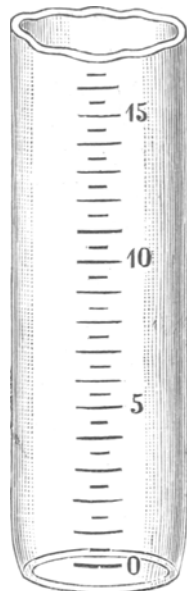


stärkste Ammoniakflüssigkeit gemischt und mit zirka 60 g Kupfermetall mindestens 14 Tage bei luftdich-tem Verschluss digeriert, bis die anfangs hell- dann kornblumenblaue Lösung fast farblos wird, geben die Lösung $\frac{K}{E}$ für die Kohlenoxydbestimmung. Die selbe ist gut verkorkt, mit Stanniolkappe, an kühlem dunklem Ort aufzubewahren.

Die Lösungen $\frac{N}{C}$ und $\frac{K}{E}$ sind, gut verkorkt aufbewahrt, lange haltbar. Die Lösung $\frac{P}{D}$ wird ex tempore von Fall zu Fall, in kleinen Dosen, be- reitet. Geeignete Lösungen für Absorption des Methans erprobe ich noch. Desgleichen stelle ich Versuche an, ob und wie weit ein grösserer (0,5 Volumprozent übersteigender) Argongehalt der Luft die Rauchgasanalysen mancher Heizanlagen beeinflusst.

Aus dem Laboratorium und der Versuchsstation Raitz bei Brünn.

Fig. 26.



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.

Die elektroanalytischen Schnellmethoden haben der Elektrolyse in den letzten Jahren zu einem ungeahnten Aufschwung verholfen.¹⁾ Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen, die früher viele Stunden

¹⁾ A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5. Auflage, Berlin 1908. Verlag von Julius Springer. — A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1908. Verlag von Ferdinand Enke. Siehe auch die Besprechung beider Bücher diese Zeitschrift 48, 114.

in Anspruch nehmen, lassen sich jetzt unter Anwendung der Schnellmethoden mit derselben Genauigkeit in 15—30 Minuten, oft in noch kürzerer Zeit, bequem und sicher durchführen.

Vor Jahren schon hat Classen gezeigt, dass sich die Dauer der Elektrolyse durch Erwärmen der Lösung abkürzen lässt; es wird so die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht, die Diffusion beschleunigt. Unvergleichlich viel grösser ist der Einfluss intensiver Elektrolytbewegung auf die Zeitdauer der Metallabscheidung. Eine Elektrolyse im analytischen Sinne beginnt, sobald das zur Abscheidung des Metalls erforderliche Kathodenpotential erreicht wird. Die Metallreduktion vollzieht sich nun zunächst nach dem Faraday'schen Gesetz. In dem Masse, als die Lösung in der Nähe der Kathode metallärmer wird, dient der Strom nicht mehr ausschliesslich zur Abscheidung des Metalls, sondern auch zu kathodischer Wasserstoffentwicklung, da die Entladung der Metallionen meist rascher erfolgt als die Zuwanderung neuer Ionen. Die Reduktion der letzten Metallmengen nimmt daher ganz bedeutend mehr Zeit in Anspruch als die der zuerst abgeschiedenen. Bei intensiver Elektrolytbewegung werden der Kathode stets genügende Mengen von Metallionen zugeführt, die Wasserstoffentwicklung wird zurückgedrängt, und es können, was besonders wichtig ist, weit höhere Stromdichten angewendet werden als bisher, ohne dass sich das Metall schwammig oder pulverig abscheidet. Die maßgebenden Faktoren für den Verlauf der Analyse sind die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur, die Stromstärke und die Rührgeschwindigkeit. Von besonderem Interesse ist es, etwas Genaueres über den Endpunkt der Metallabscheidung unter Elektrolytbewegung zu erfahren. Wie A. Fischer¹⁾ zeigt, sind die zur Erlangung bestimmter Lösungskonzentrationen erforderlichen Zeiten dem Logarithmus der Konzentrationen umgekehrt proportional, wenn man annimmt, dass die Konzentration an der Kathode selbst = 0 ist.²⁾ Der arithmetischen Zunahme der Zeiten entspricht also die Abnahme der Konzentrationen in geometrischer Progression. Sind zum Beispiel in einer Lösung, die ursprünglich 0,2 g Metall enthielt, nach t Minuten noch 0,02, nach $2t$ Minuten nur noch 0,002 g Metall enthalten, so braucht man die Elektrolyse nur um die Hälfte der bis dahin aufgewendeten Zeit — also um t Minuten —

1) Elektroanalytische Schnellmethoden S. 94.

