

und Gewerbe sich ihren Wünschen anbequemen werden. Sie paßte sich übrigens Beschlüssen an, die die „American Association for the Advancement of Science“ von 1887 faßte, und der sich die wissenschaftliche Welt nicht anschloß, allerdings auch kaum anschließen konnte.

Die Endung *ine* gilt nur für Alkaloide; bei neutralen Körpern wie Benzin soll das End-*e* fortfallen. Die Endung *ol* soll Alkohole charakterisieren; die Endung *ene* soll das Kennzeichen anderer Körper, (Benzole) sein.

Demgemäß sollte Glycerin lieber Glycerol, Benzol lieber Benzeno heißen.

Beide Namen sind in der Pharmacopoeia als Synonyme beigefügt.

Darf ich von den Angaben in dem ausgezeichneten „Cours de Chimie organique“ von Gautier und Delépine, Paris 1906, auf die Wissenschaft in Frankreich schließen, so ist sie konsequenter vorgegangen als Nordamerika und wir: Der Cours spricht von Benzeno (Benzine ou Benzol) und von Ether de pétrole (V. G. 0,600—0,650) und Essence de pétrole (Ligroine du commerce) V. G. 0,659—0,720.

In England schwankt man, nach Raubenhimer, hin und her. Doch braucht die Pharmacopoeia Benzol wie wir, und im allgemeinen scheint Benzin für das Petroleumdestillat bevorzugt zu werden.

## Wie scheidet man Nickel am besten ab auf elektrolytischem Wege?

Von Dipl.-Ing. AUGUST SCHUMANN-Eisleben.

(Eingeg. d. 2/11. 1908.)

Die elektrolytische Abscheidung des Nickels ist in neuerer Zeit sehr in den Vordergrund des Interesses getreten, zumal durch eingehende Untersuchungen von A. Thiel und A. Windelschmidt<sup>1)</sup> festgestellt worden ist, daß die Cläßen'sche Oxalatmethode, die in der Praxis so viel Anwendung gefunden hatte, unbrauchbare Resultate für die Nickelbestimmung liefert. Zwar hatte Foerster<sup>2)</sup> schon darauf hingewiesen, daß es wünschenswerter wäre, um die Bedingungen der Elektrolyse des Nickels möglichst einfach und übersichtlich zu machen, die Lösungen komplexer Salze überhaupt zu vermeiden und die Elektrolyse nur in Sulfatlösungen vorzunehmen. Diese Forderung ist aber praktisch nicht gut durchführbar, im übrigen auch gar nicht notwendig.

Bei der quantitativen Abscheidung des Nickels aus wässrigen Lösungen eines seiner Salze durch Elektrolyse ist es vor allen Dingen notwendig, daß der elektrische Strom das Metall regulinisch abscheidet, und daß die negativen Metalle, wie Cu, As und Sb, sowie größere Mengen von Fe, Mn und Al, welche Metalle durch analytische Arbeiten zu entfernen sind, im Elektrolyten fehlen. Deshalb sind für die Versuche zur Herstellung von Elektrolyten nur die Nickelsalze:

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, S. 0000 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Z. 19, 1842 u. 1889 (1906.).

1.  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,
2.  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und
3.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

verwendet worden, in denen nur Fe in geringen Mengen als Verunreinigung vorhanden ist.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zunächst eine Nickelammoniumsulfatlösung nach den verschiedensten Methoden der Elektrolyse unterworfen wurde und daß sodann auch aus Chloriden und Nitraten das Nickel elektrolytisch abgeschieden worden ist, obwohl allgemein die Meinung<sup>3)</sup> herrscht, daß die Anwesenheit von Chloriden bei der Elektrolyse des Nickels störend wirke, und daß die Nickelabscheidung aus Nitraten nicht ausführbar sei. Diese völlig unberechtigte Annahme wird durch die stattgehabten Versuche im folgenden widerlegt.

Für die Versuche wurden drei verschiedene Elektrodenformen verwendet und zwar:

A) eine Platschale als Kathode und ein Platinteller als Anode,

B) eine Winklersche Platindrahtnetzelektrode als Kathode und eine Platinspirale als Anode und

C) ein Platinkonus als Kathode und eine Platinspirale als Anode.

