

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 45.

9. November 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestra. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5 $\frac{1}{2}$. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

F. Foerster: Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse (Schluß) 1889.

Dr. Rohland: Über die Bildung von Estrichgips im Kolumnenapparat einer Ammoniaksodafabrik 1895.

Referate:

Allgemeines 1897; — Analytische Chemie, Laboratoriumssparatur und allgemeine Laboratoriumsverfahren 1900; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 1901; — Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 1901.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York 1909; — Die Eisenerzgewinnung der Vereinigten Staaten von Amerika; — London; — Liverpool; Schiffsexplosion durch "Fels-Naphthasee"; Petroleum als Feuerungsmaterial für englische Torpedoboote; — Die rumänische Großindustrie 1910; — Der neue spanische Zolltarif; — Wien; — Fiume; — Kopenhagen 1912; — Essen; — Leipzig; — Handelsnotizen 1912; — Aus and. Vereinen: Deutsche chemische Gesellschaft: A. Werner: Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen 1913; — Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker 1914; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Neue Bücher; — Patentlisten 1915.

Verein deutscher Chemiker:

Mitteilung des Vorstandes über die Verschmelzung von Redaktion und Geschäftsstelle; — Oberschlesischer Bezirksverein: — Oskar von Grueber † 1919.

Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse.

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

Von F. FOERSTER.

(Schluß von S. 1849.)

a) Die Bestimmung des Nickels.

Daß die elektroanalytische Bestimmung des Nickels vor der älteren gewichtsanalytischen unbedingt den Vorzug verdient, ist ebenso lange bekannt, wie man auch weiß, daß eine ammoniakalische Nickelsulfatlösung hierfür ein sehr geeigneter Elektrolyt ist. Wenn trotzdem mannigfache Komplexsalzlösungen hierfür in Vorschlag gebracht sind, so hat das seinen Grund darin, daß das aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch niedergeschlagene Nickel in hohem Grade dazu neigt, von der Kathode abzurollen, abzublätttern, und daß ferner aus seiner ammoniakalischen Lösung leicht statt eines rein metallischen ein schwärzlicher, oxydhaltiger Kathodenniederschlag abgeschieden wird. Daß der ersteren Störung gerade die Anwendung von Drahtnetzelektroden sehr erfolgreich entgegenwirkt, hat schon C. Winkel er besonders hervorgehoben und betont, daß die Gestalt des Metallniederschlags auf Drahtnetzen diesem eine bedeutende innere Festigkeit gebe, und man daher ohne Gefahr auch für die Nickelabscheidung weit größere Stromdichten und kürzere Elektrolysendauer anwenden könne, als bei Benutzung massiver Kathoden. Der zweiten Schwierigkeit wird man, wie sich von selbst versteht, dadurch am besten Herr, daß man einem verhältnis-

mäßig zu starken Auswandern von OH' aus der unmittelbar die Kathode umgebenden Lösung durch hinreichenden Ammoniaküberschuß im Elektrolyten und durch Begünstigung der Diffusion nach der Kathode hin vorbeugt.

Man erhält stets gute Niederschläge, wenn man folgendermaßen arbeitet: Die von NO₃' und Cl' sowie von fremden Schwermetallen freie schwefelsaure Sulfatlösung, welche am besten nicht erheblich über 0,1 g Nickel enthält, wird mit Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 neutralisiert, dann rasch mit 25 ccm dieses Ammoniaks versetzt und mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, wobei man zur Verminderung des Badwiderstandes 4—5 g reines Ammoniumsulfat dem Elektrolyten hinzufügt. Man elektrolysiert mit 0,7—1,0 Amp. und erhält in 45 Minuten quantitative Ausscheidung von etwa 0,1 g Nickel und einem schön glänzenden, der Farbe nach vom Platin wenig verschiedenen Metallbeschlag. Dieser wird ohne weiteres aus dem Elektrolyten gehoben, abgespült und über der Flamme vorsichtig getrocknet.

b) Die Bestimmung des Zinks.

Wohl bei keinem anderen Metall verrät die große Zahl der für die elektroanalytische Bestimmung in Vorschlag gebrachten Elektrolyten so deutlich das Vorhandensein von Schwierigkeiten für die elektroanalytische Bestimmung wie beim Zink. Das auch bei der metallurgischen elektrolytischen Abscheidung des Zinks aus seinen wässrigen Lösungen früher gefürchtete Auftreten des Zinkschwamms war es, wodurch die elektroanalytische Zinkbestimmung zu einer sehr unsicheren wurde. Aber gerade hier zeigte P. a. w. e. c. k., daß die Lösung

des Problems, auch die letzten Anteile des Zinks dicht niederzuschlagen, viel mehr in der Wahl der richtigen Kathodengestalt als in der Wahl des Elektrolyten zu suchen sei, und daß die Benutzung der Drahtnetzkationen der elektrolytischen Zinkbestimmung erst die erwünschte Einfachheit und Sicherheit gibt. Diese Erfahrung hat auch, wie wir aus Nissensons Angaben²³⁾ wissen, Eingang in analytische Laboratorien der Technik gefunden, doch wird auch nach diesen Angaben eine mit überschüssiger Weinsäure versetzte Lösung als Elektrolyt benutzt.

