

bisher über die genannten Gegenstände publicirt worden ist, und kann allen denen, die sich für die Zukunft der chemischen Industrien, als eines der wichtigsten Wohlfahrtszweige Deutschlands, ernstlich interessiren, nicht dringend genug empfohlen werden; der Leser jeden Standes, keineswegs bloss der Chemiker oder gar nur der technische Chemiker, wird aus ihr reiche Belehrung schöpfen, und je weiteren Kreisen diese zu Theil wird, desto eher ist auch zu hoffen, dass die bezweckte Wirkung, die ja eine unumgänglich nöthige ist, schon binnen möglichst kürzester Zeit eintreten werde.“

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 15. April 1897.)

10. Sch. 12 244. Entwässerungsvorrichtung, insbesondere für **Torf**. — J. P. Schmidt, Berlin. 16. 1. 97.
12. L. 10 823. Gewinnung von **Kohlenwasserstoffgas** aus solches enthaltendem Wasser. — J. L. Volkertzoon, Purmerend, Holland. 31. 10. 96.

(R. A. 20. April 1897.)

8. F. 9405. Färben von **Halbwolle** im sauren Bade mit basischen **Safraninazofarbstoffen**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 11. 6. 96.
12. R. 10 297. Darstellung von **Aluminumsulfid**. — F. Raynaud, Moustriers. 19. 5. 96.
40. P. 8562. **Elektrischer Ofen**. — E. F. Price, Niagara-Falls. 1. 12. 96.

(R. A. 22. April 1897.)

8. B. 20 162. Erzeugung eines schwarzen **Diazofarbstoffs** auf Baumwolle aus $\alpha_1\alpha_4$ -Naphthylendiamin; Zus. z. Anm. B. 19 195. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. 1. 97.
12. C. 6256. Gewinnung klarer und entfärber, reicher **Gerbbrühen**. — R. Combret, Paris. 20. 7. 96.
— F. 9301. Gewinnung von in **Abwässern** in geringen Mengen vorhandenen Substanzen. — F. Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst. 26. 8. 96.

12. V. 2561. Darstellung von Condensationsproducten aus p-**Phenetidin** bez. p-Anisidin und m-**Äthoxy**- bez. m-**Methoxysalicylaldehyd**. — Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M. 31. 12. 95.
22. A. 3425. Darstellung von **Disazofarbstoffen** aus $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure; Zus. z. Pat. 82 966. — Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin S. O., A. d. Treptower Brücke. 6. 4. 93.
— C. 5378. Darstellung von **Polyazofarbstoffen** mit Aminonaphtholsulfosäuren. — L. Cassela & Co., Frankfurt a. M. 5. 12. 94.
— K. 14 670. Herstellung von **Rostschutzfarben** mittels der Superoxyde der Ceriterden. — B. Kosmann, Charlottenburg. 15. 12. 96.
40. A. 4811. Reduction von Chrom im **elektrischen Ofen**. — H. Aschermann, Kassel. 29. 6. 96.
— A. 5051. Gewinnung von Metallen und Metallegirungen durch **elektrische Erhitzung**; Zus. z. Anm. A. 4811. — H. Aschermann, Kassel. 23. 11. 96.

(R. A. 26. April 1897.)

10. N. 3962. Liegender **Koksofen**. — J. W. Neinhaus, Eschweiler. 18. 1. 97.
12. C. 6416. Darstellung von **Tribenzoylgallussäure**. — Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Grünau b. Berlin. 29. 10. 96.
— D. 7478. Extractionsverfahren für **Gerbstoffe**. — A. F. Diehl, Weimar. 18. 4. 96.
— F. 9037. Darstellung aromatischer **Aldehyde** durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen. — Fabriques de Produits Chimiques de Thannet de Mulhouse, Thann, Els. 22. 4. 96.
— F. 9186. Herstellung von künstlichem **Moschus**; Zus. z. Pat. 47 599. — Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Els. 30. 6. 96.
— K. 11 984. Darstellung von Sulfochloriden des **Toluols**. — Société chimique des usines du Rhône, act. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. 3. 8. 94.
— Sch. 12 344. Darstellung von **Borax** oder Borsäure. — Schuster und Wilhelmy, Görlitz. 18. 2. 97.
22. M. 12 978. Herstellung von **Klebstoffen** aus Hornsubstanzen mittels Sulfitzellstoffablängen; Zus. z. Pat. 82 498. — A. Mitscherlich, Freiburg i. B. 15. 6. 96.
— M. 13 353. Herstellung von Klebstoffen zur **Papierleimung**. — A. Mitscherlich, Freiburg i. B. 15. 6. 96.
75. S. 9807. **Ofen** zum Trocknen und Calciniren von **Bicarbonat**. — Société anonyme des Anciennes Salines Domaniales de l'Est, Dieuze. 8. 10. 96.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hannoverscher Bezirksverein.

Sitzung am 6. März 1897. Vorsitzender Prof. Dr. Ost, Schriftführer Dr. Süllwald. Anwesend 18 Mitglieder, 6 Gäste.

Nach Erledigung einiger geschäftlicher Angelegenheiten hält Herr Professor Ost einen Vortrag über

Die Elektroanalyse.

Die Elektroanalyse wird künftig einen wichtigen Zweig der chemischen Analyse bilden, ähnlich wie die Maassanalyse; sie hat grossen Werth für die Technik, sowie für die allgemeine Ausbildung des Chemikers. Die beschriebenen elektroanalytischen Methoden sind nicht sämmtlich gut, es ist noch viel zu sichten und auszubauen, aber manche Bestimmungen, z. B. die des Kupfers, Bleis, Zinks, Nickels, Antimons und manche Trennungen sind schon heute allen anderen Me-