### Methode: Fresenius-Bergmann.

#### 1. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
	Platin- schale	Drahtnetz- elektrode	Platin- konus
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	85	85	85
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	5,44	6,14	5,64
Stromdichte (Amp.)	0,35	0,37	0,46
Temperatur	18°	18°	18°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	4	4	4
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1826	0,1828	0,1828
Differenz (g) — 0,0002	—	—	—
„ des angew. Ni (%) — 0,11	—	—	—

Der Verlauf der Elektrolyse war normal, und die Nickelniederschläge hafteten fest an den Kathoden und hatten metallischen Glanz, so daß sie kaum vom Platin zu unterscheiden waren.

### Methode: Fresenius-Bergmann<sup>4)</sup>.

#### 2. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  bei einer Temperatur von 60—70°

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40

<sup>3)</sup> Försster, Elektrochemie wässriger Lösungen (1905). Cläßen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 000.

<sup>4)</sup> Z. analyt. Chem. 19, 314 (1906.)

Angew. H <sub>2</sub> O	(ccm)	A	B	C
		85	85	85
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5	
Badspannung (Volt)	2,2	2,5	1,8	
Stromdichte (Amp.)	0,10	0,15	0,13	
Temperatur	65°	62°	70°	
Dauer d. Elektrolyse (St.)	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828	
Gefunden Ni (g)	0,1828	0,1828	0,1828	

Der Verlauf der Elektrolyse war durchaus normal und die Resultate waren tadellos. Die Niederschläge selbst waren metallisch glänzend und hafteten fest an den Kathoden.

#### Methode Claßen<sup>5).</sup>

##### 3. Versuch.

NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6H <sub>2</sub> O unter Zusatz von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur		
	A	B
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25
„ Oxalsäure (g)	8	8
„ H <sub>2</sub> O (ccm)	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1
Badspannung (Volt)	3,26	3,44
Stromdichte (Amp.)	0,90	0,79
Temperatur	20°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1868	0,1840
Differenz (g)	+0,0040	+0,0012
„ des angew. Ni (%)	+2,19	+0,66
		+1,64

Dieser Versuch zeigt, daß die Elektrolyse nach dieser Methode völlig unbrauchbare Resultate liefert. Die Niederschläge selbst waren durchweg dunkelgrau gefärbt infolge Kohlenabscheidung und ließen sich teilweise mit dem Finger abwischen.

#### Methode Claßen<sup>5).</sup>

##### 4. Versuch.

NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6H <sub>2</sub> O unter Zusatz von Oxalsäure bei 60—70°		
	A	B
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25
„ Oxalsäure (g)	8	8
„ H <sub>2</sub> O (ccm)	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1
Badspannung (Volt)	2,97	3,40
Stromdichte (Amp.)	0,5	0,5
Temperatur	63°	67°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	9	9
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1880	0,1850
Differenz (g)	+0,0052	+0,0022
„ des angew. Ni (%)	+2,85	+1,20
		+2,46

Die Ni-Niederschläge an den Kathoden waren ebenfalls dunkelgrau gefärbt infolge der Kohlenabscheidung. Nach Beginn der Elektrolyse schied sich an allen drei Anoden zuerst der Kohlenstoff ab, und gegen Ende der Elektrolyse war die intensiv schwarze Färbung der Anoden verschwunden; die Elektrolyten selbst waren farblos.

<sup>5)</sup> Cläßen, a. a. O.

#### Methode von Weston<sup>6).</sup>

##### 5. Versuch.

NiSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O unter Zusatz von Borsäure

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ Borsäure (g)	1	1	1
„ H <sub>2</sub> O (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	6,0	6,5	4,0
Stromdichte (Amp.)	2,1	2,1	1,0
Temperatur	15°	15°	15°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	7	7	7
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1828	0,1828	—

Die Niederschläge in der Platinschale und an der Drahtnetzelektrode waren sehr schön metallisch glänzend und quantitativ abgeschieden. Dagegen verlief die Elektrolyse mit dem Platinkonus stets resultatlos, indem die Abscheidung des Nickels an der Kathode von schwämmiger Beschaffenheit war.

##### 6. Versuch.

NiSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O unter Zusatz von Citronensäure

bei 60—70°

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ Citronensäure (g)	5	5	5
„ H <sub>2</sub> O (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	3,3	3,7	3,0
Stromdichte (Amp.)	0,3	0,3	0,3
Temperatur	62°	65°	68°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	24	24	24
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1810	0,1820	0,1810
Differenz (g)	-0,0018	-0,0008	-0,0018
„ des angew. Ni (%)	-0,98	-0,44	-0,98

Die Niederschläge auf den Kathoden waren etwas schwärzlich gefärbt, im übrigen waren sie gleichmäßig abgeschieden und hafteten fest auf den Kathoden, jedoch gelang es nicht, die letzten Reste Nickel aus den Elektrolyten abzuscheiden.

