

examen erwählte H a s e die Chemie zu seinem Lebensberufe und begann das Studium an der hiesigen Technischen Hochschule, wo er auch im Corps Saxonia den Frohsinn des studentischen Lebens in vollen Zügen genossen hat. Sodann setzte er seine Studien fort in München und Würzburg und hatte an letzterer Universität das Glück, E m i l F i s c h e r und R ö n t g e n als Lehrer zu haben. Nach bestandenem Doktorexamen trat H a s e in Göttingen als Assistent in die landwirtschaftliche Versuchsstation ein und ist diesem Gebiete durch mehr als ein Jahrzehnt treu geblieben, und zwar als Assistent der landwirtschaftlichen Laboratorien für Weinbau in Geisenheim und Klosterneuburg (Österreich). Darauf begründete er in Wien ein eigenes chemisches Laboratorium und ging allmählich dazu über, chemische Apparate für Laboratorien herzustellen und in Handel zu bringen. Eine mehrjährige Tätigkeit bei der Firma Lenoir & Forster in Wien gab ihm die beste Gelegenheit zur weiteren Ausbildung. Nach kurzem Aufenthalt in Jena gründete H a s e ein ähnliches Geschäft in Hannover, und wir alle wissen, in welch kurzer Zeit er hier sein Unternehmen zu großer Blüte gebracht hat. Auch reiches Familenglück ist ihm beschieden gewesen, indem er 18 Jahre eine liebenswürdige Gattin zur Seite hatte, welche ihm vier prächtige Söhne schenkte.

Wir dürfen nicht unerwähnt lassen, was H a s e für den Hauptverein geleistet hat.

Seit Jahren hat er alle Hauptversammlungen gewissenhaft besucht und an allen Beratungen teilgenommen. In hervorragender Weise hat sich Dr. Rudolf H a s e um das Zustande-

kommen der Kalitage verdient gemacht. Die erste Anregung dazu stammt wohl von anderer Seite, es wäre aber niemals der erste Kalitag so schnell und so erfolgreich verwirklicht worden, wenn Dr. H a s e nicht mit kräftiger Initiative eingegriffen, die formalen Schwierigkeiten überwunden und alle sich entgegenstellenden Bedenken beseitigt hätte. Dieses Erbteil unseres lieben H a s e , das er nicht nur dem Bezirksverein Hannover und Sachsen-Anhalt hinterlassen hat, sondern das dem gesamten Verein gehört, wollen wir weiter pflegen, damit sich die Institution des Kalitages zu einer fortdauernden und die gesamte Industrie fördernden erhalten.

Die Wissenschaft verdankt Dr. H a s e die Einführung eines Instrumentes, um hohe Temperatur zu messen, des Wannerpyrometers; noch in den letzten Wochen hat er eine wesentliche Verbesserung desselben mit dem Erfinder ausgearbeitet. Der geschäftlichen Leitung und Propaganda des Dr. H a s e ist es zu verdanken, daß dem Erfinder die Bahn zur praktischen Verwertung des Apparates geebnet worden ist.

Mit der so früh verwaisten Familiestrauern wir tief um den Toten. Wenn H a s e auch nicht mehr mit uns wirken kann, so bleibt uns doch die Erinnerung an einen Mann, der seine Spuren unvergänglich in die Geschichte unseres Vereinslebens und in unsere Gemeinschaft eingetragen, der nicht

umsonst gelebt hat, und der bei jedem, der ihn kannte, ein freundliches, tiefgehendes Gedanken zurückgelassen hat. Diese Erinnerung wollen wir treu bewahren.



Dr. Rudolf Hase †.

## Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse.

Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden.

Von F. FOERSTER.

(Eingeg. d. 27.7. 1908.)

Ein Metall kann aus seiner wässrigen Lösung durch den Strom „quantitativ“ auf einer Kathode niedergeschlagen werden, wenn das zur Abscheidung der letzten, noch qualitativ nachweisbaren

Mengen dieses Metalles erforderliche Kathodenpotential gleich oder kleiner ist als dasjenige, welches zur elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an dem gedachten Metall unter den bei der betreffenden Elektroanalyse gerade herrschenden Bedingungen erforderlich ist. Im Sinne der N e r n s t s chen Potentialformel läßt sich diese Bedingung folgendermaßen formulieren: es muß sein

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{P_{M^{\oplus}}} \leq \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{P_{H^{\cdot}}} + \eta .$$

Hierin bedeutet  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  das elektrochemische Äquivalent, also 96 540 Coulombs und  $n$  die Wertigkeit des betreffenden Metalles. Ferner ist  $P_M$  eine von der Natur des Metalles abhängige Konstante, sein „elektrolytischer Lösungsdruck“,  $p_{M^{\oplus}}$  der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung, in welcher das Metall qualitativ eben nicht mehr nachweisbar ist.  $P_H$  ist der elektrolytische Lösungsdruck des Wasserstoffs in der dieses Gas in die Atmosphäre entwickelnden, mit dem Metall  $M$  überzogenen Kathode,  $p_H$  der der Konzentration der Wasserstoffionen proportionale osmotische Druck derselben in der Lösung und  $\eta$  die „Überspannung“ des Wasserstoffs.

Zur Erläuterung des letzteren wichtigen Begriffes diene Folgendes: Der Ausdruck

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M^{\oplus}}}$$

mißt das Potential des Metalls gegen die Lösung, in welcher seine Ionen den osmotischen Druck  $p_{M^{\oplus}}$  haben, und mit welcher das Metall sich im Gleichgewicht befindet. Polarisiert man eine solche Elektrode kathodisch durch äußere Zufuhr negativer Ladungen, so wird dadurch ihr Potential gegen die Lösung nur verhältnismäßig wenig verschoben, wenn die Stromdichte an der Kathode keine allzu hohe ist. Ähnlich mißt der Betrag

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H}$$

das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegenüber einer Lösung, in welcher  $p_H$  herrscht. Dieses Potential kann man finden, wenn man Wasserstoff an einem platierten Platinblech vorbei und zugleich durch die betreffende Lösung leitet. Bei wenig hiervon verschiedenen Potentialen kann man Wasserstoff auch an platierten Platinblechen mit endlichen Stromdichten durch äußere Stromzufuhr entwickeln. Vertauscht man aber das platierte Platin mit Kathoden aus anderen Metallen, so müssen diese meist eine wesentlich stärkere kathodische Polarisierung als jenes erfahren, damit man Wasserstoff an ihnen entwickeln kann. Der Betrag, um welchen man hierfür die kathodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs hinaus steigern muß, ist die in unserer Formel mit  $\eta$  bezeichnete Überspannung des Wasserstoffs. Sie ist außer von der Natur und der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls auch von der Stromdichte und der Temperatur abhängig und erleidet häufig auch im Verlauf einer Elektrolyse zeitliche Steigerungen<sup>1)</sup>.

