

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 7.

## Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von

Fr. Rüdorff.

[Fortsetzung von S. 3 d. Z.]

Aus den vielfachen Zuschriften, welche ich in Bezug auf meine erste Veröffentlichung erhalten habe, muss ich schliessen, dass meine auf den Gegenstand verwendete Mühe nicht fruchtlos gewesen ist. Wie in den früher von mir mitgetheilten elektrolytischen Bestimmungen, so bin ich auch bei den folgenden bestrebt gewesen, durch vergleichende Versuche die beste Methode zu ermitteln, und wenn ich zu einem durchaus befriedigenden Resultate nicht gelangen konnte, durch oft nicht unwesentliche Abänderungen ein solches zu erhalten. Auch hier bin ich stets von einfachen, reinen Salzen ausgegangen.

### Zink.

Zur Bestimmung des Zinks auf elektrolytischem Wege sind vielfache Vorschläge gemacht worden. Das Zink scheidet sich am — Pol aus saurer, neutraler und alkalischer Lösung aus. Aber es zeigt sich eine sehr merkwürdige Erscheinung. Beim Wiederauflösen des niedergeschlagenen Zinks ist das Platin mit einer schwarzen pulverigen Schicht überzogen, welche sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure selbst beim Erwärmen löst und nach Versuchen von Vortmann<sup>1)</sup> aus Platinschwarz besteht. Ich kann diese Beobachtung bestätigen. Die schwarze Schicht ist schwer zu entfernen, aber nicht ohne das Gewicht der Schale merklich zu verringern. Deshalb ist schon im Interesse der Platinschale ein Niederschlagen des Zinks direct auf das Platin zu vermeiden. Es ist daher zweckmässig, die Platinschale vorher innen mit einem anderen Metall, am besten mit Kupfer zu überziehen und auf diesem das Zink niederzuschlagen, nachdem das Gewicht der verkupferten Schale ermittelt worden ist. Zur Verkupferung der Platinschalen bringt man etwa 25 cc einer gesättigten Kupfersulfatlösung in dieselbe, versetzt mit 5 bis 10 Tropfen Salpetersäure und füllt die Schale bis fast zum Rande

mit Wasser an. Man elektrolysiert mit 3 bis 4 Elementen. Nach etwa 3 Stunden ist die Kupferschicht hinreichend dick. Man giesst die Lösung aus, spült mit Wasser mehrmals nach und trocknet bei 100° im Luftbade. Sehr bequem ist es hierbei, wenn man 3 Schalen zugleich in den Strom von 6 bis 8 Elementen einschaltet. Es kommt hierbei nicht darauf an, alles in der Lösung befindliche Kupfer niederzuschlagen, sondern nur darauf, die Schale mit einer glatten, festhaftenden, hinreichend dicken Kupferschicht innen zu überziehen. In diese so vorgerichtete Schale bringt man die Zinklösung, sorgt aber dafür, dass dieselbe etwa 1 bis 2 cm unter dem oberen Kupferrand steht.

Ein anderer Vorschlag von Luckow<sup>2)</sup> geht dahin, in die Platinschale ein Tröpfchen Quecksilber von etwa 0,5 g zu bringen und das Gewicht der Schale mit Quecksilber zu bestimmen. Wenn man die Zinklösung in der Schale zersetzt, so bildet sich Zinkamalgam, welches die Schale in schöner, festhaftender Schicht überzieht, oder man setzt nach Vortmann<sup>3)</sup> der Zinksalzlösung eine gewogene Menge Sublimat zu. Das Quecksilber schlägt sich dann mit dem Zink als Amalgam nieder. Wenn auch dadurch in vielen Fällen die Bildung von Platinschwarz vermieden wird, so doch nicht in allen, so dass ich diese Methode weniger empfehle, als das Zink in vorher verkupfeter Schale niederzuschlagen, zumal das Trocknen des Amalgams einige Umstände macht.