#### Methode von Braun<sup>7).</sup>

##### 7. Versuch.

NiSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O unter Zusatz von Na-triumpyrophosphat und Ammoniumcarbonat

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ Na-Pyrophosphat (g)	2	2	2
„ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	1	1	1
„ H <sub>2</sub> O (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	3,3	3,0	2,7
Stromdichte (Amp.)	0,2	0,2	0,2

<sup>6)</sup> Langbein, Handbuch der elektrischen Metallniederschläge 1906, S. 230.

<sup>7)</sup> Z. analyt. Chem. 28, 584.

	A	B	B
Temperatur	16°	16°	16°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	16	16	16
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1828	0,1828	0,1828

Der Verlauf der Elektrolyse war normal, und die metallisch glänzenden Nickelniederschläge waren quantitativ an den Kathoden abgeschieden und hafteten fest an denselben.

#### Methode von Brand?

#### 8. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		
---	--	--

#### bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g)	5	5	5
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	2,4	2,2	2,5
Stromdichte (Amp.)	0,15	0,1	0,2
Temperatur	20°	20°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	14	14	14
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1828	0,1828	0,1828

Der Verlauf der Elektrolysen war normal, und die schön metallisch glänzenden Nickelniederschläge waren quantitativ an den Kathoden abgeschieden und hafteten fest an denselben. Der Versuch zeigt, daß die Zugabe von Natriumpyrophosphat überflüssig ist.

#### 9. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$		
--	--	--

#### bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (verd.) (ccm)	2	2	2
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	6,0	6,5	4,5
Stromdichte (Amp.)	2,1	2,1	0,82
Temperatur	20°	20°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	10	6	14
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1840	0,1900	0,1788
Differenz (g)	+0,0012	+0,0072	-0,0040
„ des angew. Ni (%)	+0,66	+3,93	-2,19

Der Niederschlag an der Drahtnetzelektrode war durchweg schwärzlich gefärbt und der in der Platinschale war metallisch glänzend und nur am Boden, der Telleranode gegenüber, schwärzlich gefärbt, während derselbe auf dem Platinkonus sehr schön metallisch glänzend war, jedoch gelang es nicht, aus dem Elektrolyten alles Nickel abzuscheiden. Angestellte Versuche mit dem Konus bei 2 Amp. und 6 Volt verliefen ergebnislos, indem die Nickelabscheidung von schwammiger Beschaffenheit war.

#### 10. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von konz. HCl		
--	--	--

#### bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ HCl (konz.) (ccm)	1	1	1
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	125	125	125
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	4,6	8,0	7,6
Stromdichte (Amp.)	1,9	2,6	3,0
Temperatur	17°	17°	17°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	4	4	4
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1823	0,1865	—
Differenz (g)	-0,0005	+0,0037	—
„ des angew. Ni (%)	-0,27	+2,02	—

Der Niederschlag in der Platinschale war festhaftend und vom Platin kaum zu unterscheiden, aber es gelang nicht, die letzten Reste Ni aus dem Elektrolyten abzuscheiden. Der Niederschlag an der Drahtnetzelektrode war durchweg schwärzlich gefärbt, während der an dem Konus von lockerer Beschaffenheit war, so daß dieser Versuch völlig mißglückte.

#### 11. Versuch.

$\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von $\text{NH}_3$ bei gewöhnlicher Temperatur		
--	--	--

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	60	60	60
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	2,7	3,3	3,3
Stromdichte (Amp.)	0,1	0,15	0,1
Temperatur	18°	18°	18°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	7	7	7
Angew. Nickelmenge (g)	0,2440	0,2440	0,2440
Gefunden Ni (g)	0,2440	0,2440	0,2336
Differenz (g)	—	—	-0,0104
„ des angew. Ni (%)	—	—	-4,26

Die Niederschläge in der Platinschale und an der Netzelektrode waren gleichmäßig abgeschieden, hafteten fest an den Kathoden und waren von schwach grauer Färbung, während der Niederschlag auf dem Platinkonus von lockerer Beschaffenheit war, so daß er teilweise von der Kathode abfiel.