2) Das ist nahezu wirklich der Fall.

fortzusetzen, damit die Konzentration der Lösung um eine weitere Zehnerpotenz — auf 0,0002 g — sinkt, womit die Fällung praktisch als beendet anzusehen ist.

Auf den Einfluss der Elektrolytbewegung ist zwar schon im Jahre 1886 von N. v. Klobukow¹⁾ hingewiesen worden, aber erst im Jahre 1903 wurde das Studium intensiver Elektrolytbewegung mit Erfolg aufgenommen, und zwar in Deutschland, England und Amerika. Fast gleichzeitig erschienen die Arbeiten von Classen²⁾ und seinen Schülern, von Gooch³⁾ und von Smith⁴⁾ und ihren Mitarbeitern, die alle unabhängig von einander zu den gleichen Ergebnissen führten.

Für die meisten Metalle sind die Bedingungen der Schnellfällung aus den verschiedenen Elektrolyten festgelegt und erprobt worden. Je mehr sich die neue Arbeitsweise Eingang verschafft, desto eifriger wird an der weiteren Ausgestaltung der Methoden gearbeitet.⁵⁾

Bei der Anlage elektroanalytischer Laboratorien dient heute in Deutschland als Vorbild das Classen'sche Laboratorium, das zur Ausführung elektroanalytischer Schnellmethoden in mustergültiger Weise neu eingerichtet worden ist.

Die von Classen⁶⁾ und seinem Schüler und Mitarbeiter A. Fischer eingeführte Anordnung der Schaltungen an der Vorderseite des Arbeitstisches unterhalb der Tischplatte auf herausklappbaren Marmortafeln ist sehr bequem und sicher in der Handhabung. Ein Arbeitstisch mit 3 Arbeitsplätzen auf jeder Seite trägt ein doppelseitiges Ampèremeter und ein ebensolches Voltmeter; beide Messinstrumente, die von jedem Arbeitsplatz aus benutzt werden können, werden nach dem Gebrauch wieder ausgeschaltet, damit sie für andere Arbeitsplätze verfügbar werden. Ein niedriger Aufsatz trennt die beiden Tischhälften von einander; er trägt die Steckkontakte für den Arbeitsstrom und für die Motoren, sowie

1) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **33**, 475; **40**, 121; diese Zeitschrift **30**, 682.

2) Elektrochemisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.

3) Chemisches Laboratorium der Yale-Universität, Newhaven.

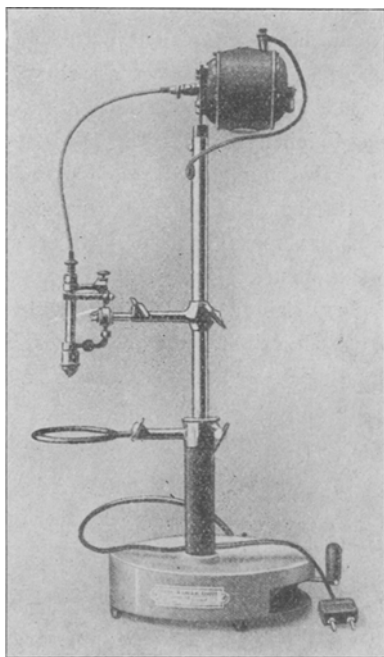
4) John-Harrison-Laboratorium der Pennsylvania-Universität, Philadelphia.

5) A. Fischer und O. Scheen, Kritische Betrachtungen über neuere Bestrebungen in der Elektroanalyse. Chemiker-Zeitung **34**, 477.

6) Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5. Aufl., S. 76. — Zeitschrift f. Elektrochemie **13**, 181; **15**, 601.

Gashöhne. Den Strom liefert eine Akkumulatoren-Batterie, die mittels Motor-Generators durch den Stadtstrom geladen wird. Die ganze Anlage, die von der Aachener Firma Gebrüder Raacke hergestellt worden ist, hat sich durchaus bewährt.

Fig. 27.