Sehr einfach gestaltet sich die elektroanalytische Zinkbestimmung folgendermaßen: Die von NO_3^- und Cl^- sowie von allen negativeren Metallen freie, tunlichst im Volumen unter 100 ccm gehaltene Sulfatlösung von etwa 0,1—0,2 g Zink wird mit 20—30%iger Natronlauge neutralisiert und dann weiter mit so viel dieser Lauge versetzt, daß der Niederschlag von Zinkhydroxyd sich völlig löst, wozu auf 1 Atom Zink etwa 10—15 Mol. NaOH erforderlich²⁴⁾ sind, und dann nötigenfalls auf etwa 100—120 ccm verdünnt. Eine größere Verdünnung schadet nichts, ebenso wenig ein Überschuß an Alkali. Man benutzt um die für die Platinkathoden gefährliche Bildung von Zinkplatinlegierungen zu verhindern, verkupferte oder versilbernde Drahtnetzkathoden, schlägt das Zink mit 0,7—0,8 Amp. in 2—3 Stunden nieder, wäscht es unter Stromdurchgang aus, spritzt mit Alkohol ab und trocknet es vorsichtig über der Flamme.

c) Bestimmung von Kadmium.

Das Kadmium zeigt eine ähnliche Neigung wie das Zink, aus sehr verdünnter Lösung bzw. bei zu geringer Stromdichte schwammförmig bei der Elektrolyse auszufallen. Es werden daher auch hier die verschiedensten Elektrolyte, freilich zum Teil, wie die Cyanidlösung, mit besserem Erfolge als beim Zink, in Vorschlag gebracht²⁵⁾. Die Vorzüge der Drahtnetzkathoden sind auch hier erkannt worden²⁶⁾, freilich ohne daß sie auch zum Verlassen der Komplexsalzlösungen geführt hätten. Das ist aber auch hier wieder ohne weiteres möglich, und dadurch nimmt die Kadmiumbestimmung die denkbar einfachste Form an. Eine von NO_3^- und Cl^- sowie von negativeren Metallen freie Sulfatlösung ist hierbei ein durchaus geeigneter Elektrolyt; die Überspannung des Wasserstoffs am Kadmium ist zudem eine so große, daß es für den Erfolg der Elektrolyse auf den Säuregehalt der Lösung nur insofern ankommt, als dieselbe nicht mehr als etwa 10% freie Schwefelsäure enthalten soll²⁷⁾. Auch die Stromdichte ist nur dadurch

²³⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 761 (1903).

²⁴⁾ R. Amberg (Berl. Berichte 36, 2489 [1903]) gibt an, daß bei Benutzung von Schalenelektroden auf 1 Atom Zink mindestens 75 Mol. KOH kommen müßten, wenn ein guter Zinkniederschlag entstehen soll.

²⁵⁾ E. H. Miller u. R. W. Page, Z. anorg. Chem. 28, 233 (1901). Die Abscheidung von 0,1 g Cd mit 0,12—0,15 Amp. dauert freilich in cyankalischer Lösung 16—20 Stunden.

²⁶⁾ H. Nissen son a. a. O.

²⁷⁾ P. Denso. Z. f. Elektrochem. 9, 468 (1903).

begrenzt, daß bei den höchstzulässigen Säuregehalten ihr Wert der quantitativen Abscheidung zu Liebe nicht allzu gering (nicht unter 0,5 Amp.) sein darf, und daß er nicht über 0,8 Amp. steigen darf, wenn man vermeiden will, daß Teile des Kadmiumpartikel in locker haftenden Kristallen niedergeschlagen werden.

Man bestimmt das Kadmium so, daß man die am besten 1- bis 2-fach normal saure Sulfatlösung von 0,1—0,2 g Kadmium unter Benutzung einer vorher verkupferten oder versilberten Drahtnetzelektrode mit 0,4—0,5 Amp. 2—3 Stunden elektrolysiert. Man wäscht unter Stromdurchgang aus, spült mit Alkohol ab und trocknet vorsichtig über der Flamme.

Befindet sich Zink in gleicher oder kleinerer Menge wie Kadmium zugleich in der Lösung, so erreicht man die sonst so schwierige Trennung beider Metalle, wenn man zunächst mit 0,1 Amp. 5—6 Stunden und erst dann 1 Stunde mit 0,5 Amp. elektrolysiert, um das Kadmium abzuscheiden²⁸⁾.

d) Bestimmung des Kupfers.

Für das Kupfer haben sich die Vorzüge der elektroanalytischen Bestimmung immer ganz besonders eindringlich bekundet; hier hat daher bekanntermaßen die Elektrolyse seit langem ein wichtiges Anwendungsgebiet. Man kann aber trotzdem nicht sagen, daß die für diese Bestimmung verbreitete Ausführungsweise allen berechtigten Ansprüchen an Einfachheit genügt. Die immer wiederkehrenden Schwierigkeiten, welche die Anfänger bei Benutzung der gebräuchlichen Vorschriften in der elektroanalytischen Kupferbestimmung fanden, führten mich dazu, dieses Verfahren wesentlich einfacher zu gestalten, als es bisher gewöhnlich ausgeübt wird.

Die Kupferbestimmung geschieht nach den vorliegenden Vorschriften regelmäßig in salpetersaurer Lösung. Der Grund hierfür liegt darin, daß man mit konstanter Stromstärke arbeitet, und diese in saurer Lösung nach Vollendung der Kupferabscheidung an der Kathode zur Entladung von Wasserstoffionen führt. Tritt dadurch freier Wasserstoff auf, solange noch kleine Kupfermengen in Lösung sind, so werden diese, wie wir oben sahen, schwammig abgeschieden. In salpetersaurer Lösung aber wird der Wasserstoff völlig zur elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak verbraucht und dadurch die quantitative Abscheidung des Kupfers in dichter, hellroter Form gewährleistet, zumal dieser Vorgang im Allgemeinen die kleinere Arbeit verlangt als die genannte Reduktion. Immerhin ist der Unterschied beider Arbeitsbeträge ein so geringer, daß stets die Reduktion der Salpetersäure neben der Kupferabscheidung in reichlichem Maße einhergeht, und eine allzu erhebliche Konzentration der erstenen den Abschluß der letzteren leicht unliebsam bedeutend verzögern kann. Andererseits kann bei zu kleinem Salpetersäuregehalt zumal bei zu hoher Stromdichte unmittelbar an der

²⁸⁾ Diese Ausführungsform des schon 1903 von Herrn Dr. P. Denso gefundenen Verfahrens ist von Herrn Arthur Beyer neuerdings als die sicherste ermittelt worden. Nähere Mitteilungen werden bald erfolgen.