Unter den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Zusätzen, welche zum günstigen Gelingen gemacht werden müssen, haben mir folgende Verfahren die besten Resultate gegeben:

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Zinks sei höchstens 0,25 g. Zur Lösung füge man 20 cc einer 25 proc. Lösung von Natriumacetat und etwa 3 Tropfen Essigsäure (50 proc.) und soviel Wasser, dass das Gesamtvolumen noch einen Kupferrand von 1 bis 2 cm freilässt. Man elektrolysiere mit 5 bis 6 Elementen. Das Zink scheidet sich vollständig, fast glänzend, dicht, festhaftend

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2753.

<sup>2)</sup> Ztschr. anal. Ch. 25, 113.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2753.

auf dem Kupfer aus. Nach dem Öffnen des Stromes muss die Lösung möglichst rasch ausgegossen und die Schale mehrmals mit Wasser, schliesslich mit Alkohol ausgespült werden. Nachdem die Flüssigkeit durch Zukopfstellen der Schale möglichst abgefahren ist, trocknet man sie entweder über Schwefelsäure oder bei höchstens  $60^{\circ}$ . Sehr bequem ist es, die Schale auf einen Trockenschrank zu stellen, dessen Temperatur im Innern  $100^{\circ}$  ist. Nach 30 bis 40 Min. ist die vollständige Trocknung bewirkt. Trocknet man, so lange die Schale im Innern befeuchtet ist, bei höherer Temperatur als  $60^{\circ}$ , so oxydiert sich das Zink oberflächlich und das Gewicht desselben wird um einige mg zu hoch gefunden. Sehr gute Resultate erhält man auch, wenn man nach Reinhard und Ihle<sup>4)</sup> die Zinklösung mit 20 cc gesättigter Lösung von Kaliumoxalat und 25 cc Kaliumsulfatlösung versetzt und auffüllt, bis das Gesamtvolumen 100 bis 120 cc beträgt. 4 bis 6 Elemente sind zur Zersetzung erforderlich.

Zur Prüfung, ob noch Zink in der Lösung ist, dienen einige Tropfen Ammoniak mit etwas Schwefelammonium. Das Zink wird am besten zugleich mit dem Kupfer durch Salpetersäure gelöst.

Bei der Bestimmung des Zinks auf elektrolytischem Wege ist die Gegenwart von Nitraten oder Chloriden zu vermeiden, da das Zink bei Anwesenheit derselben sich schwammig oder nicht vollständig ausscheidet.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass es zweckmäßig ist, die Platingschalen von Zeit zu Zeit mit nassem Seesand auszureiben, die Metallniederschläge setzen sich gleichmässiger und besser auf der ganzen Fläche ab.

#### Eisen.

Das Eisen lässt sich sowohl aus seiner Oxydul- als Oxydform durch den galvanischen Strom sehr gut niederschlagen. Die besten Resultate gibt die von Classen<sup>5)</sup> vorgeschlagene Methode: Die Eisenlösung enthalte höchstens 0,3 g Fe. Zur Lösung, welche keine freie Säure enthalten darf oder durch Ammoniak neutralisiert ist, füge man 60 cc einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, fülle bis etwa 120 cc auf und elektrolysiere mit 6 bis 8 Elementen. Das Eisen scheidet sich vollständig, sehr schön glänzend, an Farbe dem Platin ähnlich aus. Es wird die Schale nach Ausgiessen der Lösung wiederholt mit Wasser

ausgespült, das anhaftende Wasser durch Umkehren der Schale völlig entfernt und schliesslich bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Von der gänzlichen Ausfällung des Eisens überzeugt man sich durch einige Tropfen Schwefelammonium. Das niedergeschlagene Eisen löst man am besten durch Salpetersäure (1,2).

#### Blei.

Das Blei scheidet sich aus seinen neutralen und schwach sauren Lösungen theils als Metall am — Pol, theils als Superoxyd am + Pol ab. Durch gewisse Zusätze zur Lösung gelingt es zu bewirken, dass sich das Blei nur an einem Pol abscheidet, und zwar am + Pol als Superoxyd. Als solche Zusätze sind besonders Salpetersäure von Luckow<sup>6)</sup> in Vorschlag gebracht. Aber die Menge der nötigen Salpetersäure ist eine ganz außerordentlich grosse, auf 0,1 g Blei sind 25 cc Salpetersäure (1,2) erforderlich, um die Ausscheidung des Bleies am — Pol als Metall sicher zu verhindern. Eine so grosse Menge von Salpetersäure hat zur Folge, dass man den Niederschlag bei geschlossenem Strom auswaschen muss, ein Umstand, den ich als sehr unpraktisch bezeichnen muss. Deshalb kann ich diese Methode für gewöhnlich nicht empfehlen. Die Beobachtung von Luckow<sup>7)</sup>, dass sich das Blei bei Gegenwart von Kupfer aus schwach salpetersaurer Lösung vollständig als Superoxyd niederschlägt, führt in sehr befriedigender Weise zum Ziel und ich empfehle, folgendermassen zu verfahren:

Die Bleilösung enthalte das Metall als Nitrat und höchstens 0,1 g Metall. Zu dieser Lösung füge man 2 bis 3 cc Salpetersäure und 10 cc einer Kupfernitratlösung, welche in 100 cc etwa 1 g Kupfer enthält und verdünne, bis das Gesamtvolumen 100 bis 120 cc beträgt. Die Lösung unterwerfe man der Wirkung von 3 bis 4 Elementen, indem man die Schale mit dem + oder Kupferpol verbindet. Das Blei scheidet sich in dunkelbrauner, festhaftender Schicht als  $PbO_2$  ab. An der — Elektrode scheidet sich das Kupfer aus, aber nicht vollständig. Der Grund hierfür dürfte in der geringen Oberfläche der — Elektrode liegen. Nach etwa 12 Stunden ist die Ausscheidung des Bleis vollständig. Durch einen Tropfen Schwefelsäure und dem der angewandten Lösung gleichen Volumen Alkohol kann man sich von der vollständigen Ausscheidung des Bleis überzeugen. Man giesst die Lösung aus der Schale, eine Wiederauflösung des niedergeschlagenen Bleisuperoxydes bei geöffnetem Strom durch die über-

<sup>4)</sup> Ztschr. anal. Ch. 21, 256.

<sup>5)</sup> Lehrbuch S. 55.

<sup>6)</sup> Dingl. 178, 45.

<sup>7)</sup> Ztschr. annal. Ch. 19, 1.

stehende Lösung ist nicht zu befürchten, spült mit Wasser wiederholt aus, lässt durch Umkehren der Schale das Wasser möglichst ablaufen und trocknet bei etwa  $120^{\circ}$  im Luftbade. Der Niederschlag ist  $\text{PbO}_2$ , das Gewicht desselben mit 0,865 multiplicirt gibt die Menge des vorhandenen Bleis.

Um den Niederschlag wieder zu lösen, füllt man die Schale mit Wasser, setzt etwas Salpetersäure und einige Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit hinzu.

### Zinn.

Das Zinn kann in der Oxydul- oder Oxydform vorhanden sein. Es wird durch den galvanischen Strom aus verschiedenen Lösungen gefällt. Als Zusätze zu der Zinnlösung sind in Vorschlag gebracht: Schwefelammonium<sup>8)</sup>, Ammoniumoxalat<sup>9)</sup>, saures Ammoniumoxalat<sup>10)</sup>). Unter allen in Vorschlag gebrachten Substanzen gab das letztere die besten Resultate. Ich empfehle, folgendermassen zu verfahren: Die Zinnlösung enthalte (gleichgültig ob Oxydul oder Oxyd) höchstens 0,3 g Zinn. Dieselbe wird, falls freie Säure vorhanden ist, mit Ammoniak neutralisiert und mit etwa 10 cc auf je 0,1 g Zinn einer kalt gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat versetzt. Sollte eine klare Lösung nicht entstehen, so wird mässig erwärmt, wodurch die Trübung bald verschwindet. Die Lösung wird bis auf 100 bis 120 cc aufgefüllt und der Wirkung von 3 bis 6 Elementen ausgesetzt. Das Zinn fällt am — Pol über Nacht vollständig, weiss, fast glänzend und festhaftend aus. Die Schale wird mit Wasser wiederholt ausgespült und schliesslich bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

Von der vollständigen Ausfällung überzeugt man sich am besten durch Schwefelwasserstoffwasser. Wieder aufgelöst wird das Zinn durch Salpetersäure.