thoden an Genauigkeit und Eleganz überlegen. Als Stromquelle sind nur Bleiaccumulatoren, für kleinen Bedarf auch Thermosäulen zu empfehlen; Accumulatoren sind in allen Grössen zu haben, ebenso zum Laden derselben kleine und kleinste Dynamomaschinen für geringe Spannung. Man arbeitet mit Strömen von nicht über 2 Amp. und meist unter 4 Volt, nie über 8 Volt, sodass 4 Accumulatoren stets ausreichen. Unentbehrlich sind Strom- und Spannungsmesser, welche speciell für Elektroanalyse gut und billig angefertigt werden. Die für jede Bestimmung einzuhaltende Stromstärke wird stets auf die normale Kathodenfläche von 100 qc bezogen; $\frac{1}{2}$ Amp. auf 50 qc Fläche gibt dieselbe Stromdichte wie 1 Amp. auf 100 qc; die Stromdichte bestimmt wesentlich den Verlauf der chemischen Prozesse und die Beschaffenheit des niederge-

schlagenen Metalls. Je grösser die Kathodenfläche ist, um so stärkere Ströme kann man anwenden, d. h. um so rascher erfolgt die Fällung; deshalb sind die Classen'schen Schalen mit grosser Polfläche für Analysen sehr zweckmässig, obgleich sie die Beobachtung erschweren. Der Uneingeweihte thut gut, bei grösseren Einrichtungen den Rath eines erfahrenen Collegen zu erbitten; der Vortragende hatte sich bei der Einrichtung für das technisch-chemische Laboratorium der Hochschule Hannover der Unterstützung des Herrn Classen (Aachen) zu erfreuen. Treffliche Lehrbücher über Elektroanalyse besitzen wir in den ganz neu erschienenen Werken von Classen (4. Aufl.) und von Neumann; zur ersten Einführung ist ein kurzer Aufsatz von Neumann (Ztschr. f. Elektrochemie 1895/6, S. 231) lesenswerth.

I. Wenn eine wässerige Salzlösung den Strom leitet, so wandern die Bestandtheile des Salzes, die Ionen, mit Elektricität beladen, zu den Elektroden, das positive Ion Cu des Kupfervitriols z. B. zur Kathode, wo es seine + Ladung abgibt (oder eine gleiche — Ladung aufnimmt) und sich als Metall Kupfer abscheidet; das negative Ion (SO_4) zur Anode, wo es nach Abgabe seiner Ladung als Schwefelsäure und Sauerstoff erscheint. Ist die Lösung sehr verdünnt und der Strom dicht, so findet gleichzeitig Wasserzersetzung statt. Oft werden die Vorgänge complicirt durch secundäre chemische Reactionen, wie bei der Elektrolyse von Kochsalz, wo das Natrium auf Wasser und das Chlor auf das entstandene Äz-natron einwirkt. Ferrocyanalkalium, ein „complexes“ Salz, zerfällt primär in die 4 einwertigen Ionen Kalium und das vierwertige Ion Ferrocyan $Fe(CN)_6$; statt des Kaliums erscheinen an der Kathode Wasserstoff und Äzkali, und das Ferrocyan, welches mit dem gesammten Eisen zur Anode wandert, bildet hier Ferricyanalkalium oder Berlinerblau und Sauerstoff. Die elektrolytischen Ionen sind, wie Hittorf 1859 klar erkannt hat, identisch mit den bei chemischen Reactionen umgesetzten Atomen und Atomgruppen; und so ist die alte elektrochemische Theorie, mit neuen Zutaten versehen, wieder in den Vordergrund gerückt, wonach die Säuren, Basen und Salze als binäre Verbindungen eines elektropositiven Ions: Wasserstoff, Metall oder Ammonium, mit einem negativen Ion: Haloid, Säurerest (SO_4) , (NO_3) , (ClO_3) , $Fe(CN)_6$, oder Hydroxyl, aufzufassen sind. Die reaktionsfähigen wässerigen Lösungen der starken Säuren, Basen und der Salze sind im

Allgemeinen auch die besten Elektrolyte, während Zucker, die Alkohole und die meisten organischen Säuren den Strom schwer oder nicht durchlassen. Merkwürdigerweise sind aber wasserfreie Salzsäure, Schwefelsäurehydrat, SO_3 , $HgCl_2$ u. s. w. ganz oder fast ganz Nichtleiter, obwohl sie in vielen Fällen leicht „reagiren“, während Kochsalz und andere Chloride sowohl wasserfrei wie in wässriger Lösung gut leiten, Thatsachen, für welche eine allgemeine Erklärung noch nicht gefunden ist. Alle Ionen sind nach dem Gesetz von Faraday für jede Valenz mit gleichen Mengen + oder — Elektricität geladen, in Ampères (Coulombs) ausgedrückt: an 1 g H hasten 96500 Coulombs, ebensoviel wie an 108 g Ag oder an 31,7 g Oxydkupfer; aber diese Ladung wird von den verschiedenen Ionen „mit verschiedener Kraft angezogen“ (Helmholtz 1881) oder mit „verschiedener Haftintensität gebunden“ (Le Blanc 1894). Der Gehalt an elektrischer Gesamtenergie ist bei den verschiedenen Ionen verschieden; diese ist das Product aus Stromstärke mal Spannung; 1 Volt-Ampère ist gleichwerthig mit 0,24 Gramm-Calorien. Könnte die chemische Energie vollständig in elektrische Energie und andererseits vollständig in Wärme umgewandelt werden, so hätten wir in den Wärmetonungen ein Mittel, die zu einer Elektrolyse erforderliche elektrische Energie genau zu berechnen, und da der eine Factor, die Stromstärke, für alle Ionenvalezen gleich ist, so könnten wir die zur Zerlegung erforderliche Mindestspannung berechnen. Für jede technische Elektrolyse wird diese Rechnung ausgeführt und kommt der Wahrheit meist sehr nahe. Praktisch arbeitet man mit erheblich höheren Spannungen (e) als der berechneten Mindestspannung, um stärkere Ströme (i) zu erhalten; innerhalb der Grenzen des Ohm'schen Gesetzes $i = e/w$ kann man die Klemmspannung an den Bädern bis zu der elektromotorischen Kraft der Stromquelle steigern. Ein Theil der Klemmspannung, d. h. des Druckes, unter dem der Strom durch den Elektrolyten fliesst, wird zur Überwindung des Leitungswiderstandes verbraucht, aber ein anderer bestimmter Anteil ist aufzuwenden auf die Überwindung der Gegenspannung der an den Elektroden abgeschiedenen Spaltungsprodukte, welche sich in der Polarisation äussert, und dieser Anteil ist in der chemischen Natur der Stoffe begründet: er steigt und fällt mit der Stärke der chemischen Affinitäten. Hieran wird auch nichts geändert, wenn man mit der modernen Dissoziationstheorie von „freien“ Ionen spricht,

wenn man die Ionen elektrisch geladen, statt chemisch gebunden denkt; ihr Inhalt an Gesamtenergie bleibt derselbe.