Kathode alle freie Salpetersäure verschwinden; dann wird die Lösung an der Kathode ammoniakalisch und anwesende positivere Metalle, wie Nickel oder Zink, können sich ausscheiden. Dies vermeidet man freilich unschwer dadurch, daß man außer der Salpetersäure dem Elektrolyten auch eine gewisse Menge Schwefelsäure hinzufügt.

Die dargelegten Verhältnisse lassen erkennen, daß enge Beziehungen zwischen dem Salpetersäuregehalt des Elektrolyten und der zur quantitativen Abscheidung des Kupfers erforderlichen Zeit und Stromstärke bestehen. Die Praxis hat dem durch Ausarbeitung bestimmter, empirischer Vorschriften Rechnung getragen und damit treffliche Ergebnisse erzielt. Der Anfänger aber wird sich in solchen eng begrenzten Arbeitsweisen leicht unsicher fühlen und den Wert der Elektroanalyse unrichtig einschätzen.

Abgesehen von der grundsätzlichen Unzulänglichkeit von Arbeitsweisen mit einem so veränderlichen Elektrolyten, wie es die Salpetersäure ist, bietet die Benutzung solcher Lösungen noch besondere Schwierigkeiten. Man muß sehr sorgsam unter Stromdurchfluß auswaschen, wenn abgeschiedenes Kupfer hierbei nicht wieder in Lösung gehen soll, und muß ferner, wenn noch andere elektrolytisch zu bestimmende Metalle in der Lösung sich befinden, den beim Auswaschen verdünnten Elektrolyten eindampfen, um ihn dann durch Abrauchen mit Schwefelsäure von aller Salpetersäure zu befreien. Dadurch wird die Dauer solcher Analysen sehr verlängert.

Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man von vornherein die Salpetersäure ausschließt und mit bloßen Sulfatlösungen arbeitet. Bei Benutzung von Drahtnetzelektroden ist dies, wie schon erwähnt, nach den Erfahrungen von C. L. Winkler auch durchführbar. Immerhin erscheint auch jetzt das quantitativ niedergeschlagene Kupfer noch dunkelrot und matt aussehend, wenn man mit konstanter Stromstärke das Kupfer abscheidet, seine letzten Anteile also ausfallen, während Wasserstoff an der Kathode sich entwickelt. Will man einen, auch in seinen obersten Schichten ganz dichten, hellroten Kupferniederschlag erzielen, so muß man die Wasserstoffentwicklung an der Kathode völlig vermeiden.

Dies gelingt nun leicht dadurch, daß man anstatt mit konstanter Stromstärke mit konstanter Spannung arbeitet, also das im wesentlichen von Freudenberg²⁹⁾ durchgearbeitete Verfahren der Elektroanalyse benutzt.

Die Werte der Zersetzungsspannungen der für die elektrolytische Abscheidung aus Sulfatlösungen wesentlich in Betracht kommenden Metalle sind für $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen und gegenüber sauerstoffbeladenen

platinierten Platinanoden etwa die folgenden³⁰⁾:

n. CuSO ₄	1,49 Volt	n. NiSO ₄	2,40 Volt
n. CdSO ₄	2,25 „	n. FeSO ₄	2,46 „
n. CoSO ₄	2,3 „	n. ZnSO ₄	2,55 „

Man sieht, daß zwischen dem Kupfer und den übrigen angeführten Metallen eine weite Lücke besteht. In dieser Lücke liegt nun die Klammerspannung des Bleisammelers von 2,05 Volt. Sie ist von der Zersetzungsspannung einer $\frac{1}{2}$ -n. Kupfersulfatlösung genügend entfernt, um eine „quantitative“ Kupferabscheidung zu gewährleisten. Mit ihrer Hilfe kann man also Kupfer aus seiner Sulfatlösung nicht nur vollständig abscheiden, sondern es auch von Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink quantitativ trennen. Die Zersetzungsspannung der Schwefelsäure an Platinelektroden beträgt etwa 1,7 Volt. Die beträchtliche Überspannung, welche die Wasserstoffentwicklung am Kupfer erfährt, bedingt es aber, daß gegenüber einer Platinanode bei 2,0 Volt die Wasserstoffentwicklung mit so kleiner Stromdichte erfolgt, daß sichtbare Bläschen dieses Gases überhaupt nicht auftreten. Dadurch bleibt das unter solchen Bedingungen abgeschiedene Kupfer völlig blank und schön hellrot. Nach vollendetem Elektrolyse kann der Strom unterbrochen und die Kathode herausgenommen werden, ohne daß beim Abspritzen der anhaftenden Lösung ein Verlust an Kupfer eintritt.

Damit hat man nun die denkbar einfachste Methode der Kupferbestimmung, welche darin besteht, daß man einen beliebigen, nur nicht allzu weit entladenen Bleisammel器 durch die zu analysierende Lösung enthaltende Zelle kurz schließt. Irgende welche Meß- oder Regulierinstrumente sind ganz entbehrlich, da nach Abscheidung des Kupfers der Strom keine nennenswerte kathodische Arbeit im Elektrolyten mehr leisten kann, außer einer ganz geringfügigen Entladung von Wasserstoffionen. Bis auf den dieser letzteren entsprechenden sehr kleinen Betrag der Stromstärke schaltet er sich also selbsttätig aus: das Herabgehen der anfangs lebhafteren anodischen Wasserstoffentwicklung auf ein mit dem Auge kaum wahrnehmbares Maß zeigt dies an; für die gänzliche Vollendung der Kupferabscheidung muß man freilich mit dieser kleinen Stromstärke noch eine gewisse Zeit die Elektrolyse fortsetzen.