Zur Ausführung der Schnellmethoden eignet sich vortrefflich das von A. Fischer¹⁾ konstruierte Stativ, das im Aachener Laboratorium im Gebrauch ist. Die nebenstehende Abbildung (Fig. 27) zeigt die neueste Form, bei der der Tourenregulator in dem Stativfuss untergebracht ist. Der Motor am oberen Ende der Stativstange überträgt seine Bewegung durch eine biegsame Stahlwelle auf die Anode, respektive den Rührer.

Man kann also sowohl mit der Classen'schen Schale und rotierender Anode als auch mit Doppelnetz und Glasrührer arbeiten. Auch W. Böttger²⁾ benutzt für elektrolytische Schnellbestimmungen seit Jahren ein besonderes Stativ, während der von A. Stähler³⁾ angegebene Rühr-

apparat auch präparativen Zwecken dienen soll.

Die Wahl der Elektrodenform richtet sich darnach, welches Metall man zu bestimmen hat. In vielen Fällen ist die Anwendung der Schale gar nicht zu umgehen, so bei der Bestimmung von Mangan und Molybdän, wo der bei der Elektrolyse erhaltene Niederschlag gegläht, respektive auf hohe Temperaturen erhitzt werden muss. Beim Arbeiten mit Schale und rotierender Scheibe treten aber unregelmäßige Spannungsschwankungen auf, weil sich die rotierende Scheibe, infolge des durch die Zentrifugal-

1) Elektroanalytische Schnellmethoden, Seite 74; die Abbildung ist einem Zirkular der Firma Raacke entnommen.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 23, 1311.

3) Chemiker-Zeitung 34, 1081.

kraft veranlassten Ansteigens der Flüssigkeit an den Wandungen der Schale, freilegt. A. Fischer¹⁾ beseitigt diesen Übelstand durch ein dicht über der Schale angebrachtes Glaskreuz. Selbst bei hohen Tourenzahlen bleibt die rotierende Scheibe gleichmäßig mit Flüssigkeit bedeckt. Formanek und Peč²⁾ machen durch vier am oberen Rande der Schale angebrachte, vertikal gerichtete Ansätze das Glaskreuz entbehrlich.

Zum Arbeiten mit rotierender Elektrode sind im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Elektrodenformen empfohlen worden.³⁾ Smith⁴⁾ empfahl die Spiralanode, Köster⁵⁾ und J. Langness⁶⁾ gaben der Korbanode den Vorzug, Gooch und Medway⁷⁾ arbeiteten mit rotierendem Platintiegel, Paweck⁸⁾ benutzte eine rotierende Netzscheibe, Perkin⁹⁾ und ebenso Price und Judge¹⁰⁾ einen innerhalb der kreisförmigen Drahtanode rotierenden Drahtnetzzyylinder; Sand¹¹⁾ verwendet zylindrische Netzelektroden, der rotierende Zylinder wird von dem ruhenden vollständig umgeben. Der von A. Fischer¹²⁾ beschriebenen rotierenden Netzelektrode hat Wölbling¹³⁾ eine etwas andere Form gegeben. Die Quecksilberkathode haben Hildebrand¹⁴⁾ sowie Kollock und Smith¹⁵⁾ in die Elektrolyse eingeführt.

Statt eine der Elektroden rotieren zu lassen, kann man aber auch sehr gut mit ruhenden Elektroden arbeiten und die Flüssigkeitsbewegung durch einen Glasrührer bewirken. Die von A. Fischer¹⁶⁾ angegebene

1) Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 75.

2) Chemiker-Zeitung **33**, 1282.

3) T. Slater Price und T. C. Humphreys: Die bei den Schnellmethoden in der Elektroanalyse gebrauchten Apparate. Journ. of the soc. of chem. industry **28**, 117.

4) Journal of the American chemical Society **26**, 1595.

5) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 553; die Konstruktion der Korbanode rührt von Classen her.

6) Journal of the American chemical Society **29**, 459.

7) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **35**, 414.

8) Elektrochem. Zeitschrift **10**, 243.

9) Chem. News **93**, 283; diese Zeitschrift **46**, 41.

10) Chem. News **94**, 18; diese Zeitschrift **46**, 41.

11) Journal of the chemical Society **91**, 374.

12) Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 77.

13) Chemiker-Zeitung **33**, 564.