Schalten wir 100 Daniellelemente von je 1,1 Volt Spannung nebeneinander, so können wir damit kein Wasser, welches durch Säuren u. dgl. leitend gemacht ist, zwischen blanken Platin-Elektroden zersetzen; der Strom geht nicht dauernd hindurch, weil er die dem Wasserstoff und Sauerstoff innewohnende Gegenspannung (Polarisation) nicht zu überwinden vermag; aber schon mit zwei hintereinander geschalteten Daniells, mit 2,2 Volt Spannung gelingt die Zersetzung leicht. Ähnlich wie ein grosses Wärmequantum von niedriger Temperatur nicht auf einen Körper von geringem Wärmeinhalt, aber höherer Temperatur überströmen kann. Die Metalle lassen sich in eine elektrische Spannungsreihe ordnen, die Edelmetalle werden durch Ströme von geringster Spannung aus ihren Salzen abgeschieden, höhere Spannung erfordert Kupfer, dann Zink, Mg und die höchste die Alkalimetalle. Nach Le Blanc sind zur dauernden Zersetzung zwischen blanken Platinblechen für eine Lösung von Silbernitrat mindestens 0,9 Volt, für Kupfernitrat 1,4 bis 1,5 Volt, für schwefelsäurehaltiges Wasser 1,6 bis 1,7 Volt, für Zinksulfat 2,2 Volt mindestens erforderlich. Eine gemischte Salzlösung leitet den Strom zwar mit allen ihren Ionen, aber die vom niedrigsten Potential kommen zuerst allein zur Abscheidung, das Silber vor dem Kupfer, das Jod vor dem Brom und Chlor, und man kann z. B. Silber und Kupfer scharf von einander trennen durch „fractionirte“ Elektrolyse, wie Kiliani und Freudenberg gezeigt haben, durch Festhalten einer zwischen 0,9 und 1,4 Volt liegenden Badspannung. Leider lässt sich eine allgemeine Trennung der Metalle durch Varriiren der Spannung nicht ausführen, weil die Potentiale oft zu nahe bei einander liegen und weil das Arbeiten mit der Mindestspannung viel zu viel Zeit kosten würde, aber einen hohen Werth für die Elektroanalyse besitzt die Spannung als „Gruppenreagens“. Auf Grund der Spannungsgesetze zerfallen die Metalle in drei Gruppen:

a) solche, welche durch den Strom aus sauren Lösungen gefällt werden: Pt, Au, Ag, Hg, Cu, Bi, (Pb), Sb, Sn, As;

b) solche, welche durch die bei der Elektroanalyse verwendeten schwachen Ströme aus sauren Lösungen nicht gefällt werden: Cd, Zn, Fe, Co, Ni, (Mn);

c) solche, welche bei der Elektroanalyse aus wässrigen Lösungen überhaupt nicht gefällt werden: Al, Cr, Mg, Ca, Ba, Na, K.

Die letzte Gruppe kommt für die Elektroanalyse nur insofern in Betracht, als diese Metalle nie mitgefällt werden. Die beiden ersten Gruppen sind geschieden durch das Potential des Wasserstoffs in angesäuertem Wasser; da das Lösungsmittel immer vorherrscht, wird ein Strom von nicht zu grosser Dichte, auch wenn seine Spannung das Potential des Zn oder Fe erreicht, aus sauren Zink- und Eisenlösungen immer nur Wasserstoff an der Kathode in Freiheit setzen, d. h. nur Wasser zerlegen; wogegen durch Neutralisiren das Potential des Wasserstoffs so weit erhöht oder durch Zusatz gewisser anderer Stoffe das Potential der Metalle so weit erniedrigt werden kann, dass dann auch die Metalle der 2. Gruppe ausfallen. Diese elektrolytischen Gruppen sind im Wesentlichen (Cd ausgenommen) identisch mit den Gruppen der gewöhnlichen chemischen Analyse, Gruppe 1 mit der Schwefelwasserstoff-, Gruppe 2 mit der Schwefelammoniumgruppe und Gruppe 3 mit den auch durch Schwefelammonium nicht fällbaren Metallen, und dies Zusammenfallen erklärt sich aus den verschiedenen Verwandtschaften der Metalle, im Vergleich mit derjenigen des Wasserstoffs zu zum Sauerstoff bez., den Säureresten.

II. Die elektrolytische Scheidung und Bestimmung des Kupfers und Zinks gestaltet sich nun folgendermaassen. Die Lösung der Sulfate oder Niträte (Chloride schliesst man bei der Elektroanalyse möglichst aus) wird mit 2 bis 5 Proc. freier Säure versetzt und ein Strom von $\frac{1}{2}$ bis 1 Amp. hindurchgeleitet; dabei beträgt die Badspannung 2,2–2,5 Volt. Da sich reichlich Sauerstoffgas entwickelt, wird die als Kathode dienende Schale mit einem flachen Uhrglase bedeckt, dessen seitlicher Einschnitt den umgebogenen Stiel der Anode durchlässt, sodass man das Glas leicht abnehmen kann, ohne den Strom zu stören; eine mittlere Bohrung nimmt das Thermometer auf. Erwärmen vermindert den Badwiderstand, doch kann bei freier Salpetersäure die Fällung des Kupfers durch zu hohe Temperatur ganz verhindert werden. Gegen Ende wird die Fällung träge, mühsam holt der Strom, den man jetzt verstärkt, die letzten verstreuten Kupferionen herbei, in schwefelsaurer Lösung tritt reichlich Wasserstoff an der Kathode auf, während freie Salpetersäure ohne Wasserstoffentbindung zu Ammoniak reducirt wird. Die Ausfällung ist beendet, wenn beim Neigen der Schale kein frischer rother Rand auf dem Platin mehr erscheint. Man hebt ohne Stromunterbrechung unter Zusatz von Wasser ab, giesst nach genügender Verdünnung der freien Säure aus, wäscht,

zuletzt mit Alkohol, trocknet und wähgt. Das Kupfer fällt stets festhaftend und glänzend, in 3 Stunden lassen sich 0,5 g und mehr ausscheiden; das Resultat ist sehr genau.