Die Brauchbarkeit dieser Arbeitsweise zur Bestimmung des Kupfers und zur Trennung von erheblich positiveren Metallen wird durch die folgenden Bestimmungen belegt³¹⁾: Angewendet wurden jedesmal 0,1307 g Kupfer; der Elektrolyt wurde mit 10 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt und auf 100 ccm verdünnt.

Vorhandenes Fremdmetall:	Bei der Analyse gefunden:		
0,1050 g Ni	0,1304 g Cu	0,1050 g Ni	
0,1068 g Cd	0,1308 g Cu	0,1068 g Cd	
0,1060 g Cd u. 0,1004 Zn	0,1307 g Cu	0,1057 g Cd	0,1003 g Zn

²⁹⁾ Z. physik. Chem. **12**, 97 (1893).

³⁰⁾ G. Jahn, Z. physik. Chem. **26**, 385 (1898); vgl. auch M. Le Blanc, ebenda **8**, 299 (1891). Die angeführten Werte für CoSO₄, NiSO₄, FeSO₄

sind aus den entsprechenden Gleichgewichtspotentialen (s. o.) und dem Potential der Sauerstoffelektrode — 1,81 Volt berechnet.

³¹⁾ P. Denso, Z. f. Elektrochem. **9**, 468 (1903).

Die Bestimmung des Kadmiums in der entkupferten Lösung ist eine besonders bequeme und zugleich instruktive; denn man braucht jetzt nur die gewogene, mit Kupfer bedeckte Kathode in den Elektrolyten zurückzubringen, statt eines Bleisammelers deren zwei in Hintereinanderschaltung anzulegen und die Stromstärke durch einen Regulierwiderstand auf 0,5 Amp. einzustellen, um in 2—3 Stunden auch die Kadmiumpabscheidung zu vollenden. Für die Bestimmung von Nickel oder Zink macht man nach den oben gegebenen Vorschriften den Elektrolyten zunächst alkalisch.

Die Kupferabscheidung erfordert bei den beschriebenen Versuchen etwa 8 Stunden; man läßt sie zweckmäßig über Nacht sich vollziehen.

Diese Zeit erscheint auf den ersten Blick als befremdlich lang. Bei der Zersetzungsspannung von rund 1,5 Volt sollte, wenn eine Spannung von 2,0 Volt durch die Zelle kurz geschlossen wird, zunächst auch etwa 0,5 Volt von dieser für die Stromerzeugung im Elektrolyten übrig bleiben. Eine Kupfersulfatlösung bietet nun einen nicht unbeträchtlichen Leitungswiderstand. Aber bei der Analyse von Erzen oder Legierungen bringen die vorbereitenden Operationen der Analyse stets einen gewissen Gehalt von freier Schwefelsäure in eine Sulfatlösung, deren Leitungswiderstand dadurch sehr erheblich vermindert wird. Sollte ein genügender Gehalt an freier Schwefelsäure im Elektrolyten fehlen, so fügt man ihn hinzu und sorgt nur, mit Rücksicht auf das häufig vorhandene Bedürfnis, für etwa nachfolgende Bestimmungen elektropositiverer Metalle, wie Nickel oder Zink, den Elektrolyten zu neutralisieren, dafür, einen unnötigen Säureüberschuß zu vermeiden. Ein Gehalt von 0,02 Äquivalenten freier Säure genügt schon, um in 100 ccm einer Sulfatlösung von etwa 0,2 g Kupfer den Widerstand zwischen Drahtnetzelektrode und Drahtspirale auf etwa 1,5 Ohm herabzusetzen. Man sollte dann im Anfange der Elektrolyse eine Stromstärke von etwa 0,3 Amp., also eine sehr rasche Abscheidung des vorhandenen Kupfers erwarten.

Das trifft nun im gedachten Falle keineswegs ein, sondern die mit Hilfe eines Strommessers von sehr kleinem Eigenwiderstande³²⁾ gemessene Stromstärke zeigt schon sehr bald nach Beginn der Elektrolyse einen wenig über 0,1 Amp. liegenden Wert, welcher zudem nach einiger Zeit langsam auf Beiträge von einigen Hundertel-Ampère herabgeht. In der weiter unten gegebenen Kurvenzeichnung veranschaulicht die punktierte, mit 0,25 bezeichnete Kurve, für welche die Abszissen Zehntelstunden bedeuten, den zeitlichen Verlauf der Stromstärke bei der mit einem Bleisammler vollzogenen Abscheidung von 0,25 g Kupfer aus 0,2-n. saurer Sulfatlösung. Es zeigt sich dabei, daß gerade die letzten Anteile des Kupfers nur langsam sich niederschlagen, und die quantitative Abscheidung etwa 8 Stunden bedarf.

In der Praxis werden ja vielfach elektroanalytische Bestimmungen des Kupfers über Nacht ausgeführt. Wo die Anforderungen der Technik

solcher Arbeitsweise nicht entgegenstehen, kann das oben beschriebene einfache Verfahren ohne weiteres Anwendung finden, da man an einen einzigen größeren Bleisammler eine ganze Anzahl von Zellen in Parallelschaltung anschließen kann und dabei den Vorteil hat, die Kapazität der Stromquelle nicht so erheblich über Bedürfnis anzustrengen, wie es beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke stets geschieht.