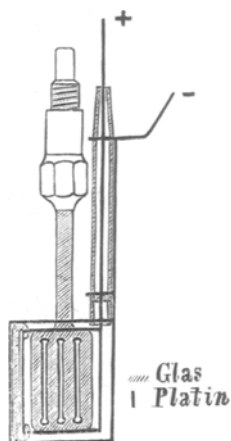
14) Journal of the American chemical Society **29**, 447.

15) Ebenda **27**, 1255 und 1527; diese Zeitschrift **46**, 41.

16) Zeitschrift f. Elektrochemie **13**, 469.

Form des Platindoppelnetzes mit Glasrührer (Figur 28) ist im Gebrauch sehr bequem.¹⁾ Zwei zylindrische Platinnetze sind konzentrisch angeordnet.

Fig. 28.



Als Anode dient das kleine innere Netz, dessen Stiel durch eine leicht abnehmbare Glasröhre isoliert wird. Dem gleichen Zweck dienen vier mit Platindraht dauernd am inneren Netz befestigte Glasstäbchen. (In der Abbildung ist der Deutlichkeit halber nur ein Glasstäbchen eingezeichnet.) Das grössere Netz, die Kathode, umgibt die Anode; es ist am Stiel mit zwei Führungsrings versehen, deren unterer auf ein paar kleinen Wülsten des Glasröhrchens aufsitzt. Der obere Ring gestattet ausserdem das Aufhängen der Kathode im Trockenschrank und in der Wage. Das Doppelnetz nach Fischer entspricht auch der Anforderung, dass die Elektroden einen möglichst geringen und

regelmässigen Abstand von einander haben sollen, was für eine gleichmässige Verteilung der Stromlinien wesentlich ist. Ferner ist hervorzuheben, dass sich das Herausnehmen und Auswaschen der Elektroden nach beendeter Elektrolyse ausserordentlich rasch bewirken lässt. Man braucht bloss den in vertikaler und horizontaler Richtung beweglichen Arm des Fischer'schen Stativs zu heben und seitlich zu drehen, um Elektroden und Rührer in ein bereitgehaltenes Becherglas mit Wasser einzutauchen.

Als Elektroden-Material dient vorwiegend Platin, beziehungsweise eine Legierung von Platin und Iridium. Gegen das Platin, das sich sonst ganz vorzüglich hierfür eignet, spricht nur sein ausserordentlich hoher Preis. Da es aber dauernd seinen Wert behält, ist es trotzdem allen andern Metallen überlegen. An Versuchen, das Platin durch ein anderes Material zu ersetzen, fehlt es nicht. So arbeitet Sand²⁾ neuerdings mit einer Anode, die zum grossen Teil aus Glas und nur zum geringsten Teil aus Platin besteht. Als Kathoden-Material benutzt er bei Kupfer-

1) Platindoppelnetze nach Fischer liefern die Firmen G. Siebert und W. C. Heraeus in Hanau.

2) Trans. Faraday Soc., Dec. 1910; Journ. of the soc. of chem. industry 29, 1476; Chem. News 103, 14.

bestimmungen Silber, bei Zinkbestimmungen Nickel. Nissenson¹⁾ empfiehlt amalgamierte Messingelektroden zur elektrolytischen Zinkbestimmung; Formánek und Peč²⁾ benutzen mit Vorteil kupferplattierte Aluminiumschalen, deren Preis sehr gering ist.³⁾ Torrentine⁴⁾ arbeitet mit Graphitschalen, die den Vorzug haben, feuer- und säurebeständig zu sein. Zu den Ersatzmitteln für die Platinelektroden gehört auch die Quecksilber-Kathode. Lediglich zur Abscheidung von Amalgam zum Zwecke nachfolgender Titration benutzt, wie bei Baryum und Kalium, erfüllt sie ihren Zweck, für alle übrigen Fälle ist das Arbeiten mit ihr nicht zu empfehlen. Ganz abgesehen davon, dass das Abwägen, Auswaschen und Trocknen des Quecksilbers mühselig und langwierig ist, das abgeschiedene Amalgam sich oxydieren kann und Gefahr besteht, dass Quecksilber verspritzt, die Wägung infolge des hohen Gewichtes ungenau wird u. s. w., ist das Verfahren für praktische Fälle absolut ungeeignet, da das grösste, gerade noch zulässige Volumen 50 *ccm* beträgt.⁵⁾ Auch W. Böttger⁶⁾, auf dessen eingehende Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode ich hier verweise, gibt den Platinelektroden den Vorzug. Trotz alledem fehlt es gerade in der letzten Zeit nicht an Versuchen die Quecksilberkathode einzuführen.⁷⁾