Etwas schwieriger ist die Bestimmung des Zinks in der entkupferen Lösung. Zink fällt aus neutralen, alkalischen oder essigsauren Lösungen, aber meist als loser, grauer, oxydhaltiger Schwamm; fest und metallglänzend aus seinen löslichen Doppeloxalaten. Doppeloxalate sind nach den Forschungen Classen's überhaupt zur Elektrolyse vorzüglich geeignet, namentlich für die Metalle der 2. Gruppe, für Trennungen haben sie weniger Werth. Die Oxalsäure zerfällt schon bei geringer Spannung in Wasserstoff und Kohlensäure, Zinkkaliumoxalat gibt Zink und Kaliumbicarbonat. Classen empfiehlt, die Zinkkalium- oder Zinkammonoxalatlösung während der Elektrolyse durch langsames Zutropfenlassen von Weinsäurelösung stets schwach sauer zu halten¹⁾. Jordis hat mit dem milchsauren Zink bessere Resultate erhalten als mit den Doppeloxalaten²⁾. Nach meinen Versuchen ist die Methode von Reinhardt und Ihle³⁾ die bequemste und sicherste, wonach die ammoniakfreie Zinksulfatlösung mit 4 g Kaliumoxalat auf 0,25 g Zn und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit 3 g Kaliumsulfat versetzt und ohne fernere Eingriffe elektrolysiert wird. Man fällt warm mit 0,5 bis 1 Amp., zuletzt mit 1,5 Amp., dabei steigt die Badspannung wegen des schlechten Leitvermögens dieser Lösungen auf 4 Volt, und man erhält das Zink immer schön metallglänzend, nur von einzelnen grauen Pünktchen durchsetzt. Die Fällung dauert für 0,25 g Zn 2 bis 3 Stunden. Will man über Nacht gehen lassen, so fällt man kalt mit 0,2 Amp. Da Ammoniaksalze oder Salpetersäure in der Regel Schwammbildung verursachen, so sind dieselben, wenn vorhanden, vorher zu verjagen. Auch erfordert die Zinkfällung immer eine Verkupferung der Platinschale, weil Zink sich oberflächlich mit dem Platin legirt. Im Ganzen hat die elektrolytische Zinkbestimmung noch wenig Freunde, nach einiger Übung wird man aber finden, dass sie genauer und rascher auszuführen ist, als jede andere Gewichtsmethode.

In derselben Weise wie Kupfer vom Zink werden Kupfer und die Edelmetalle vom Cd, Ni, Co und Fe getrennt, und die letzteren fallen aus ihren Doppeloxalaten stets in tadelloser Form und Schärfe. Co und

Ni scheiden sich auch aus ammoniakalischer Lösung schön ab, und durch das Ammoniak können gleichzeitig kleine Mengen von Fe oder Mn beseitigt werden. Eine Nickelmünze z. B. löst man in Salpetersäure oder Schwefelsäure, fällt das Kupfer wie oben, dampft die Lösung, event. unter Verjagung der Salpetersäure, ab, versetzt mit 5 g Ammonsulfat und viel überschüssigem Ammoniak, filtrirt vom Eisenhydroxyd und elektrolysiert die Lösung kalt mit 0,5 bis 1 Amp., bei etwa 3 Volt. In 2 Stunden sind 0,25 g Ni schön glänzend niedergeschlagen.

Von grosser Bedeutung für die Elektroanalyse ist die Möglichkeit, zwei Metalle gleichzeitig, eins als Metall auf der Kathode, das andere als Superoxyd auf der Anode zu fällen. Dies Prinzip ist vielleicht noch weiterer Anwendung fähig für gewisse Metalcyanide und Sulfide, welche unter Umständen aus Doppelcyaniden bez. Sulfo-salzen sich auf der Anode absetzen. Bisher sind in wägbarer Form auf der Anode nur Blei- und Mangansuperoxyd erhalten. Aus einer neutralen Bleisalzlösung geht ein Theil des Bleis als Metall zur Kathode, ein Theil als Superoxyd zur Anode; ist genügend freie Salpetersäure zugegen, so schlägt sich nur Superoxyd nieder und zwar 0,5 g und mehr in 1 Stunde, besonders leicht in der Wärme. Das blauschwarze Superoxyd haftet auf mattirtem Platin (Classen) sehr fest und besitzt, bei 150° getrocknet, genau die Zusammensetzung PbO_2 . In bleihaltigem Messing, in Bronzen u. dgl. bestimmt man Cu und Pb gleichzeitig, die Metalle der 2. Gruppe bleiben in Lösung, Zinn ist vorher durch Salpetersäure beseitigt. Herrscht das Blei sehr vor, so empfiehlt es sich, zunächst mit viel freier Salpetersäure die Hauptmenge des Bleis zu fällen, in der abgegossenen und theilweise neutralisierten Lösung dann den Rest des Bleis und das Kupfer gleichzeitig. Auch die Fixirung des Mangansuperoxyds hat nach Versuchen von Engels⁴⁾, die ich bestätigen kann, keine Schwierigkeiten mehr; setzt man einer neutralen Manganlösung Ammonacetat und ein wenig Chromalaun oder Alkohol zu, so fällt alles Mangan auf mattirtem Platin als festes, sammetschwarzes Superoxyd, welches über dem Gebläse ge-glüht und als braunes Mn_3O_4 gewogen wird. Leider ist die Trennung des Mangans vom Zn, Co, Ni und namentlich vom Eisen noch nicht befriedigend gelungen. Noch andere Metalle, z. B. Ag und Bi, bilden unter Umständen etwas Superoxyd.

Bekannt ist die Anwendung der Cyan-

¹⁾ Lehrbuch, 4. Aufl., S. 157.

²⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 1895, 96, 656.