Würde das hier beschriebene Verfahren der Kupferbestimmung an einen Zeitaufwand von 8 Stunden geknüpft sein, so wäre seine Anwendbarkeit eine nur beschränkte, da die Technik ja immer mehr auf möglichst schnelle Vollendung der Analysen hinstrebt. Es gelingt nun aber, die Dauer einer mit 2,0 Volt ausgeführten Kupferbestimmung auf etwa eine Stunde abzukürzen, und auch hierzu zeigt die Theorie den Weg.

Die Zersetzungsspannung ist derjenige Spannungsbetrag, welcher gerade erforderlich ist, um durch einen gegebenen Elektrolyten hindurch dauernden Stromdurchgang hervorzurufen, also Elektrolyse zu bewirken, im Falle einer Kupfersulfatlösung zwischen Platinelektroden also diejenige Mindestspannung, bei welcher an der Kathode Kupfer niedergeschlagen, an der Anode Sauerstoff entwickelt wird. Diese beiden Vorgänge steigern nun fortwährend die zu ihrer Durchführung erforderlichen Elektrodenpotentiale, damit also auch die Zersetzungsspannung. Die Kupferabscheidung an der Kathode erzeugt, wie schon oben erörtert wurde, in deren unmittelbarer Nähe eine verhältnismäßig verdünnte Kupferlösung, und dadurch erhöht sich das Kathodenpotential über seinen Anfangswert und zwar um so mehr und um so rascher, je größer die mit Hilfe der angelegten 2 Volt erzielte Anfangstromstärke ist. Andererseits bedingt die Sauerstoffentwicklung stets im Verlauf einer Elektrolyse einen sehr beträchtlichen Anstieg des Anodenpotentials, welche wiederum bei größerer Stromdichte höhere Werte annimmt, und an glattem Platin sehr viel bedeutender ist als an rauhem oder gar platiniertem Platin³³⁾. Durch beide Umstände wird bewirkt, daß die Polarisationsspannung bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung mit Platinanoden sich dem Werte der angelegten Spannung von 2,0 Volt so stark nähert, daß für die Überwindung des Elektrolytwiderstandes, also zur Erzeugung der Stromstärke für die Elektrolyse, ein verhältnismäßig geringer Spannungsbetrag übrig bleibt.

Will man diesen steigern, so muß man also einerseits der zu starken und raschen Verarmung des Kupfers in der Kathodennähe entgegenwirken, andererseits die Überspannung des Sauerstoffs an der Anode möglichst herabmindern. Da letzteres, wie gesagt, durch Benutzung einer platinierten Anode erreicht wird, so gelang P. Denso eine sehr wesentliche Abkürzung der Kupferbestimmung, als er eine platierte Drahtspirale an dem Klöppel einer am Elektrolysiertativ angebrachten, elektrischen Klingel befestigte und dadurch während der Elektrolyse in dauernder Schwingung erhielt. Durch diese lebhafte Bewegung der Anode wurde auch der ganze Elektrolyt durchgeführt und

³²⁾ Aperiodisches Milliamperemeter von Hartmann u. Braun, Type Wpa.

³³⁾ F. Foerster u. E. Müller, Z. f. Elektrochem. 8, 527 (1902).

dadurch auch den Verarmungerscheinungen an der Kathode recht wirksam begegnet. Wie weit man

durch diese Mittel in der angestrebten Richtung gelangt, zeigt folgende Zusammenstellung:

Kupfer angewandt in g	Kupfer gefunden in g	Zur quantitativen Abscheidung gebrauch- te Zeit	Bemerkungen
0,2589	0,2587	8 Stnd.	Anode glatt, ruhend
0,2589	0,2590	4 „	Anode glatt, bewegt
0,1307	0,1305	2 ³ / ₄ „	Anode platiniert, ruhend
0,2589	0,2588	4 „	Anode platiniert, bewegt

Diese Beobachtungen zeigen lediglich, daß der von der Theorie angezeigte Weg tatsächlich auch derjenige ist, auf welchem die Dauer der mit 2,0 Volt ausgeführten Kupferbestimmung verkürzt werden kann. Für den praktischen Gebrauch ist freilich das hier benutzte Verfahren noch nicht recht geeignet.

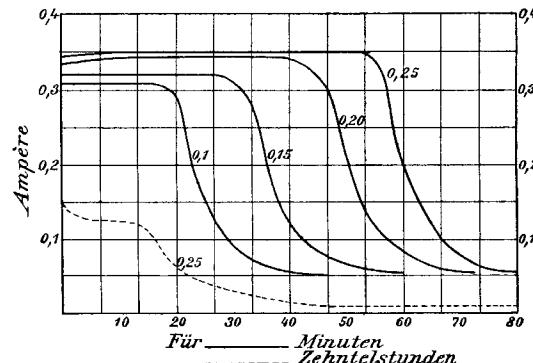
Auch Th. W. Richards und H. Bissell³⁴⁾, welche ebenfalls das hier beschriebene Verfahren der Kupferbestimmung fanden und dessen große Zweckmäßigkeit erkannten, haben sich bemüht, die zur Kupferabscheidung mit 2,0 Volt gebrauchte Zeit abzukürzen. Sie fassen dabei lediglich die Diffusion des gelösten Kupfers nach der Kathode ins Auge und erhöhen diese dadurch, daß sie die abzuscheidende Kupfermenge in möglichst kleinem Volumen lösen und diese Lösung über eine tunlichst große Kathode ausbreiten. Hierzu benutzen sie zwei Platinriegel, von denen der kleinere so im größeren steckt, daß zwischen beiden nur ein ganz enger Raum von insgesamt 5 ccm bleibt; der äußere Tiegel mit 33 qcm Oberfläche wird zur Kathode, der innere zur Anode gemacht. Mit dieser Anordnung wurden etwa 0,34 g Kupfer in 3 Stunden mittels eines Bleisammlers abgeschieden. Auch diese Arbeitsweise ist praktisch nicht ohne Bedenken, da die an der Anode entweichenden Gasblasen durch Verspritzen des konzentrierten Elektrolyten leicht Verluste verursachen könnten, wenn man die Elektrolyse nicht gut überwacht.

