheit von Ammoniumnitrat, Chloriden und freier Salpetersäure gelang es nicht, stimmende Zahlen zu erhalten; ist die Menge freier Salpetersäure nur eine geringe, so übt sie keinen nachteiligen Einfluß aus, sie scheint vom Formaldehyd unter leichtem, vorübergehendem Aufschäumen zersetzt zu werden; deshalb scheint es beim Auflösen von metallischem Kupfer oder Kupferaschen in Schwefelsäure unter Zuhilfenahme von möglichst wenig Salpetersäure unnötig zu sein, vor der Analyse zur Trockne einzudampfen.

Bei mehreren Elektrolysen einer mit Ammoniak im Überschuß versetzten Kupfersulfatlösung unter Zusatz von 2–2,5 g reinem Hexamethylenetetramin bei 10 Volt und 3–4 Amp. schied sich das Kupfer nicht in dichter Form ab und zeigte beim Wiederauflösen in verd. Salpetersäure kleine Kohlepartikel, wie sie auch bei der Anwendung von Harnstoff wahrnehmbar sind.

⁵⁾ Vgl. Löb, Leitfaden d. prakt. Elektrochemie, Seite 6.