### Wismuth.

Für die Bestimmung dieses Metalles auf elektrolytischem Wege sind mehrere Vorschläge gemacht. Als zweckentsprechenden Zusatz zu der Lösung in Salpetersäure soll dienen: Schwefelsäure<sup>11)</sup>, Ammoniumoxalat<sup>12)</sup>, Natriumpyrophosphat<sup>13)</sup> und andere. Bei Wiederholung der vorgeschlagenen Methoden stiess ich auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten und erst nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir gelungen, wenigstens

<sup>8)</sup> Classen: Lehrbuch 74; Miller u. Kiliani: Lehrbuch 229.

<sup>9)</sup> Classen: Lehrbuch 74.

<sup>10)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, 2900.

<sup>11)</sup> Ztschr. anal. Ch. 23. 413.

<sup>12)</sup> Classen: Lehrbuch S. 64.

<sup>13)</sup> Ztschr. anal. Ch. 28.

zu einem einigermassen günstigen Resultate zu gelangen. Die Menge des in der Lösung befindlichen Metalles darf nur gering, höchstens 0,1 g sein. Zu der Lösung in Salpetersäure, die nur wenig freie Säure enthalten darf, füge man soviel einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat, dass sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auflöst, bei 0,1 g Bi etwa 50 cc. Zu dieser Lösung fügt man 20 cc einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat und 20 cc Kaliumsulfatlösung und soviel Wasser, dass das Ganze etwa 120 cc beträgt. Diese Lösung unterwirft man der Wirkung eines Stromes von 4 Elementen. Eine völlige Ausfällung des Wismuthes ist aber mit Sicherheit erst in etwa 20 Stunden zu erwarten.

Das Wismuth ist nicht glänzend, sondern matt, fast pulverig, haftet hinreichend fest an der Wand der Schale und lässt sich mit einiger Vorsicht wiederholt mit Wasser abspülen. Durch Umkehren der Schale entfernt man das anhaftende Wasser vollständig und lässt zweckmässig durch längeres Stehenlassen das Innere der Schale lufttrocken werden. Dann trocknet man bei etwa  $60^{\circ}$  im Luftbade.

Das Wismuth löst man durch Salpetersäure wieder auf.

### Antimon.

Zur Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege eignet sich das von Classen<sup>14)</sup> vorgeschlagene Verfahren sehr gut. Zu der Antimonlösung, welche bis 0,15 Sb enthalten darf, füge man etwa 30 cc einer 10 proc. Lösung von Natriummonosulfid und elektrolysiere mit 2 bis 3 Elementen. Das Antimon scheidet sich sehr schön, glänzend, nur an einzelnen Stellen etwas feinschuppig aus. Das Antimon muss mit einiger Vorsicht mit Wasser abgespült und bei etwa  $60^{\circ}$  getrocknet werden.

Der + Pol bedeckt sich oft mit einer Schicht Schwefel, welchen man leicht dadurch entfernt, dass man die Elektrode in die abgegossene Flüssigkeit stellt und nachher ausglüht. Falls man nicht einen Überschuss von Schwefelnatrium zusetzt, scheidet sich während der Elektrolyse in der Flüssigkeit rothes Schwefelantimon aus. Die Gegenwart von Polysulfiden des Natriums ist störend, deshalb muss man, falls die Lösung freie Säuren enthält, vor dem Zusatz des Natriummonosulfides mit Ätnatron neutralisieren und falls Polysulfide vorhanden sind, diese durch Wasserstoffsuperoxyd zersetzen.

Durch einen Zusatz einer Säure, am besten Essigsäure, überzeugt man sich nach der

<sup>14)</sup> Lehrbuch S. 42; vgl. Ber. deutsch. Ges. 26, 1062.

Elektrolyse, dass alles Antimon ausgefällt ist. Das Antimon wird unter Erwärmen mit Salpetersäure, welcher etwas Weinstein-säure zugesetzt ist, wieder gelöst.

Wie in der vorigen Mittheilung, habe ich auch in dieser es vermieden, Reihen von Versuchszahlen anzugeben. Mir scheint, wir haben bereits einen grossen Überfluss daran. Eine wenig taugliche Methode wird durch schön stimmende Versuchszahlen keineswegs brauchbar. Ich bitte deshalb nochmals, die von mir in Vorschlag gebrachten Methoden selbst zu prüfen und sich durch eigene Versuche von deren Brauchbarkeit zu überzeugen.