Der grosse Erfolg der Schnellbestimmungen unter Elektrolytbewegung hat naturgemäss Versuche hervorgerufen, auch ohne Flüssigkeitsbewegung die Dauer der Elektrolyse herabzusetzen. Hierher gehören die Arbeiten von J. T. Stoddard⁸⁾, dem es gelang bei nicht bewegtem Elektrolyten unter Anwendung von Platin-Netzelektroden eine Reihe von Metallen in fast derselben Zeit mit denselben Stromstärken niederzuschlagen wie unter Flüssigkeitsbewegung. Auch bei Verwendung der

1) Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907. Verlag von Ferdinand Enke, Seite 68.

2) Chemiker-Zeitung **33**, 1282.

3) Eine solche Schale im Gewicht von etwa 20 *g* kostet 2 M.

4) Chem. News **100**, 43.

5) A. Fischer, Chemiker-Zeitung **31**, 26.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **42**, 1824; diese Zeitschrift **48**, 763.

7) H. Alders und A. Stähler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **42**, 2685; diese Zeitschrift **49**, 445; H. Filippo, Chem. Weekblad **6**, 226; durch Chem. Zentralblatt 1909, I, 1502.

8) Journal of the American chemical Society **31**, 385; diese Zeitschrift **49**, 448.

Quecksilber-Kathode kommt Stoddard ohne Röhren aus. Ebenso schreiben R. C. Benner und M. L. Hartmann¹⁾, die Benutzung eines so komplizierten Apparates, wie er für Bestimmungen mit Elektrolytbewegung erforderlich sei, lohne sich nicht, da beim Arbeiten mit Quecksilberkathode und feststehender Anode unter den gleichen Bedingungen dieselben Resultate erhalten würden; sie geben aber wenigstens zu, dass die Fällungsgeschwindigkeit bei Anwendung der rotierenden Anode grösser ist. Stoddard's Angaben hielten übrigens einer Nachprüfung durch T. S. Price und Humphreys²⁾ nicht Stand. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass auch das Arbeiten mit dem Filtertiegel, wie es Gooch und Beyer³⁾ vorgeschlagen haben, nicht in Aufnahme gekommen ist.

Von neuen Hilfs-Apparaten für die Elektrolyse sei der Elektrodenhalter für die Classen'sche Schale erwähnt, den F. Blume⁴⁾ angibt. Die Schale ruht in einem Korb aus Nickelblech, der um seine horizontale Achse drehbar ist und während der Elektrolyse festgestellt wird. Durch Umkippen lässt sich die Schale schnell entleeren; man braucht dann nur wenig Wasser zum Nachwaschen. Sand⁵⁾ beschreibt ein einfaches Gestell, das zur Verwahrung der Gläser mit Alkohol und Äther, der bedeckenden Uhrgläser, beziehungsweise Glimmerplatten, des Thermometers etc. dienen soll.

Welches Verfahren man im einzelnen Fall anzuwenden hat, lehrt die Erfahrung. Da es nicht möglich ist, alle die vielen Vorschläge anzuführen, die zur schnellelektrolytischen Bestimmung fast sämtlicher Metalle gemacht worden sind, verweise ich auf das Buch von A. Fischer⁶⁾, das die gesamte Literatur bis 1908 berücksichtigt und die zuverlässigen Methoden, die von dem Verfasser nachgeprüft sind, kennen lehrt.

Über einige neuere Arbeiten, sowie über das Verfahren der Metalltrennung mittels Potentialmessung soll in einem der nächsten Hefte berichtet werden.

1) Journal of the American chemical Society **32**, 1628; siehe auch R. C. Benner, Amer. Journ. of Science **32**, 484; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **24**, 606.

2) Journ. of the soc. of chem. industry **29**, 307.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **58**, 65 und **61**, 286; diese Zeitschrift **47**, 623.

4) Chemiker-Zeitung **35**, 12.

5) Chem. News **103**, 14.

6) Elektroanalytische Schnellmethoden.