Die Gleichgewichtspotentiale und die bei mäßigen kathodischen Stromdichten herrschenden Abscheidungspotentiale der für die Elektroanalyse besonders häufig in Betracht kommenden Metalle gegen ihre normalen Sulfatlösungen sind, verglichen mit einer in  $\frac{1}{2}\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (welche nahezu  $\frac{1}{1}\text{-n}$  normal in bezug auf  $\text{H}^+$  ist) tauchenden Wasserstoffelektrode, bei  $20^\circ$  die folgenden<sup>2)</sup>:

Stromdichte in Amp./qcm	Ag	Cu	Pb	Cd	Co	Ni	Fe	Zn
0	— 0,771	— 0,308	+ 0,162	+ 0,439	+ 0,52	+ 0,60	+ 0,66	+ 0,790 Volt
$22,7 \cdot 10^{-4}$		— 0,267			+ 0,56	+ 0,63	+ 0,71	+ 0,835 „
$45,5 \cdot 10^{-4}$		— 0,255			+ 0,58	+ 0,645	+ 0,73	+ 0,848 „
$91 \cdot 10^{-4}$		— 0,239			+ 0,59	+ 0,655	+ 0,75	+ 0,877 „

Zur Erläuterung der für  $\eta$  in Betracht kommenden Werte seien die folgenden angeführt, welche Versuchen von J. Tafel<sup>3)</sup> entnommen sind und sich beziehen auf die Wasserstoffentwicklung aus  $2\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ .

Stromdichte in Amp./qcm	Überspannung des Wasserstoffs an:				
	Hg	Sn	Cu	Ni	Pt platiert
$1 \cdot 10^{-2}$	1,18	0,98	0,57	0,56	0,05 Volt
$5 \cdot 10^{-2}$	1,26	1,11	0,70	0,68	0,06 „
$10 \cdot 10^{-2}$	1,30	1,16	0,79	0,74	0,08 „

Dem Quecksilber stehen hinsichtlich der Überspannung Blei, Cadmium und Zink nahe; beträchtliche, unter Umständen 0,5 Volt überschreitende Verminderungen erfährt  $\eta$ , wenn statt der glatten Metalle, für welche die angeführten Werte gelten, rauhe oder schwammige Oberflächen derselben vorliegen.

Da die Auswertung der Nernstschen Formel für gewöhnliche Temperatur für ein Metallpotential zu dem Betrag

$$\frac{0,058}{n} \log \frac{P_M}{p_{M^{\oplus}}}$$

führt, so lehrt sie, daß für jede Zehnerpotenz, um welche  $p_{M^{\oplus}}$  abnimmt, bei einem zweiwertigen Metall dessen Potential um 0,029 Volt positiver werden muß. Die qualitative Nachweisbarkeit der Metalle hört nun meist auf, wenn die Konzentration ihrer wässrigen Lösung unter  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  fach normal herabgeht. Daraus folgt, daß die eben für die Metallabscheidung aus  $\frac{1}{1}\text{-n}$ . Sulfatlösungen gegebenen Kathodenpotentiale um kaum 0,2 Volt gesteigert zu werden brauchen, wenn sie zur „quantitativen“ Abscheidung der Metalle ausreichen sollen.

Für Metalle wie das Kupfer oder das ihm, dem Abscheidungspotential nach, nahe stehende Quecksilber kann daher in den Lösungen ihrer einfachen Salze stets

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M^{\oplus}}} < \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H}$$

für alle qualitativ nachweisbaren Metallkonzentrationen bleiben, diese Metalle können also dann auch

<sup>1)</sup> Näheres hierüber bei F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen S. 181—183.

<sup>2)</sup> G. Coffetti u. F. Foerster, Ber. Berichte 38, 2934 (1905).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Chem. 50, 641 (1905).

bei Gegenwart reichlichen Säureüberschusses quantitativ durch Elektrolyse gefällt werden.

Anders liegt es bei den Metallen, welche schon ihrem Eigenpotential nach positiver sind als der Wasserstoff in  $\frac{1}{2}$ -n. saurer Lösung, also vor allem für das Kadmium und die ihm folgenden Metalle. Man hat früher geglaubt, daß in solchen Fällen eine elektrolytische — zumal quantitative — Metallscheidung nicht möglich sei, da ja jetzt schon für äquivalente Konzentrationen an Metallsalz und Säuren

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M^{\oplus}}} > \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H}$$

ist. Sollten aber beide Seiten dieses Ausdrucks einander gleich werden, so müßte  $p_H$  einen sehr kleinen Wert annehmen und für abnehmende Werte von  $p_{M^{\oplus}}$  immer kleiner werden. In Wirklichkeit aber veranlaßt die für quantitative Analysen unentbehrliche Benutzung unlöslicher Anoden an diesen stets Sauerstoffentwicklung und im Zusammenhang damit die Entstehung freier Säure, also eine Vermehrung von  $p_H$  in anfangs neutraler oder schwach saurer Lösung. Die Sachlage kann nun aber durch die für die elektrolytische Wasserstoffentwicklung erforderliche Überspannung ganz bedeutend geändert werden, da ein hoher Betrag von  $\eta$  auch in saurer Lösung die Arbeit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung größer machen kann als diejenige, welche die Abscheidung der letzten Mengen eines positiveren Metalles erfordert. Dieser Fall liegt beim Kadmium vor, für welches  $\eta$  so hoch liegt, daß dieses Metall auch noch aus 2-n. Schwefelsäure quantitativ abgeschieden werden kann<sup>4)</sup>.

Auch am Zink besitzt der Wasserstoff eine so hohe Überspannung, daß dieses Metall z. B. aus 2-n. saurer, starker Zinksulfatlösung auf verzinkter Kathode mit mehr als 90% Stromausbeute abgeschieden werden kann. Eine quantitative Fällung des Zinks ist dann freilich nicht mehr möglich, sie gelingt aber leicht, wenn man die  $H^+$ -Konzentration, also  $p_H$ , im Elektrolyten so stark vermindert, wie es in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat erreicht wird<sup>5)</sup>. Eine sehr annähernd quantitative Fällung des Zinks aus schwefelsaurer Lösung wird auch möglich, wenn man durch Benutzung von Quecksilberkathoden  $\eta$  einen besonders hohen Betrag erzielt<sup>6)</sup>.