³⁾ J. f. prakt. Chemie 1881, 195.

⁴⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 1895, 96, 413.

doppelsalze des Silbers, Goldes und Kupfers in der Galvanoplastik, Silber fällt nur aus dieser Verbindung leicht mit schönem Metallglanz. Man unterscheidet die Doppelcyanide als „komplexe Salze“ von den gewöhnlichen Doppelsalzen; während letztere, z. B. Kaliumzinksulfat, die Kathionen Zn und K neben dem Anion (SO_4) liefern, zerfällt Kaliumsilbercyanid KAgCy_2 primär in das Kathion K und das Anion (AgCy_2), ebenso wie Ferrocyankalium in K_4 und FeCy_6 . Secundär wird aber dann aus dem Silbersalz kathodisch Silber gefällt durch Einwirkung des Kaliums auf unzersetzes Doppelcyanid: $\text{K} + \text{KAgCy}_2 = \text{Ag} + 2 \text{KCy}$, während das Anion (AgCy_2) unter Abgabe von Cyan bei Mangel an Cyankalium Cyansilber abscheidet, sonst aber mit Cyankalium Doppelcyanid regenerirt u. s. f., bis alles Metall gefällt ist. Praktisch gibt der gleiche Strom aus dem Doppelcyanid die gleiche Menge Silber wie aus Silbernitrat, dass aber der Vorgang im ersteren Falle ein secundärer ist, folgt nach Hittorf daraus, dass mit 1 Äq. Ag nicht 1, sondern 2 Äq. K zur Kathode wandern. Der Unterschied, den der Chemiker hinsichtlich der Constitution zwischen den durch Säuren leicht zersetzbaren Doppelcyaniden, wie dem Silbersalz, und z. B. den Blutlaugensalzen zu machen pflegt, liegt darin, dass aus letzteren das Kaliumion kein Eisen freimacht, sondern nur Wasser zersetzt und Wasserstoff und Kalilauge bildet.

Dem Silbersalz schliessen sich die Doppelcyanide des Au, Hg und auch des Cd an, während das zweiwerthige Pt und das dreiwerthige Co hier an der Seite des Eisens stehen; erstere sind durch den Strom leicht, letztere überhaupt nicht fällbar. In der Mitte stehen Cu, Zn und Ni, welche aus den Doppelcyaniden nur durch Ströme von hoher Spannung gefällt werden. So resultirt die wichtige Thatsache, dass die Metalle in den Doppelcyaniden z. Th. einer anderen Spannungsreihe folgen als in ihren Sauerstoffsalzen. E. Smith und Freudenberg haben durch Elektrolyse von Cyandoppelsalzen manche Metalle getrennt, die sonst elektrolytisch kaum getrennt werden können, und voraussichtlich werden durch Variiren der Temperatur und der Menge des Cyankaliums noch weitere Trennungen gelingen. Allerdings müssen gewisse Spannungen eingehalten werden. Das Arbeiten mit Cyankalium hat keine erheblichen Bedenken, da das freiwerdende Cyan in der Regel als Paracyan gelöst bleibt und die Gefässe stets bedeckt sind.

III. Antimon und Zinn. Keine elektroanalytische Methode hat den hohen prakti-

schen Werth wie die Bestimmung des Antimons und seine Trennung vom Zinn und Arsen, welche wir Classen verdanken. Während die üblichen Antimonbestimmungen schwierig und unsicher sind, gibt es nichts Einfacheres und Genaues als seine elektrolytische Fällung aus dem Sulfosalz. Einige Unklarheiten dieser Methode, namentlich hinsichtlich der Trennung des Antimons vom Zinn, habe ich durch eine Reihe von Versuchen zu beseitigen mich bemüht. Antimon fällt leicht aus farblosem Schwefelnatrium von beliebiger Concentration, frei von Zinn aber nur aus concentrirtem, bei gleichzeitiger Gegenwart von Ätznatron. Zur Herstellung der Schwefelnatriumlösung sättigt man 105 g reinstes, in Wasser gelöstes Ätznatron völlig mit Schwefelwasserstoff, mischt die gleiche Menge Ätznatron hinzu, füllt auf 1000 cc auf und filtrirt nach längerem Stehen. Die Lösung hat das spec. Gew. 1,17 und ist bei Zimmertemperatur gesättigt; sie enthält 20 g Na_2S in 100 cc. Man verwendet für jede Analyse auf 125 cc Flüssigkeit 75 cc der Schwefelnatriumlösung (mit 15 g Na_2S) und dazu noch 1 bis 2 g NaOH. Elektrolysiert man diese Lösung für sich allein, so entwickelt sich kathodisch Wasserstoff, anodisch wird nur Schwefel frei, der sich in der Wärme zu Polysulfid löst; später wird auch der Wasserstoff mehr und mehr vom Polysulfid gebunden, nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2 + 2 \text{H} = 2 \text{NaSH}$, und an der Anode entsteht reichlich Thiosulfat: $\text{Na}_2\text{S}_2 + 6(\text{OH}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Zur Erklärung der Vorgänge nimmt man mit Borchers⁵⁾ am einfachsten primäre Wasserzersetzung an. Da kein Sauerstoff frei wird, so beträgt die Badspannung bei 1 bis 1,5 Amp. in heißer Lösung (ebenso bei 0,1 bis 0,2 Amp. in der Kälte) nur 0,9 bis 1,2 Volt. Löst man in derselben Lauge 1 bis 2 g Schwefel auf, so wird auch der Wasserstoff von vornherein vom Polysulfidschwefel vollständig gebunden und die Badspannung beträgt nur 0,4 bis 0,6 Volt; in Folge der secundären chemischen Processe ist trotz grosser Stromstärke der Aufwand an Gesamtenergie gering.