Es machte mich nun Herr O. Bruncck, welcher die von mir empfohlene Kupferbestimmung im Laboratorium der Freiberger Bergakademie ausführte, darauf aufmerksam, daß man hierbei die gleiche Zeitverkürzung wie mit einer bewegten platinierter Elektrode auch mit ruhender und glatter Anode erreicht, wenn man nur den Elektrolyten vor Beginn der Elektrolyse kräftig erhitzt und ihn während des Stromdurchgangs erkalten läßt. Diese wichtige Beobachtung konnte ich nur bestätigen. Sie findet ihre sehr einfache Erklärung darin, daß Erhöhung der Temperatur sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit steigert, also der kathodischen Verarmung entgegen wirkt, als auch die Überspannung des Sauerstoffs zumal am glatten Platin vermindert³⁵⁾. Im Verfolg hiervon war es

nur noch ein kleiner Schritt auf dem von Bruncck eingeschlagenen Wege, um eine möglichst weitgehende Zeitverkürzung bei der Kupferbestimmung zu erreichen: statt den heißen Elektrolyten während des Stromdurchgangs sich abkühlen zu lassen, braucht man ihn nur auf einer Temperatur von 70—80° zu halten, um die Bestimmung von

0,10 g. Cu. in 45 Min. (angew. 0,1004 g, gef. 0,1002 g)
0,15 g „ 60 „ („ 0,1512 g, „ 0,1512 g)
0,20 g „ 72 „ („ 0,2008 g, „ 0,2007 g)
0,25 g „ 80 „ („ 0,2519 g, „ 0,2520 g)

mit der Spannung von 2 Volt zu vollenden. Da man gewöhnlich nicht mehr als 0,15 g Kupfer für eine zuverlässige Bestimmung braucht, so kann man mit der einfachsten Einrichtung und dem einfachsten Elektrolyten eine quantitative elektroanalytische Kupferbestimmung in einer Stunde vollenden. Diese Zeit ist freilich noch etwa 4—5 mal so lang als diejenige, welche man bei Benutzung einer schnell rotierenden Elektrode und großer Stromstärke für eine Kupferbestimmung braucht. Bedenkt man aber, daß die zur Gewinnung des Elektrolyten notwendig vorbereitende Behandlung der zu analysierenden Erz- oder Legierungsprobe sehr viel mehr Zeit als 1 Stunde erfordert, so erscheint jener Zeitunterschied wohl als nicht sehr belangreich, zumal angesichts der großen Einfachheit der Arbeitsweise.



Die Wirkung der Temperaturerhöhung auf 75° auf die Stromstärke und ihren zeitlichen Verlauf bei der mit 2 Volt ausgeführten Kupferabscheidung

³⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 26, 530 (1904).
³⁵⁾ Eine Abkürzung der zur quantitativen Metallfällung erforderlichen Elektrolysendauer durch Benutzung heißer Elektrolyte hat man auch in Komplexsalzlösungen beobachtet. Ob es sich hierbei lediglich um die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit handelt, oder ob wesentlich eine Ver-

minderung des in Komplexsalzlösungen manchmal der Metallabscheidung entgegenstehenden Reaktionswiderstandes (F. Spitzer, Z. f. Elektrochem. 11, 361 u. ff. [1905]) hier vorliegt, bedarf noch der Feststellung.

aus Sulfatlösungen zeigen die ausgezogenen Kurven in der auf S. 1893 stehenden Zeichnung, während die punktierte Kurve sich auf den Verlauf der Abscheidung von 0,25 g Cu bei gewöhnlicher Temperatur bezieht. Die Abszissen bedeuten für jene Kurven Minuten, für diese Kurve Zehntelstunden. Die an den Kurven angeschriebenen Zahlen bezeichnen die Gewichtsmengen des im Elektrolyten vorhandenen Kupfers. Man sieht, zumal aus dem Vergleich der beiden 0,25-Kurven, wie bei 75° zunächst eine sehr viel beträchtlichere Stromstärke sehr viel länger konstant bleibt als bei gewöhnlicher Temperatur, und wie dann ein viel rascherer Abfall derselben auf den nunmehr wieder fast konstant bleibenden Betrag von etwa 0,05 Amp. erfolgt. Sehr bald nach Eintritt dieses niedrigen Wertes ist das Ende der Kupferabscheidung erreicht. Die Anfangstromstärken liegen bei den verschiedenen ursprünglich vorhandenen Kupfermengen nur wenig auseinander. Der Abfall aller Kurven ist, wie zu erwarten, fast ganz der gleiche; die auf ihn entfallende Zeit spielt im Verhältnis zur Gesamtdauer der Kupferabscheidung eine um so größere Rolle, je weniger Kupfer abzuscheiden ist. Infolgedessen wachsen die zur Abscheidung zunehmender Kupfermengen erforderlichen Zeiten langsamer als die Kupfermengen selbst. Die Vollenlung der Kupferabscheidung erkennt man auch ohne eingeschalteten Strommesser leicht an der erheblichen Abnahme der anodischen Sauerstoffentwicklung; aus den Kurven sieht man, daß, wenn diese nicht mehr weiter sichtbar abnimmt, die Elektrolyse nur noch etwa 10 Minuten fortzusetzen ist, um die Abscheidung zu vollenden. Alsdann hebt man hier, ohne den Strom zu unterbrechen, die Elektroden langsam aus dem Elektrolyten heraus und spritzt sie dabei sorgfältig ab. Würde man dies unterlassen, so würde die Berührung des von warmer verdünnter Schwefelsäure benetzten Kupfers mit dem Luftsauerstoff zur Wiederauflösung nicht unbeträchtlicher Kupfermengen führen.