Am Kobalt, Nickel und Eisen ist der Wert von  $\eta$  verhältnismäßig niedrig, und ihre elektrolytische Abscheidung bleibt daher auch in schwächer saurer Lösung eine ganz unvollständige. Aber hier kann man, wenigstens bei Kobalt und Nickel, dadurch zur quantitativen Abscheidung durch Elektrolyse gelangen, daß man die Wasserstoffionenkonzentration durch Benutzung ammoniakalischer Lösungen auf äußerst kleine Werte herabsetzt. Alkalische Lösungen enthalten reichliche Mengen von

<sup>4)</sup> P. Denso, Z. f. Elektrochem. 9, 463 (1903).

<sup>5)</sup> F. Rüdorff, diese Z. 15, 197 (1892).

<sup>6)</sup> Nähere Mitteilungen über die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus saurer Lösung wird eine demnächst erscheinende Dissertation von Herrn Arthur Beyer, Dresden, bringen.

Hydroxylionen. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß in wässrigen Lösungen stets

$$c_{H^+} \times c_{OH^-} = \text{Konst.}$$

sein, wenn  $c_{H^+}$  bzw.  $c_{OH^-}$  die Konzentrationen der Wasserstoff- bzw. der Hydroxydionen in der Lösung bedeuten. Die Konstante, das „Ionenprodukt“ des Wassers, hat, wie aus mannigfachen Bestimmungen bekannt ist, bei  $18^\circ$  den Wert  $0,6 \times 10^{-14}$ . Ist eine Lösung z. B. in Bezug auf Hydroxylionen auch nur 0,01-n., so ist sie nach ihrem  $H^+$ -Gehalt nur  $0,6 \cdot 10^{-12}$ -normal, d. h. zur Abscheidung des Wasserstoffes wird, wenn wir in der Nernstschen Formel  $p_H$  mit  $c_{H^+}$  gleichsetzen, jetzt mindestens das Potential

$$0,058 \log \frac{P_H}{0,6 \cdot 10^{-12}} + \eta,$$

also ein um  $0,058 (\log 10^{12} - \log 0,6) = 0,8$  Volt positiveres Kathodenpotential, eine um so viel stärkere kathodische Polarisierung, gebraucht als unter sonst gleichen Umständen zur Wasserstoffabscheidung aus  $\frac{1}{2}$ -n.  $H^+$ -Lösung.

Freilich vermindert sich in alkalischer Metallsalzlösung auch die Konzentration der Metallionen, also  $p_{M^{\oplus}}$ . Denn damit die durch  $OH^-$  fällbaren Metalle in alkalischer Lösung in reichlichem Maße auftreten können, müssen die dem fällenden Einfluß der  $OH^-$  gerade unterliegenden Metallionen in ihrer Konzentration so vermindert sein, daß ihre Hydroxyle nicht mehr auszufallen vermögen. Dies geschieht durch Komplexbildung.

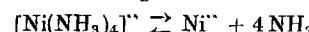
Aus den violetten ammoniakalischen Nickel-lösungen kristallisieren Salze vom Typus



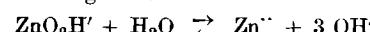
Es bestehen in ihnen komplexe Kationen



welche, wie stets komplexe Ionen, mit ihren Komponenten im Gleichgewicht sich befinden. Im vorliegenden Falle muß also, wenn eine gegebene Menge Nickel durch Ammoniak in Lösung gehalten werden soll, im Gleichgewicht



die Konzentration der  $Ni^{+}$  so klein sein, daß sie durch die in der Lösung verhandenen  $OH^-$  nicht gefällt wird. Ähnlich darf man sich vorstellen, daß Zink in Natronlauge dadurch in Lösung geht, daß sich hier die komplexen Anionen  $ZnO_2H^+$  bilden, und im Gleichgewicht



die  $Zn^{+}$ -Konzentration kleiner wird als die durch die vorhandenen  $OH^-$  fällbare sein müßte.

Es wird also durch Komplexsalzbildung die elektrolytische Abscheidung der Metalle unter allen Umständen schwieriger als diejenige aus den Lösungen der einfachen Salze. Von vornherein ist nun nicht zu sagen, ob aus Komplexsalzlösungen die quantitative Abscheidung der Metalle möglich ist. Die Formel

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M^{\oplus}}} \leq \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H} + \eta$$

besagt, daß hierzu auch für die letzten — bei Abwesenheit des Komplexbildners — qualitativ noch nachweisbaren Metallmengen die Konzentrations-

verminderung durch die Komplexsalzbildung eine geringere sein muß als diejenige, welche  $p_{H^+}$  in der Komplexsalzlösung gegenüber einer schwach sauren Lösung erfährt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß dies für ammoniakalische Lösungen von Nickel, Kobalt und Zink sowie für Zinklösungen in kaustischen Alkalien zutrifft. In einer cyankalischen Lösung von Kupfer dagegen ist die mit dem komplexen Anion  $CuC_2^-$  bzw.  $CuC_2^{(x-1)\ominus}$  im Gleichgewicht stehende Menge der Kupferionen so außerordentlich klein, daß hier aus der ja alkalisch reagierenden Lösung selbst das Kupfer vom Strome nicht mehr quantitativ gefällt werden kann, solange Cyanalkalium sich im Elektrolyten befindet<sup>7)</sup>.

Die praktisch für quantitative Fällung auf der Kathode meist in Frage kommenden Metalle: Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink<sup>8)</sup> können also der Theorie nach aus einer leicht herstellbaren Lösung eines ihrer einfachen Salze — mit Ausnahme des aus salzsaurer Lösung zu fällenden Quecksilbers — stets aus ihrer Sulfatlösung — quantitativ durch Elektrolyse abgeschieden werden, wenn man nur die  $H^+$ -Konzentration in der Lösung der Natur des zu bestimmenden Metalles anpaßt. Um letzteres zu erreichen, bedarf es keiner anderen Zusätze zum Elektrolyten als der gewöhnlichen, Alkalien, Ammoniak oder Natronlauge.

Liegen statt der Sulfate die Salze der anderen, meist gebräuchlichen starken Mineralsäuren, der Salpetersäure oder Salzsäure, im Elektrolyten vor, so treten schon beträchtliche Komplikationen zu den bisher erörterten einfachen Verhältnissen.