Ist in dem Schwefelnatrium Antimon als Sulfosalz gelöst, so sind die äusseren Erscheinungen der Elektrolyse die gleichen; aus der farblosen conc. Lösung scheidet sich bei gleicher Stromstärke und Spannung zugleich mit dem Wasserstoff das Antimon aus, etwa nach der Gleichung $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 5 \text{H} = \text{Sb} + 3 \text{NaSH} + \text{H}_2\text{S}$; aus der von vornherein mit Polysulfid versetzten Lauge

⁵⁾ Elektrometallurgie, S. 334.

wird dagegen keine Spur Antimon gefällt (Classen), auch wenn nur 1 g Polysulfid-schwefel neben 5 bis 10 g NaOH zugesetzt sind, und wenn man die Elektrolyse mit 1 bis 1,5 Amp. 24 Stunden fortsetzt. Der Polysulfid-schwefel nimmt die Wasserstoffionen allein in Beschlag. Es ist dies sehr bemerkenswerth, da der Strom doch auch im farblosen Schwefelnatrium sofort Polysulfid erzeugt; anscheinend hält hier der Strom das Polysulfid wenigstens von der Kathode fern, während er das von Anfang an vorhandene Polysulfid nicht fortzuschaffen vermag.

Nachdem Classen und Ludwig⁶⁾ für die Antimonfällung ursprünglich schwache Ströme und niedrige Temperatur vorgeschlagen hatten, welche eine Elektrolyse über Nacht erforderlich machen, wenden Neumann⁷⁾ und Classen⁸⁾ jetzt starke Ströme von 1 bis 1,5 Amp. und heisse Bäder an, wodurch sich die Fällungsdauer für 0,1 bis 0,5 g Sb auf 1 bis 3 Stunden abkürzen lässt. Diese Starkstromfällung gibt in der That sichere Zahlen und ein Metall von ausgezeichneter Beschaffenheit, selbst auf nicht mattirten Schalen, aber nur, wenn der Strom rechtzeitig unterbrochen wird. Elektrolysiert man zu lange, so löst sich das Antimon in Folge der Polysulfidbildung allmählich wieder auf, wie auch Neumann schon beobachtet hat⁹⁾. So gaben je 0,5 g Sb, in 75 cc farblosem Schwefelnatrium mit 2 g NaOH zu 125 cc gelöst und mit 1 bis 1½ Amp. bei 60 bis 70° elektrolysiert, nach 3 und nach 4½ Stunden tadellose Niederschläge vom richtigen Gewicht, nach 5½ Stunden aber viel zu wenig und die Fällung sah zerfressen und grauschwarz aus und war leicht abzurieben. Indessen liegen der Endpunkt der Fällung und der Beginn der Wiederauflösung so weit auseinander, dass man bei einiger Achtsamkeit Fehler leicht vermeiden kann, bei Abwesenheit von Zinn.

Anders, wenn gleichzeitig Zinn zugegen ist; in diesem Falle wird das Resultat mit starken Strömen sehr unsicher. Zunächst wurde mit Zinn allein experimentirt; das Zinn kam als Zinnammonchlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, zur Verwendung. Nach Classen und Neumann wird aus einer Schwefelnatriumlösung von der angegebenen Concentration Zinn weder durch starke noch durch schwache Ströme gefällt. Das trifft nach meinen Versuchen nur für schwache Ströme zu, durch

starke können erhebliche Mengen Zinn ausfallen, wie folgende Beispiele zeigen. Angewandt wurden je 0,4 g Sn (als $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$), 75 cc farblose Schwefelnatriumlösung (mit 15 g Na_2S) und 2 g NaOH auf 125 cc Flüssigkeit bei 100 qc Kathodenfläche.

a) Starke Ströme:

Temp.	Dauer	Stromstärke	Spannung	Gefällt
60 bis 70°	5 St.	1 bis 1,5 Amp.	1,4 bis 1,0 V.	0,0010 g
60 -	70	3	1 - 1,5	1,4 - 1,0
60 -	70	5	1 - 1,5	1,4 - 1,0
60 -	70	2	1 - 1,2	1,2 - 1,0
30 -	50	3	1 - 1,5	1,3
		50	5½	0,0005
			0,5 - 0,6	1,4 bis 1,0
25 bis 30	2½	0,5 - 0,6	1,8 - 1,1	0,0018

b) Schwache Ströme:

Temp.	Dauer	Stromstärke	Spannung	Gefällt
Kalt	15 St.	0,5 bis 0,4 Amp.	1,4 V.	0,0007 g
-	-	0,2 - 0,5	1,5 bis 1,4	0,0010
-	-	0,2	1,3	0,0008
-	-	0,2	1,7	0
-	-	0,2 bis 0,18	1,2	0,0005
-	-	0,1	1,1	0,0010
-	-	0,1	1,1	0,0010

Verminderte man die Menge des Schwefelnatriums von 15 g auf 10 g, so fielen mit 1 bis 1,5 Amp. heiss 0,039 g in 5½ St. und 0,028 g in 2½ St.; bei nur 5 g Na_2S fielen bereits 0,225 g Zinn aus und noch mehr bei Abwesenheit von freiem Ätznatron. Man hat also nur bei schwachen Strömen Sicherheit, das Zinn gelöst zu halten, genügende Concentration der Schwefelnatrium-lauge und freies Ätznatron vorausgesetzt.

Dieselben Erfahrungen wurden mit gemischten Antimon-Zinnlösungen gemacht. In derselbe Lauge (15 g Na_2S , 2 g NaOH) wurden wechselnde Mengen Antimon (als Schlippe'sches Salz) und Zinn (als Pinksalz) gelöst.

a) Starke Ströme:

Angewandt	Temp.	Dauer	Stromst.	Spannung	Gefällt
		St.	Amp.	V.	g
0,1 g Sb	70°	1½	1	1,3 bis 1,0	0,1055
0,4 g Sn					
0,1 g Sb	70	2	1	1,3 - 1,0	0,1375
0,4 g Sn					
0,1 g Sb	70	5½	1	1,3 - 1,0	0,1150
0,4 g Sn					
0,1 g Sb	20 bis 30	3½	1	1,9 - 1,5	0,0960
0,4 g Sn					
0,4 g Sb	kalt	15	0,5	1,3	0,4025
0,4 g Sn					
0,4 g Sb	-	15	0,5	1,0	0,3620
0,4 g Sn					

b) Schwache Ströme:

Angewandt	Temp.	Dauer	Stromstärke	Spannung	Gefällt
		St.	Amp.	V.	g
0,2 g Sb	kalt	14	0,3 bis 0,32	1,2	0,2007
0,5 g Sn					
0,2 g Sb	-	14	0,23 - 0,28	1,1	0,2003
0,5 g Sn					
0,2 g Sb	-	14	0,2	1,3	0,2010
0,5 g Sn					

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, 1104.