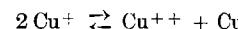
Man könnte glauben, daß man durch eine Temperatursteigerung über 80° hinaus die Kupferabscheidung noch mehr verkürzen könnte. Das trifft aber nicht zu; auch z. B. bei 95° braucht man nicht wesentlich kürzere Zeit zur Abscheidung einer bestimmten Kupfermenge als bei 75°. Der Grund hierfür ist der folgende: Neben dem kathodischen Vorgange der Kupferabscheidung



findet in einer Kuprisalzlösung stets auch die Bildung von Kuproionen statt



In einer sauren Sulfatlösung tritt der letztere Vorgang stets so lange und in dem Maße ein, als der Kathode unmittelbar bespülende Elektrolyt von dem Gleichgewichte



entfernt ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist in diesem Gleichgewichte die Konzentration der Cu^+ sehr klein; sie steigt aber mit der Temperatur schließlich recht beträchtlich an. Bei 90–95° kann man daher oft beobachten, daß aus der Kupfersulfatlösung der Strom trotz beträchtlicher Stärke an der Kathode anfangs kein Kupfer abscheidet, bis plötzlich die Kupferabscheidung einsetzt. Das zunächst entstandene Kuprosulfat aber wird durch den Luft bzw. den anodischen Sauerstoff wenigstens teilweise immer wieder oxydiert, und dadurch gehen um so beträchtlichere Anteile der Stromstärke für die Kupferabscheidung verloren, je höher die Temperatur ist; deshalb bietet eine Steigerung der Temperatur über 70–80° hinaus keinen Vorteil.

Eine wichtige Frage für die Bewertung der Kupferabscheidung aus heißem Elektrolyten war schließlich noch die, ob die aus den Zersetzungsspannungen für gewöhnliche Temperatur folgende und durch die oben angeführten Versuche Denso's überall bestätigte Möglichkeit, mit Hilfe eines Bleisammelers das Kupfer von Cadmium, Nickel, Eisen und Zink zu trennen, auch für höhere Temperaturen uneingeschränkt fortbesteht. Die hierüber angestellten Versuche gestatten diese Frage zu bejahen.

Derartige Versuche gestalten sich recht einfach, da schon sehr kleine Mengen von Fremdmetallen das Kupfer mißfarbig erscheinen lassen. Hat man also quantitative Abscheidung des Kupfers aus der Lösung erreicht, und erscheint dieses schön hellrot, so darf auch seine Trennung von anwesenden anderen Metallen als gelungen gelten. Immerhin wurde durch folgende Versuche noch geprüft, ob nicht etwa Spuren des Fremdmetalles in das Elektrolytkupfer eindringen. Es wurde nach völliger Abscheidung des Kupfers die Kathode in den Elektrolyten zurückgebracht, und alsdann durch die auf 75° gehaltene Zelle noch längere Zeit ein Bleisammler kurz geschlossen. Blieb das Gewicht der Kathode hierbei unverändert, so gingen keine nachweisbaren Spuren des Fremdmetalles während der Fällung des Kupfers in dieses über. Um sicher zu gehen, wurden die Fremdmetalle hierbei in großem Überschuß der Lösung zugefügt. Die Ergebnisse dieser Versuche waren die folgenden:

Angewandte Menge Cu.	Auf 100 ccm des Elektrolyten waren zugegeben	Nach 60 Min. abgeschiedene Menge Cu.	Bemerkungen.
0,1512 g	5 g Nickel (25 g NiSO_4 , 7 H_2O) ³⁶⁾ 10 ccm 2-n. H_2SO_4	0,1501 g	Nach weiteren 4 Stunden keine Gewichtszunahme.
0,1500 g	75 ccm kalt gesättigte Cadmiumsulfatlösung, 10 ccm 2-n. H_2SO_4	0,1499 g	Nach weiteren 4 Stunden keine Gewichtszunahme.
0,1005 g	75 ccm kalt gesättigte Zinksulfatlösung, 10 ccm 2-n. H_2SO_4	0,1007 g	Nach weiteren 4 Stunden keine Gewichtszunahme.

³⁶⁾ Bei wesentlich höherer Nickelsulfatkonz. gehen Spuren von Nickel langsam in das Kupfer mit über.

Man sieht, daß auch bei 75° mit 2,0 Volt das Kupfer in saurer Lösung von erheblichen Konzentrationen an Nickel, Cadmium und Zink leicht getrennt werden kann.

Einen eigenartigen Einfluß übt ein größerer Eisengehalt des Elektrolyten auf die Abscheidung des Kupfers bei 75° aus: er verhindert nämlich dann überhaupt die quantitative Fällung des Kupfers mit der Spannung von 2,0 Volt. Diese Erscheinung erklärt sich sehr einfach dadurch, daß Ferrsulfat an der Anode zu Ferrisulfat oxydiert wird, dieses bei höherer Temperatur rasch an die Kathode diffundiert und der Strom dasselbe hier schon bei geringer Konzentration leichter³⁷⁾ wieder zu Ferrosalz reduziert, als er Kupfer abscheidet. Schon 0,15 g Fe in 100 ccm üben diese Wirkung aus. Arbeitet man aber bei gewöhnlicher Temperatur, so ist — wesentlich wohl wegen der langsameren Diffusion — auch bei Gegenwart von 0,6 g Fe in 100 ccm 0,15 g Cu über Nacht mit 2,0 Volt quantitativ abzuscheiden. In ähnlicher Weise vermag anwesendes Kobalt in der Wärme die elektrolytische Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung zu verzögern, oder wird die obige Kupferfällung in der Hitze sehr erschwert, wenn mehr als wenige Zentigramme Salpetersäure in 100 ccm des Elektrolyten sind, während bei gewöhnlicher Temperatur die 10-fache Menge Salpetersäure noch unschädlich wäre, wenn man sie nicht mit Rücksicht auf andere Metalle besser ganz ausschlösse.