Die Salpetersäure und ihre Salze unterliegen an der Kathode der elektrolytischen Reduktion durch den hier frei werdenden Wasserstoff. Die Wasserstoffionen brauchen dann nicht zu gasförmigem Wasserstoff entladen zu werden, sondern der in der Kathodenoberfläche vom Strom abgeschiedene Wasserstoff wird, ehe er als  $H_2$  entweichen kann, vom Salpetersauerstoff zu Wasser verbrannt. Durch diese „depolarisierende“ Wirkung wird die elektrolytische Abscheidung einer gegebenen Wasserstoffmenge erleichtert, das hierfür erforderliche Kathodenpotential nach der Seite des Kupfers hin verschoben. Es kommt das formal auf dasselbe hinaus, als würde durch den Depolarisator  $p_{H^+}$  im Elektrolyten enorm vergrößert. Daraus folgt, daß durch einen  $NO_3^-$ -Gehalt der Lösung die quantitative Abscheidung eines Metalls verhindert oder beeinträchtigt werden kann, welche bei Abwesenheit von

<sup>7)</sup> F. Spitzer, Z. f. Elektrochem. 11, 405 (1905).

<sup>8)</sup> Außer für diese Metalle ist die elektrolytische Bestimmung von großer Bedeutung für Antimon und Zinn. Diese werden stets unter wesentlich komplizierteren Verhältnissen abgeschieden, als es die theoretisch einfachsten sind. Inwieweit dies in diesen Fällen wirklich notwendig ist, wurde bisher nicht erforscht. Deshalb sollen diese beiden Metalle hier außer Betracht gelassen werden.

$NO_3^-$  bei der gleichen  $H^+$ -Konzentration gelingen würde. So wird Cadmium schon aus schwach salpetersaurer Lösung kathodisch nicht mehr gefällt, und die quantitative Abscheidung von Nickel oder Zink aus ihren alkalischen Lösungen durch Nitrat je nach der von ihm anwesenden Konzentration verzögert oder verhindert. Man hat dem schon lange dadurch Rechnung getragen, daß für die elektroanalytische Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink in alkalischer Lösung die völlige Abwesenheit von Nitraten im Elektrolyten vorgeschrieben wird.

Chloridlösungen geben, wenn sie sauer sind, an der Anode freies Chlor; bei der elektroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers nimmt man dies in Kauf, beim Kupfer aber vermeidet man solche Lösungen, weil hier aus ihnen Chlorür in den Kathodenniederschlag übergeht. Alkalische Chloridlösungen erhalten durch die Elektrolyse einen Gehalt von Hypochlorit und Chlorat, deren Mengenverhältnis je nach der  $OH^-$ -Konzentration der Lösung wechselt. Die ersten Salze sind ähnlich wie die Nitrate starke Depolarisatoren und führen zu den gleichen Übelständen wie diese<sup>9)</sup>. Es wird daher mit gutem Recht seit lange empfohlen, für Elektroanalysen Chloridlösungen tunlichst auszuschließen.

Während hier die Erfahrung den von der heutigen Theorie ohne weiteres gewiesenen Weg bereits früher ohne leitende Theorie und dementsprechend mühsam gefunden hat, ist das in anderer Richtung keineswegs der Fall. Überblickt man die Literatur der Elektroanalyse, so findet man nur selten die einfachen sauren oder alkalischen Sulfatlösungen als Elektrolyte empfohlen. Dagegen spielen die Komplexsalzlösungen hierbei eine ganz hervorragende Rolle: Cyanide, Oxalate, Citrate, Tartrate, Laktate, Pyrophosphate, Sulfosalze u. a. werden empfohlen, und eine verwirrende Fülle der verschiedensten Vorschriften besteht für jedes Metall, je nach der komplexbildenden Salzart, welcher dieser oder jener Forscher den Vorzug gegeben hat.

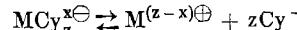
Der Grund für die Wahl solcher verwickelten Arbeitsbedingungen liegt lediglich in dem Einfluß, welchen Komplexsalzlösungen auf die Form der elektrolytisch abzusehenden Metalle ausüben. Für die praktische Durchführbarkeit einer elektroanalytischen Metallbestimmung kommt es ja nicht allein darauf an, daß der Strom die Metalle quantitativ fällt, sondern daß die niedergeschlagenen Metalle auch leicht und sicher zur Wägung gebracht werden können, also sich als dichter, festhaftender Überzug auf der Kathode ansetzen. Aus einfachen Salzlösungen, z. B. denen der Sulfate, werden nun die Metalle leicht pulvrig oder schwammig abgeschieden, zumal wenn die Lösungen in bezug auf das Metall sehr verdünnt sind. Dies muß aber gegen Schlüß einer Elektroanalyse stets eintreten. Aus Komplexsalzlösungen aber werden die Metalle meist in sehr viel feiner körniger Struktur, sehr viel dichter und glatter als aus einfachen Salzlösungen abgeschieden, ein lockerer Niederschlag ist hier sehr viel leichter zu vermeiden.

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu F. Oettel, Z. f. Elektrochem. 1, 192 (1894).

Diesem unbestreitbaren Vorzug der Komplexsalzlösungen stehen aber eine große Reihe sehr schwer wiegender Bedenken gegenüber.

Die für die quantitative Abscheidung der Metalle erforderlichen Kathodenpotentiale sind in Komplexsalzlösungen sehr viel veränderlicher als in einfachen Metallsalzlösungen. Diese Potentiale hängen von dem Grade der Komplexheit des Anions ab, in welches das Metallsalz eingetreten ist, und diese ist selbst in der gleichen Reihe je nach der Natur der Metalle in hohem Grade wechselnd. Handelt es sich z. B. um die komplexen Cyanide  $K_xMCy_z$ , so kann das Anion  $MCy_z^{\ominus}$ , je nachdem welches

Metall M bedeutet, eine sehr verschiedene Neigung haben, Metallionen abzuspalten zu dem Gleichgewicht



Je geringer solche Neigung ist, um so mehr wird ein gegebener Cyankaliumüberschüß die Metallionenkonzentration vermindern, das Gleichgewichtspotential des Metalls gegen die Lösung steigern. Wie große Unterschiede in dieser Hinsicht zwischen einzelnen Metallen bestehen, kann folgende Übersicht für einige in cyankalischer Lösung beobachteten, wieder auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt begozenen Metallpotentiale erläutern; zum Vergleich sind die oben schon angegebenen Potentiale für  $\frac{1}{1}\text{-n}$ . Sulfatlösungen mit angeführt:

Elektrolyt $\frac{1}{1}\text{-n}\cdot MSO_4$	Elektrolyt enthält: $\frac{1}{10}$ Mol $MCy_z^{\ominus}$ + $\frac{2}{10}$ „ KCy in 1 Liter	Elektrolyt enthält: $\frac{1}{10}$ Mol $MCy_z^{\ominus}$ + $\frac{4}{10}$ „ KCy in 1 Liter	Elektrolyt enthält: $\frac{1}{10}$ Mol $MCy_z^{\ominus}$ + $\frac{10}{10}$ „ KCy in 1 Liter
Zn + 0,790 Volt	+ 1,033 Volt	+ 1,182 Volt	+ 1,231 Volt
Cd + 0,439 „	+ 0,705 „	+ 0,871 „	+ 0,904 „
Cu - 0,308 „	+ 0,610 „	+ 0,964 „	+ 1,169 „

Man sieht, wie die Potentiale von Zink und Kadmium mit steigender Cyankaliumkonzentration in etwa gleichem Maße, beim Kupfer aber sehr viel schneller ansteigen. Das Anion  $CuCy_2^{\ominus}$  ist also sehr viel komplexer als die Anionen  $ZnCy_4^{\ominus}$  u.  $CdCy_4^{\ominus}$ , wie auch schon das bekannte verschiedene Verhalten dieser Salze gegen Schwefelwasserstoff lehrt. Dabei nähert sich in cyankalischer Lösung das Kupfer dem Zink so weit, daß jetzt ihre gemeinsame elektrolytische Fällung als Messing erfolgen kann, während in schwefelsaurer Lösung die große Entfernung der Abscheidungspotentiale die Trennung beider Metalle zu einer sehr leichten macht. Letzteres gilt auch in schwefelsaurer Lösung von Kupfer und Kadmium; in stärker cyankalischer Lösung aber ist, wie man sieht, von diesen beiden Metallen nach der Lage ihrer Gleichgewichtspotentiale das Kadmium das leichter abscheidbare. Ähnlich ist in Tartralösungen Zink leichter abscheidbar als Nickel, und auch in anderen Komplexsalzreihen scheinen die in den einfachen Sulfatlösungen so übersichtlichen Abscheidungspotentiale der Metalle sich gegen und durcheinander zu verschieben. Eingehendere Messungen liegen hier bisher freilich noch gar nicht vor.

Aus den angegebenen Potentialwerten in Cyanidlösungen ersieht man ferner, wie sehr auch bei der gleichen gelösten Metallmenge das Potential durch immer stärkeres Überwiegen des Komplexbildners ansteigt. Nimmt man dessen Menge in einer Metallsalzlösung als konstant an, so wird, wenn durch Elektrolyse die gelöste Metallmenge fortlaufend sich vermindert, das zur Metallabscheidung erforderliche Potential daher viel stärker ansteigen, als wenn die gleiche Metallmenge aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden würde. Es wird dadurch in Komplexsalzlösungen das Kathodenpotential während der Abscheidung eines weniger positiven Metalles leichter auf Beträge ansteigen können, welche auch für ein anwesendes positiveres Metall zur Fällung ausreichen, als in einfachen Sulfatlösungen. Will man durch die Elektrolyse

neben der Bestimmung eines Metalles auch dessen Trennung von anderen Metallen durchführen, so sind jedenfalls Komplexsalzlösungen im allgemeinen ungeeignete Elektrolyte. Das hindert natürlich nicht, daß unter Umständen auch in Komplexsalzlösungen quantitative Trennungen durch Elektrolyse erreichbar sind. Die bewährte Trennung von Antimon und Zinn in der Lösung ihrer Sulfo-salze ist ein Beispiel hierfür, freilich auch für die große Schwierigkeit derartiger Trennungen. Leichter durchführbar ist die Trennung von Silber und Kupfer in Cyanidlösung.

Die eben erörterte starke Veränderlichkeit des Kathodenpotentials tritt nun freilich auch ein bei der Metallabscheidung aus alkalischer Lösung, in welcher, wie oben gesagt, ja auch Komplexsalze vorliegen. Dagegen besteht zwischen diesen komplexen Lösungen und solchen, in welchen Alkalisalze die Komplexbildner sind, ein sehr beträchtlicher Unterschied: Die alkalischen Komplexbildner, die  $OH^-$ , sind nicht, das  $NH_3$  nur sehr wenig, durch Elektrolyse veränderlich. Die Anionen der komplexbildenden Salze dagegen sind stets durch Elektrolyse erheblich veränderlich, teils anodisch oxydierbar, teils kathodisch reduzierbar, teils beides. Hierauf gründen sich vor Allem die Bedenken, gegen die Benutzung komplexer Salze bei der Elektroanalyse.

Nehmen wir zum Beispiel im Elektrolyten das Komplexsalz eines Schwermetalloxalats mit überschüssigem Alkalioxalat an. Aus den Lösungen der Oxalsäure oder ihrer Salze entwickelt der Strom an der Anode stets in reichlichem Maße Kohlensäure; es wird also der Komplexbildner energisch zerstört und muß daher, namentlich wenn die Abscheidung des in der Lösung befindlichen Metalls längere Zeit erfordert, während der Elektrolyse ergänzt werden. Dann bedarf es der Beaufsichtigung der Elektrolyse, zumal die anodische Oxyda-

tion der Oxalsäure und damit der Verbrauch des Komplexbildners am glatten Platin von mancherlei geringen Oberflächenänderungen desselben stark beeinflußt wird<sup>10)</sup>.

Aber auch der elektrolytischen Reduktion unterliegen die Lösungen der Oxalate, und zwar um so leichter, je höher das Kathodenpotential ist, also auch bei höherer Stromdichte reichlicher als bei niedriger Stromdichte. Als Reduktionsprodukte treten hierbei Glyoxylsäure und Glykolsäure auf<sup>11)</sup>. Eine eigenartige Folge dieser Vorgänge ist, daß z. B. Eisen, welches aus Oxalatlösungen kathodisch niedergeschlagen wird, je nachdem die Stromdichte dabei größer oder kleiner war, in höherem oder geringerem Grade kohlenstoffhaltig wird. Diese Erscheinung kann im folgenden ihre Deutung finden: Von den genannten Reduktionsprodukten der Oxalsäure wird bei der Elektrolyse von Alkalioxalaten die Glyoxylsäure an der Kathode in alkalischer Lösung auftreten und als Aldehyd dadurch eine Verharzung erleiden. Die hierbei auftretenden Verbindungen dürften Kolloide sein und können als solche vom Strome nach der Kathode getrieben und hier mit dem Metall ausgeschieden werden<sup>12)</sup>.