Charlottenburg, 11. März 1892.

[Fortsetzung folgt.]

## Über die Aufbewahrung des Natriums.

Von

Wilh. Vaubel.

Durch eine Mittheilung von Merry (Chem. N. 65, 61) über die Explosion einer Natrium-flasche fühle ich mich veranlasst, eine Erfahrung zu veröffentlichen, die ich hinsichtlich der Aufbewahrung des Natriums gemacht habe, und die meines Wissens nicht bekannt ist oder wenigstens nicht angewandt wird. Bekanntlich bedeckt sich unter Erdöl aufbewahrtes Natrium mit einer braunen Kruste, welche zu Verlusten an Natrium führt, da dieselbe bei der Verwendung des Natriums erst beseitigt werden muss. Diese Krustenbildung sowie ein etwaiges Verdunsten des Erdöls wie im Merry'schen Falle lässt sich vermeiden durch Verwendung von Paraffinum liquidum, im Handel unter dem Namen Vaselineöl erhältlich. In dieser Flüssigkeit hält sich das Natrium jahrelang fast gänzlich unverändert. Wenn es allerdings auch nicht den Glanz einer frischen Schnittfläche zeigte, so war die Oberfläche doch nur schwach angelauf. Von einem Eindringen des Öls in das Natrium zeigte sich keine Spur.

Ein Abwischen des Natriums mit Filtrerpapier genügte in allen Fällen, um das Vaselineöl völlig zu entfernen.

## Stickstoffbestimmung in den rauchschwachen, aus Nitrocellulose bereiteten Pulvern, Gelatinen u. dgl.

Von

F. M. Horn.

Die Stickstoffbestimmung in der Nitrocellulose kann mit grosser Genauigkeit mit dem Nitrometer von Lunge vorgenommen werden, da das Lösen der lockern, gemaischten und gesiebten Schiessbaumwolle in der concentrirten Schwefelsäure rasch und vollkommen vor sich geht.

Weit schwieriger ist die Auflösung irgend einer Gelatine oder des alkoholischen Extractes einer Nitrocellulose zu bewerkstelligen; das Lösen in Schwefelsäure unter continuirlichem Rühren der Masse mit einem starken Platindraht erfordert eine sehr lange Zeit, wobei merkliche Verluste an Stickstoff eintreten.

Die Durchführung der Stickstoffbestimmung in dem fertigen, aus Nitrocellulose bereiteten Pulver durch directes Auflösen desselben in concentrirter Schwefelsäure ist geradezu unmöglich.

Die allgemein übliche Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in dem rauchlosen Pulver besteht darin, dass man die sehr harten Körner oder Plättchen in einer Mühle zerreibt und hierauf die aus der Mühle in das Pulver gelangten kleinen Eisenstückchen mit einem Magneten entfernt; um das lästige und zeitraubende Entfernen der Eisentheilchen mit dem Magneten mittels Handarbeit zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, das Mahlgut auf ein treppenartig angeordnetes System von ausrückbaren Magneten fallen zu lassen, welche die Eisentheilchen zurückzuhalten die Aufgabe hätten.

In dem auf diese Weise erhaltenen Mahlgute wird die Stickstoffbestimmung durchgeführt und da sich selbst dieses feine Pulver noch immer schwer vollkommen in der concentrirten Schwefelsäure löst, so wird das Pulver, welches in dem Trichter des Nitrometers mit der concentrirten Schwefelsäure vermengt wurde, ohne die vollständige Lösung (um keine Verluste an Stickoxydgas zu erhalten) abzuwarten, in das Nitrometerrohr eingesogen, nachgespült und bis zur vollständigen Lösung 1 bis 2 Stunden ruhig stehen gelassen, hierauf erst die Bestimmung zu Ende geführt.

Da jedoch das Pulver während des Mahlens Feuchtigkeit anzieht, so muss in dem Mahlgute neben der Stickstoffbestimmung die Feuchtigkeit ermittelt werden.