In sehr bequemer Weise läßt sich auch die Bestimmung kleiner Mengen von Blei mit der beschriebenen Kupferabscheidung, bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur, vereinigen. In Sulfatlösungen sind ja stets nur sehr kleine Mengen Blei gelöst, dagegen werden oftmals, z. B. bei Messinganalysen, bei der Überführung der beim Lösen der Legierung erhaltenen Nitrate in Sulfate geringe Mengen festen Bleisulfats abgeschieden. Diese kann man, wenn sie 1 mg nicht wesentlich übersteigen, im Elektrolyten aufgeschwemmt belassen. Sie geben dann auf der Anode Bleisuperoxyd, während das Kupfer an der Kathode sich abscheidet. Selbstverständlich gilt dies nicht auch von größeren Mengen von Bleisulfat. Denn wenn von diesem sich noch Anteile im Elektrolyten aufgeschwemmt befinden in dem Zeitpunkt, in welchem die Kupferabscheidung vollendet ist, so muß auch Blei auf der Kathode sich niederschlagen. Die EMK des Bleisammelers wächst nämlich mit der Säurekonzentration, seine Spannung ist also, bei Benutzung der gewöhnlichen 20%igen Akkumulatorenäsre stets größer als die Polarisationsspannung von Pb gegen PbO_2 in dem stets viel schwächer sauren Elektrolyten, wie er für solche Elektroanalysen dient.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß auch aus ammonikalischer Lösung das Kupfer mit Hilfe eines Bleisammelers leicht und in

³⁷⁾ Kupfer wird von Ferrichloridlösung aufgenommen. Das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential einer Lösung von 0,09 Mol. $FeCl_2$ und 0,01 Mol. $FeCl_3$ beträgt bei $17^{\circ} - 0,65$ Volt (R. Peters, Z. physik. Chem. **26**, 193 [1898]).

³⁸⁾ F. Ottel, Chem.-Ztg. **18**, 879 (1894).

³⁹⁾ a. a. O. S. 117.

schöner Form quantitativ abgeschieden werden kann. Hat man eine neutrale Kupfersulfatlösung, so genügen 10 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 und 2 g Ammoniumsulfat in 100 ccm des Elektrolyten, um bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung von 0,25 g Kupfer in etwa 4 Stunden zu gestatten. Angewandt wurden z. B. 0,2569 g Cu, gefunden 0,2569 g. Der beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke zur Erlangung dichter Kupferniederschläge aus ammonikalischer Lösung erforderliche Zusatz von Ammoniumnitrat³⁸⁾ ist hier ebenso entbehrlich, wie der der Salpetersäure in saurer Lösung. Freudenberg³⁹⁾ hat dargetan, daß in ammonikalischer Lösung mit 1,9 Volt Spannung die Trennung von Kupfer und Arsen gelingt, wenn letzteres in Gestalt eines arsensauren Salzes zugegen ist. Auch mit 2,0 Volt, also mit Hilfe des Bleisammelers, d. h. wesentlich bequemer als mit 1,9 Volt, ist diese Trennung durchzuführen, wenn der Arsengehalt in 100 ccm nicht größer ist als 0,2 g As. So wurden aus einer Lösung, welche 0,2569 g Cu und 0,2 g As (als As_2O_3) enthielt und mit 10 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 und 2 g Ammoniumsulfat versetzt war, in 4 Stunden 0,2569 g Cu mit schön roter Farbe abgeschieden. Eine erhebliche praktische Bedeutung hat diese Trennung zunächst wohl nicht, da Arsen ohne Antimon kaum als Verunreinigung des Kupfers vorkommt, und das Verfahren in der beschriebenen Form zur Trennung von Kupfer und Antimon nicht anwendbar ist. Ob sich diese Schwierigkeit wird beseitigen lassen, vermag ich zurzeit nicht anzugeben.

Die hier beschriebenen Versuche zur Vereinfachung der elektroanalytischen Kupferbestimmung durch Benutzung einer erwärmten Lösung sind vor mehr als einem Jahre ausgeführt worden. Nachdem sich das Verfahren in den Händen zahlreicher Praktikanten als zuverlässig erwiesen hat, glaubte ich, dasselbe mitteilen zu sollen. Ich möchte aber diese Abhandlung nicht schließen, ohne den Herren Dr. W. Oechsli und Dr. Ing. A. Büttemann für ihre eifrige und sorgfältige Durchführung zahlreicher Versuche auch hier den besten Dank auszusprechen.

Dresden, im Juli 1906.

Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik.

Von Privatdozent Dr. ROHLAND.

(Eingeg. d. 19./3. 1906.)

In einer Sodafabrik bildete sich bei der Regenerierung des Ammoniaks aus den sulfathaltigen Chlorammoniumlauge in dem oberen, kühleren Teil eines Kolonnenapparates Gips in größeren Mengen, der sich aus der Lösung abgeschieden hatte. Derselbe bestand aus 97—98% wasserfreiem Calciumsulfat; gepulvert und mit Wasser angerührt, zeigte er das Verhalten des Estrichgipsses; seine Hydratationsgeschwindigkeit war gering bei minimaler Temperaturerhöhung; er erhärtete erst