Das Auftreten besonders stark kohlenstoffhaltigen Elektrolyteisens ist auch bei der Elektrolyse ameisensaurer oder zitronensaurer Eisenlösungen oft zu beobachten<sup>13)</sup>; auch hier vermag der Strom leicht sich kondensierende Aldehyde als Reduktionsprodukte zu erzeugen. Im letzteren Falle wäre es auch denkbar, daß hochmolekulare, kolloidale Oxydationsprodukte der Zitronensäure entstanden und durch Elektroosmose nach der Kathode getrieben würden. Auch in den Lösungen der milchsäuren und der weinsäuren Salze sind ähnliche Erscheinungen denkbar.

Zu den kohlenstoffhaltigen Komplexbildnern gehören die Cyanide. Auch diese werden an Platinanoden allmählich vom Strome zerstört. Dieser Vorgang ist für die quantitative Abscheidung von Kupfer und Zink aus ihren Cyanidlösungen notwendig, da, wenn er nicht stattfindet, die elektrolytische Abscheidbarkeit dieser Metalle durch das in immer größeren Überschüß gelangende Cyankalium sehr bald so erschwert wird, daß die kathodische Wasserstoffentwicklung der leichtere Vorgang wird. Jene Metalle werden daher nur in dem Maße auf der Kathode niedergeschlagen, als an der Anode das Cyankalium verbrannt wird, und deshalb bedarf ihre quantitative Bestimmung aus cyankalischer Lösung stets sehr beträchtlicher Zeit, z. B. 16—20 Stunden.<sup>14)</sup>

Noch schwerer wiegend als dieser Umstand spricht gegen die Verwendung cyankalischer Lö-

<sup>10)</sup> A. Bültmann, Dissert., Dresden 1905, 24—28.

<sup>11)</sup> S. Avery u. Benton Dales, Berl. Berichte 32, 64, 2233 (1899); H. Verwer u. F. Groll, Berl. Berichte 32, 806 (1899); J. Tafel u. G. Friedrichs, Berl. Berichte 37, 3189 (1904).

<sup>12)</sup> Vgl. A. Coehn, Z. f. Elektrochem. 2, 541 (1895) u. 3, 424 (1897); F. Foerster, Z. f. Elektrochem. 4, 163—165 (1897).

<sup>13)</sup> Vgl. z. B. Ehrenberg, Berl. Berichte 38, 4139 (1905).

<sup>14)</sup> Vgl. F. Spitzer, Z. f. Elektrochem. 11, 391 (1905).

sungen für die elektrolytischen Metallbestimmungen die Tatsache, daß diese Lösungen unter allen Umständen an der Anode Platin lösen, welches größtentheils an der Kathode wieder niedergeschlagen wird und das Gewicht des hier abgeschiedenen Metalles zu groß erscheinen läßt<sup>15)</sup>.

In allen diesen Fällen besteht also eine sehr unerwünschte Abhängigkeit der kathodischen Erscheinungen von den anodischen und damit eine geringe Übersichtlichkeit über den Verlauf der Elektrolyse.

Freier von Bedenken als die vorgenannten Komplexsalze erscheinen auf den ersten Blick die von Smith<sup>16)</sup> und anderen für die elektrolytische Metallabscheidung als zweckmäßig gefundenen komplexen Pyro- und Metaphosphate. Hier aber hat sich gezeigt, daß diese Salze an der Kathode eine gewisse Reduktion erleiden und dadurch phosphorhaltige Niederschläge geben, also denselben Bedenken wie die Oxalate und Zitate unterworfen sind<sup>16)</sup>.

Angesichts aller dieser schwer wiegenden Bedenken erscheint es selbstverständlich, daß man die Anwendung komplexer Elektrolyte aus der Elektroanalyse tunlichst ausschaltet. Überblickt man die Literatur, so findet man aber eher das entgegengesetzte Bestreben. Es soll nicht geleugnet werden, daß man durch sorgfältige Beobachtungen des Einflusses der verschiedenen Arbeitsbedingungen in vielen Fällen zu Verfahren von annähernder Genauigkeit auch mit Komplexsalzlösungen gelangt ist, manchmal vielleicht nicht ohne eine gegenseitige Kompensation mehrerer Fehlerquellen. Der Erfolg solcher Verfahren hängt vielfach von der sorgfältigen Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen ab; die ungenaue Kenntnis von deren wissenschaftlichen Grundlagen hat aber oft genug die Anpassung derselben an die wechselnden Bedingungen der praktischen Analyse so erschwert, daß über die Brauchbarkeit mancher derartiger elektroanalytischer Verfahren starke Meinungsverschiedenheiten auftraten.

So sicher nun die Ausführung einer chemischen Analyse Geschicklichkeit, Sorgfalt und Sauberkeit, also eine gewisse Kunstfertigkeit, erfordert, so soll sie doch kein Kunststück sein. Gerade von der Elektroanalyse verlangt man mit Recht, daß sie bei mindestens gleicher Genauigkeit wie die älteren, bewährten gewichtsanalytischen<sup>17)</sup> Verfahren sehr einfach und mit sehr geringem Zeitverlust für den Ausführenden ein sicheres Ergebnis auch unter wechselnden Versuchsbedingungen liefert. Dem letzteren Erfordernis wird man am besten gerecht werden durch Wahl der einfachsten, in ihrer Wirkungsweise übersichtlichsten Mittel, also dadurch, daß man die sauren oder alkalischen Lösungen der Sulfate als Elektro-

<sup>15)</sup> Berl. Berichte 23, 601 (1890).

<sup>16)</sup> S. Avery u. Benton Dales, Berl. Berichte 32, 67 (1899); E. Goek, Z. f. Elektrochem. 7, 487 (1900).

<sup>17)</sup> Mit maßanalytischen Verfahren kann die Elektroanalyse ihrer Natur nach gar nicht in Wettbewerb treten. Wer würde wohl Silber oder Eisen elektroanalytisch bestimmen, wenn er das Gleiche durch eine Titration erreichen kann?

lyte für die Elektroanalyse möglichst bevorzugt.

Die praktische Verwirklichung dieser Forderung ist freilich in weiterem Umfange erst möglich geworden, seitdem man nach den Vorschlägen von Paweck<sup>18)</sup> und von Cl. Winkler<sup>19)</sup> statt der früher benutzten massiven Kathoden solche aus feinmaschigem Drahtnetz anwendet.