⁷⁾ Chemikerztg. 1895, 1141 und Lehrbuch, S. 146.

⁸⁾ Lehrbuch, 4. Aufl., S. 192.

⁹⁾ Lehrbuch, S. 147.

Angewandt	Temp.	Dauer	Stromstärke	Spannung	Gefällt
		St.	Amp.	V.	g
0,1	Sb	kalt	15	0,1	1,0 0,1000
0,4	Sn		15	0,1	1,0 0,1003
0,1	Sb		15	0,1	1,0 0,1985
0,4	Sn		15	0,1	1,1 0,3875*)
0,2	Sb		15	0,2	1,1 0,3734*)
0,5	Sn		15	0,2	
0,4	Sb		15	0,2	
0,5	Sn		15	0,2	

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Trennung des Antimons vom Zinn mit Sicherheit nur mit Strömen unter 0,3 Amp. gelingt; für die Dauer einer Nacht (12 bis 15 St.) wird man zweckmässig für 0 bis 0,1 g Antimon mit Strömen von 0,1 bis 0,2 Amp., für 0,1 bis 0,2 g Antimon mit 0,2 bis 0,3 Amp. arbeiten. Für 0,4 g Sb genügten 15 St. bei 0,2 Amp. nicht zur vollständigen Fällung, wie die beiden letzten Versuche *) zeigen; diese Niederschläge waren aber von ausgezeichneter Beschaffenheit und Reinheit, und 0,3 Amp. hätten hier gewiss zum Ziele geführt. Bei Strömen von 0,5 Amp. wird das Ergebniss bereits unsicher. Es darf nicht auffallen, dass die beiden so nahestehenden Metalle zur exacten Trennung einige Vorsicht verlangen und dass gemässigte Stromwirkung sicherer zum Ziele führt als energische. Hält man sich aber einigermaassen an die angegebenen Stromstärken, so ist das Ergebniss ohne Aufsicht tadellos, und die elektrolytische Trennungsmethode von Antimon und Zinn ist eine wesentliche Bereicherung der chemischen Analyse.

Nachdem das Antimon entfernt ist, kann man das gelöste Zinn nach Classen ebenfalls elektrolytisch fällen nach voraufgegangener Umwandlung des Schwefelnatriums in Schwefelammonium. Da über diese Fällung Näheres bisher nicht mitgetheilt ist, so gebe ich einige Einzelheiten. Nur verdünnte Schwefelammoniumlösungen sind zur Fällung des Zinns geeignet; diese werden durch den Strom bei hoher Spannung unter lebhafter Sauerstoff- und Wasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Ist die Lösung concentrirter, so ist kein ruhiger Strom zu erzielen, die Zeiger der Instrumente zucken hin und her, zwischen geringer Stromstärke und hoher Spannung (unter lebhafter Gasentwicklung) einerseits, und hoher Stromstärke und niedriger Spannung (unter Aufhören der Sauerstoffentwicklung) andererseits, in Folge des Wechsels der chemischen Processe, welche sich in ein und derselben Lösung vollziehen. Dabei wird Platin aufgelöst und die Analyse wird unbrauchbar; bei ruhigem Strom wird Platin nicht angegriffen. Ruhige Ströme erhält man

entweder in sehr concentrirten warmen Schwefelammoniumlösungen oder in sehr verdünnten, solchen, welche weniger als 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in 125 cc enthalten. Aus letzteren allein ist die quantitative Fällung des Zinns möglich. Classen schreibt vor, die concentrirte Schwefelnatriumlösung nach der Ausfällung des Antimons mit 25 g Ammoniumsulfat zu erhitzen und 15 Min. in gelindem Sieden zu halten; dies Sieden hat den Zweck, das durch Umsetzung gebildete Schwefelammonium grösstenteils zu verjagen. Die erhaltene Lösung wird so lange elektrolysiert, bis das Schwefelammonium zersetzt bez. verflüchtigt ist, was in der Wärme bei starken Strömen nur 1 bis 3 Stunden in Anspruch nimmt. Das gefallte Zinn ist grau, krystallinisch, haftet aber genügend.

Kleine Mengen Zinn lassen sich auch aus einer hinreichend verdünnten Schwefelnatriumlösung quantitativ ausfällen bei Gegenwart von Ätznatron. Setzt man einer Zinnlösung 5 bis 10 cc der obigen Schwefelnatriumlösung (mit 1 bis 2 g Na_2S) hinzu, und nach dem Erwärmen eventuell 1 bis 2 Tropfen gelbes Salz bis zur Lösung, aber kein Ätznatron, so fällt auf der Kathode rasch Zinn, aber gleichzeitig Zinnsulfid auf der Anode, sodass die Beendigung der Analyse unmöglich wird. Werden 1 bis 2 g NaOH zugefügt, so verläuft die Elektrolyse glatt unter lebhafter Gasentwicklung an beiden Polen und Abscheidung von Schwefel, der zuletzt völlig zu Schwefelsäure oxydiert wird. Arbeitet man mit 1 bis 1,5 Amp. (2,6 bis 4 Volt) bei 60 bis 70°, so fällt das Zinn prachtvoll silberweiss und glänzend, fast noch schöner als aus dem Doppeloxalat. Leider gelingt die vollständige Fällung nur mit kleinen Mengen, mit weniger als 0,2 g Sn, in 5 bis 8 Stunden; bei grösseren Mengen blieben mir stets einige Milligramme gelöst. Nach der Oxydation des Sulfids wird Zinn durch das Ätznatron gelöst gehalten. Ganz ähnliche silberweisse Fällungen entstehen unter gleichen Bedingungen aus reinem Zinnoxyd-Natron, doch ist hier die Fällung noch weniger vollständig. Immerhin ist die schöne Form bemerkenswerth, mit der hier das Zinn ausfällt, auf welche meines Wissens noch nicht aufmerksam gemacht ist. Man darf das Zinn direct auf Platin niederschlagen, vorheriges Verkupfern der Platinsschale ist nicht erforderlich; es löst sich mit Salzsäure leicht vom Platin ab bis auf einen unbedeutenden braunen Anflug, der mit warmer conc. H_2SO_4 ohne Gewichtsverlust der Schale leicht verschwindet. Stärkere Angriffe des Platins finden aber bei den oben erwähnten Stromschwankungen statt.