Es wurde schon oben betont, daß aus Sulfatlösungen die letzten Anteile der Metalle leicht pulverig zur Abscheidung kommen. Sendet man durch eine gegebene, in eine Schwermetallsulfatlösung tauchende, massive Kathode eine bestimmte Stromstärke, scheidet man also an dieser Kathode das betreffende Metall mit einer bestimmten Stromdichte ab, so verarmt der Elektrolyt an Metallionen unmittelbar an der Kathode. Denn die Ionewanderung führt stets nur einen Teil der an einer Elektrode abgeschiedenen Ionen dieser wieder zu. Es tritt daher zwischen dem gesamten äußeren Elektrolyten und dem die Kathode unmittelbar umgebenden ein Konzentrationsgefälle ein; dessen Ausgleich wird auf dem Wege der Diffusion erfolgen, also nur langsam vor sich gehen können. Er wird um so mehr erleichtert, je größer das Konzentrationsgefälle, je höher die Temperatur, und je größer der Querschnitt ist, durch welchen die Diffusion nach der Elektrode hin erfolgen kann. Das erstere nimmt im Laufe einer Elektroanalyse immer mehr ab, die Temperatur und der Diffusionsquerschnitt sind durch die Arbeitsbedingungen gewöhnlich gegeben. Es herrscht daher im letzten Teile einer Elektroanalyse dicht an der Kathode eine recht verdünnte Lösung, und damit ist die Bedingung für das Auftreten pulveriger oder schwammiger, nicht fest haftender Metallniederschläge aus Sulfatlösungen gegeben.

Ein wichtiger gradueller Unterschied herrscht nun in dieser Hinsicht zwischen massiven und netzartig durchbrochenen Kathoden. Jedes Teilchen der letzteren wird nahezu ringsum vom Elektrolyten bespült, von allen Seiten her kann das Konzentrationsgefälle nach der Kathode zu sich betätigen und dem zu raschen Eintreten starker Verarmung entgegenwirken; es wird im Vergleich zu einer die gleiche Fläche bedeckenden massiven Kathode gewissermaßen der Diffusionsquerschnitt nach der Kathode hin erheblich gesteigert. Die gefährliche Verdünnung an der Kathode wird daher bei der Abscheidung einer gegebenen Metallmenge wesentlich später erreicht, d. h. der sich locker abscheidende Anteil derselben wird sehr viel kleiner und kann so klein werden, daß er durch die Rauhigkeiten des vorher abgeschiedenen Metalles festgehalten wird.

So fand Cl. Winkler, daß Kupfer aus sauren Sulfatlösungen mit konstanter Stromstärke auf einer Drahtnetzkathode sehr gut wägbar quantitativ abzuscheiden ist, obgleich die letzten Anteile des Niederschlages dunkler rot und matt, nicht mehr glänzend hellrot erschienen. An einer

massiven Kathode, z. B. auf einer Schale, ist unter solchen Umständen die quantitative Fällung des Kupfers nicht möglich, ohne daß dessen zuletzt abgeschiedene dunkelrote Anteile ein lockeres, beim Abspülen die Unterlage leicht verlassendes Pulver bilden.

Cl. Winkler hat der Drahtnetzkathode die Gestalt eines Zylindermantels gegeben, in dessen Achse eine Platindrahtspirale sich als Anode befindet. In dieser Gestalt bietet die Drahtnetzkathode gegenüber den meist benutzten massiven Kathoden, dem Konus und der Platinplatte, noch den besonderen Vorzug, daß an ihr die Stromdichte eine außerordentlich gleichförmige ist. Beim Konus ist, da hier Innen- und Außenseite sehr verschieden stark von den Stromlinien getroffen werden, dies ganz und gar nicht erreicht, aber auch bei der Schale ist eine ganz symmetrische Anordnung von Anode und Kathode schwer zu bewirken, so daß auch hier Stromdichtenunterschiede längs der Kathodenoberfläche wohl nicht zu vermeiden sind. Der Drahtnetzzyylinder hingegen erhält nur da, wo sein Zuführungsdräht durch den Elektrolyten geht, eine zu hohe Stromdichte; doch kann dies, wo es stört, leicht durch Überschieben eines Glaskörbchens über den Zuführungsdräht vermieden werden. Auf Gleichförmigkeit der Stromdichte ist aber vielfach zu achten, da diese Größe für den Grad der Verarmung an der Kathode und damit für die Form des niedergeschlagenen Metalles stark mitbestimmend ist.

Zu diesen großen Vorzügen der Drahtnetzelektroden, als welche hier stets solche nach Cl. Winkler gedacht seien, kommen nun, zumal gegenüber den Platinplatten, noch einige weitere. Bei dem oft erforderlichen Auswaschen der Metallniederschläge unter Stromdurchgang verfährt man bei den Drahtnetzelektroden so, daß man sie am Elektrolyserestativ langsam aus dem Bade hebt und sie dabei ringsum mit der Spritze abspritzt. Hierdurch erleidet der zurückbleibende Elektrolyt nur eine verhältnismäßig geringe Verdünnung, während das Auswaschen des Konus oder der Schale unter Strom nur unter starker Verdünnung des Elektrolyten möglich ist.

Erfolgt die Metallbestimmung bei höherer Temperatur, so bietet die Schale eine größere Verdampfungsfäche als ein Becherglas, in welchem die Drahtnetzelektrode steht, und an jener gelangen beim Sinken der Oberfläche viel größere Mengen abgeschiedenen Metalls unter den Einfluß des Luftsauerstoffes als hier.

Endlich und nicht am wenigsten spricht das geringere Gewicht, also der geringere Anschaffungspreis, für die Drahtnetzelektrode.

Diese Vorteile sprechen so deutlich zugunsten der Drahtnetzelektrode, daß sie in weit höherem Maße Beachtung verdient, als sie sie bisher gefunden zu haben scheint.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß der so wichtige Vorzug der Drahtnetzelektrode, den kathodischen Verarmungserscheinungen entgegenzuwirken, bei stark bewegten Elektrolyten fast verschwindet; daß aber bei dieser, zur Abkürzung der Dauer von Elektroanalysen benutzten Arbeitsweise

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. **22**, 646 (1898) u. **24**, 855 (1900).

<sup>19)</sup> Berl. Berichte **32**, 2192 (1899).

allein massive Elektroden in Betracht kämen<sup>20)</sup>, scheint mir, z. B. nach den Mitteilungen von P a w e c k<sup>21)</sup> und F. M. P e r k i n<sup>22)</sup>, zurzeit ebensowenig erwiesen, wie die allgemeine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der sogenannten Schnellelektroanalysen überhaupt.