Nach dem lebhaft applaudierten Vortrage, welcher eine rege Discussion hervorrief, theilte der Vorsitzende mit, dass der geplante Ausflug nach Ilsede-Peine Ende Mai oder Anfang Juni stattfinden würde. Als Mitglieder des Vereins wurden sodann aufgenommen die Herren: Dr. Bergmann, Dr. Hugershoff, Reinhard und Dr. Keiser.

Schluss des offiziellen Theils der Sitzung gegen 11 Uhr.

Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein.

Gemeinschaftliche Sitzung mit dem Ingenieurverein, Bezirksverein der niederen Ruhr und mit dem Ärzteverein für Stadt- und Landkreis Essen am 5. April, abends 7 Uhr im Saale des Casinovereins Krupp'scher Beamten in Essen. Vorsitzender Dr. Karl Goldschmidt. Herr Stadtbaurath **Wiebe** aus Essen hielt einen Vortrag:

Über Kehricht-Ablagerung und -Verbrennung.

Das bedeutende Wachsthum unserer Städte und die dadurch hervorgerufene Steigerung der Bevölkerungsdichtigkeit vergrössert die Masse der erzeugten Abfallstoffe auf der Flächeneinheit derartig, dass sowohl aus Raum-, wie aus gesundheitlichen Rücksichten für eine regelmässige Entfernung und Beseitigung des Kehrichts Sorge getragen werden muss. Die flüssigen Abfälle, mit denen häufig die Fäkalien verbunden sind, werden durch Kanalisation entfernt, während eine Unschädlichmachung der festen Stoffe bis jetzt nur sehr wenig ausgeführt wird. In kleineren Städten kann man den Kehricht ja vielfach, wie auch auf dem Lande, zur Düngung verwenden, aber in grossen Städten häufen sich grosse Berge davon an. Auf einen Einwohner kann man durchschnittlich täglich 500 g Kehricht rechnen. In Seestädten hat man den Versuch gemacht, sich dieser Abfälle dadurch zu entledigen, dass man sie ins Meer stürzte, dass aber die leichteren Theile wieder an den Strand spülte. Nur durch die Kehrichtverbrennung sind sie wirklich unschädlich zu machen, ein Verfahren, das in vielen englischen Städten und auch in Hamburg mit gutem Erfolge ausgeübt wird. Schon vor etwa 40 Jahren sind in England die ersten Verbrennungsversuche gemacht worden, und seit den siebziger Jahren hat man dort geschlossene Öfen dazu verwendet, von denen der nach Fryer die grösste Verbreitung gefunden hat. Die Ver-

brennungszellen liegen auf beiden Seiten eines gemeinschaftlichen Rauchkanals. Sie werden von oben gefüllt. Durch einige Scheite Holz oder durch glühende Kohlen, die auf den Rost gelegt werden, wird der Kehricht entzündet, worauf er ohne Zusatz von Brennmaterial weiter verbrennt. Die hierbei erzeugte Hitze wird zweckmässig zum Betrieb eines Dampfkessels verwendet. Jedoch ist zur Rauchverbrennung noch eine besondere Feuerung mit Abfallkoks nöthig, ein Umstand, der bei dem auch in Hamburg verwendeten System nach Horsfall vermieden wird. Hierbei wird aber künstlicher Zug angewendet, der mittels eines Dampfgebläses erzeugt wird. Aus den Verbrennungsrückständen, deren Gewicht etwa $\frac{1}{3}$ von dem des ursprünglichen Kehrichts beträgt, wird vielfach Mörtel hergestellt, unter Benutzung der eben erwähnten Dampfkraft.

Eine Zelle verbrennt in 24 Stunden durchschnittlich etwa 7 bis 8 t Kehricht. Ihre ungefährten Anlagekosten, ohne Grunderwerb, jedoch mit verhältnissmässigem Antheil an Maschinen und Schornstein, kann man auf etwa 14000 M. schätzen. Die Betriebskosten werden sehr verschieden angegeben, nämlich zwischen 0,30 und 3,50 M.; in England sollen sie, ohne Verzinsung des Anlagekapitals, durchschnittlich 1 Mark auf die Tonne betragen. Man darf annehmen, dass die Kosten der Abfuhr nach entfernten, ausserhalb der Stadt gelegenen Ablagerungsplätzen sich annähernd gleich denen des Transports nach einer innerhalb der Stadt belegenen Verbrennungsanstalt, einschliesslich der Kosten des Verbrennens stellen. Die Vorzüge der Kehrichtverbrennung in gesundheitlicher Beziehung sind unbestreitbar, zumal sie sogar mit dazu herangezogen werden kann, den aus Abwassern abgesetzten Schlamm unschädlich zu machen, indem man diesen dem zu verbrennenden Kehricht beimengt, wodurch dann allerdings die Leistungsfähigkeit einer Zelle auf etwa die Hälfte sinkt. Jedenfalls legt der rasche Aufschwung der Kehrichtverbrennung in England es auch den deutschen Städten nahe, dieser Sache ihre Aufmerksamkeit zu schenken. In Hamburg, der einzigen deutschen Stadt, wo sie eingeführt ist, hat sie sich gut bewährt. Eine von der Stadt Essen nach England gesandte Abordnung, der auch der Vortragende angehörte, hat einen sehr günstigen Bericht über die Kehrichtverbrennung erstattet, und es steht zu hoffen, dass sie auch hier in Kurzem eingeführt werden wird.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

Dr. Alexander Katz, Handelschemiker, Görlitz, Bismarckstr. (durch Ludw. Rohrmann). B.

D. Sidersky, Ingenieur Chimiste Conseil technique du Syndicat de la Destillerie Agricole (durch Dr. v. Grueber).

Gesammtzahl der Mitglieder 1320.

Der Vorstand.