Im folgenden will ich die bei Benutzung von Drahtnetzkathoden und von ruhenden Sulfatlösungen als Elektrolyten im Dresdener Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie seit längerer Zeit, zum Teil seit Jahren, bewährten Verfahren zur elektroanalytischen Bestimmung von Nickel (Kobalt), Zink, Cadmium und Kupfer zusammenstellen. Ich folge dabei mehrfachen Anregungen von Fachgenossen und möchte zeigen, wie außerordentlich einfach auf dem von der Theorie als dem sichersten bezeichneten Wege mit geeigneten Hilfsmitteln diese Bestimmungen sich durchführen lassen.

Die hierbei benutzten W i n k l e r schen Drahtnetzkathoden vermögen im aufgerollten Zustande 50 qcm zu bedecken. Die Versuchsanordnung ist stets die, daß der Kathodenzyylinder bis nahezu auf den Boden der Zelle in diese eingesetzt wird; in seiner Achse befindet sich die die Anode bildende Drahtspirale. Beide Elektroden werden an den Armen eines C l a s s e n schen Elektrolysiergeistes festgestellt. Zur Aufnahme des Elektrolyten dient, wenn dieser etwa 100 ccm beträgt, ein zylindrischer Becher von 4,5 cm Durchmesser und etwa 10 cm Höhe. Bei erheblich größeren Mengen des Elektrolyten werden weitere, aber auch etwa 10 cm hohe Becher benutzt; gewöhnliche Trinkgläser können hier unter Umständen gute Dienste leisten.

(Schluß folgt.)

## Bestimmung der Kohlensäure für sich oder in Gemischen mit anderen, durch Alkalilaugen absorbierbaren Gasen (Schwefelwasserstoff, Chlor).

Von G. LUNGE und A. RITTENER.

(Eingeg. d. 11./8. 1906.)

Der eine von uns hatte vor einer Reihe von Jahren mit einem Mitarbeiter<sup>1)</sup> eine Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in deren Salzen auf gasvolumetrischem Wege ausgearbeitet, die dann auch Anwendung auf die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl fand<sup>2)</sup>. Sie beruhte auf der Austreibung der Kohlensäure unter Beihilfe von Hitze, von luftverdünntem Raum und von Wasserstoff, der in der Flüssigkeit selbst mit Hilfe von Aluminium entwickelt wurde<sup>3)</sup>, und Bestimmung

<sup>20)</sup> Vgl. A. F i s c h e r u. R. J. B o d d a e r t , Z. f. Elektrochem. **10**, 946 (1904)..

<sup>21)</sup> Elektrochem. Z. 1904.

<sup>22)</sup> Chem. News **88**, 102 (1903).

<sup>1)</sup> L u n g e u. M a r c h l e w s k i , diese Z. **4**, 220 (1891); **6**, 395 (1893).

<sup>2)</sup> Dieselben, diese Z. **4**, 412 (1891); Stahl u. Eisen **11**, 666 (1891); **13**, 655 (1893); **14**, 624 (1894).

<sup>3)</sup> P e t t e r s o n .

der Kohlensäure in den in einem L u n g e schen Gasvolumeter über Quecksilber angesammelten Gasen mittels Absorption durch Natronlauge. Diese Methode hat sich, wenn man einmal den dazu nötigen Apparat angeschafft hat, als ungemein bequem, schnell ausführbar und dabei gerade auch in bezug auf Genauigkeit mit den besten sonst bekannten Methoden mindestens gleichberechtigt erwiesen. Unter anderem wird sie namentlich zur Bestimmung der Kohlensäure in Zementen sehr viel angewendet.

Diese Methode ist natürlich auch noch brauchbar, wenn neben Kohlensäure andere durch Natronlauge absorbierbare Gase vorhanden sind, falls zwei Bedingungen erfüllt werden, nämlich erstens daß diese anderen Gase für sich bestimmbare sind, zweitens, daß sie nicht mit dem Absperrungsquecksilber in Reaktion treten. Die letztere Bedingung verhindert von vornherein, daß die Methode in ihren bisherigen Gestalt für Gase angewendet wird, die neben Kohlensäure z. B. noch Schwefelwasserstoff, Chlor oder Oxyde des Stickstoffs enthalten.

Wir haben nun die Methode von L u n g e und M a r c h l e w s k i , soweit es die Gasmessung betrifft, durch eine andere ersetzt, die nicht nur nicht mit dem eben erwähnten Mangel behaftet ist, weil dabei keine Quecksilberabsperzung vorkommt, sondern die auch mit viel einfacherer, weniger Raum einnehmender, bequemer zu handhabender und billigerer Apparatur arbeitet, wie sie aus den in jedem Laboratorium ohnehin vorhandenen Geräten zusammenstellbar ist. Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß sie jedenfalls zur Bestimmung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und von Kohlensäure und Chlor nebeneinander großen Nutzen stiften wird, daß sie aber auch für die Bestimmung der Kohlensäure für sich in deren Salzen sich einbürgern wird; vielleicht auch zu der des Kohlenstoffs im Eisen.

Der Apparat ist in umsteh. Fig. gezeigt, in der Zusammenstellung, wie sie zur Bestimmung von gebundener Kohlensäure angewendet wird. Soll ein fertig vorliegendes Gas untersucht werden, z. B. elektrolytisches Chlorgas, so läßt man es direkt in die Gasbürette A eintreten, nach bekannten Vorschriften der technischen Gasanalyse. Für die Bestimmung von gebundener Kohlensäure aber kombiniert man damit das von L u n g e und M a r c h l e w s k i angewendete ca. 30 ccm fassende Kölbchen B mit dem Trichterhahn C und der langen Kapillare D, die mit der Seitenkapillare des Doppelbohrungshahnes E der Gasbürette in Verbindung steht. D soll durchaus nicht über die Unterfläche des Kautschukstopfens herausragen. Hahn E (am besten von der von G r e i n e r und F r i e d r i c h s eingeführten Form mit zwei Schrägbohrungen) muß natürlich dicht schließen und am besten mit ein wenig Hahnfett geschmiert sein. Man bringt in das Kölbchen B eine solche Menge von fester oder aufgelöster Substanz, daß sie nicht über 80 ccm CO<sub>2</sub> im Maximum abgeben kann, und dazu etwa 15 cm dünnsten Aluminiumdrahtes (0,17 mm Dicke), zu einer Spirale aufgewickelt. Wenn eine wässrige Lösung vorliegt, so kann man diese auch erst später durch C einführen. Man schließt B durch seinen Stopfen und verbindet D mit dem Hahn E der Bürette A. Diese ist eine