#### 12. Versuch.

$\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von $\text{NH}_3$ bei gewöhnlicher Temperatur		
--	--	--

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	60	60	60
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	1
Badspannung (Volt)	4,5	8,7	4,8
Stromdichte (Amp.)	0,4	2,5	0,5
Temperatur	20°	40—50°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	7	2	8
Angew. Nickelmenge (g)	0,2440	0,2440	0,2440
Gefunden Ni (g)	0,2440	0,2440	0,2439
Differenz (g)	—	—	-0,0001
„ des angew. Ni (%)	—	—	0,04

Die Niederschläge waren auf allen drei Kathoden gleichmäßig abgeschieden, hafteten fest an denselben und waren von schwach grauer Farbe. Die Elektrolyse bezügl. des Konus ergab erst dann ein für die Analyse brauchbares Resultat, nachdem die Entfernung der beiden Elektroden vergrößert worden war, so daß dieselbe mindestens 1 cm betrug.

### 13. Versuch.

$\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	2	2	2
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	60	60	60
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	1
Badspannung (Volt)	2,6	2,2	1,8
Stromdichte (Amp.)	0,1	0,1	0,1
Temperatur	20°	20°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	16	16	16
Angew. Nickelmenge (g)	0,0866	0,0866	0,0866
Gefunden Ni (g)	0,0866	0,0866	0,0866

Der Verlauf der Elektrolysen war normal, und die Resultate waren tadellos. Die Niederschläge hafteten fest an den Kathoden und hatten metallischen Glanz.

Die Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  geschah nur aus dem Grunde, die Leitfähigkeit der Elektrolyte zu erhöhen.

### 14. Versuch.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	50	50	50
„ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	1	1	1
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	80	80	80
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	1
Badspannung (Volt)	3,0	2,8	2,2
Stromdichte (Amp.)	0,1	0,1	0,1
Temperatur	24°	24°	24°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	24	24	24
Angew. Nickelmenge (g)	0,2008	0,2008	0,2008
Gefunden Ni (g)	0,2022	0,2012	0,2010
Differenz (g)	+0,0014	+0,0004	+0,0002
„ des angew. Ni (%)	+0,70	+0,20	+0,10

Die Niederschläge waren nur an der Netzelektrode und auf dem Konus gleichmäßig abgeschieden und von grauer Farbe. Die Platschale zeigte der Telleranode gegenüber (am Boden) eine intensive Schwarzfärbung.

### 15. Versuch.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	2	2	2

	A	B	C
Angew. $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	110	110	110
Elektrodenentfern. (cm)	1,5	1,0	1,0
Badspannung (Volt)	2,6	2,5	1,8
Stromdichte (Amp.)	0,1	0,1	0,1
Temperatur	20°	20°	20°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	24	24	24
Angew. Nickelmenge (g)	0,2008	0,2008	0,2008
Gefunden Ni (g)	0,2008	0,2008	0,2008

Der Verlauf der Elektrolysen war durchaus normal und die Resultate waren tadellos. Die Niederschläge waren auf allen drei Kathoden gleichmäßig abgeschieden und zeigten den charakteristischen Nickelglanz. Allerdings machte sich eine Vergrößerung der Elektroden bezügl. der Platschale notwendig.

### 16. Versuch.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$

bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	50	50	50
„ $\text{NH}_3$ (konz.) (ccm)	40	40	40
„ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	5	5	5
„ $\text{HNO}_3$ (doppeltnormal) (ccm)	2	2	2
„ $\text{H}_2\text{O}$ (ccm)	80	80	80
Elektrodenentfern. (cm)	1,5	1,5	1
Badspannung (Volt)	2,6	2,5	1,8
Stromdichte (Amp.)	0,10	0,25	0,15
Temperatur	18°	18°	18°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	24	24	24
Angew. Nickelmenge (g)	0,2008	0,2008	0,2008
Gefunden Ni (g)	0,2008	0,2008	0,2008

Die Niederschläge waren an allen drei Kathoden gleichmäßig abgeschieden, hafteten fest an denselben und zeigten den Glanz des Nickels mit einem Stich ins Gelbliche.

Die Versuche 1 und 2 bestätigen vollauf die Behauptung von A. Thiel und A. Windelschmidt<sup>8)</sup>, daß die Ammoniakmethode nach Fresenius und Bergmann<sup>9)</sup> absolut einwandfrei ist und tadellose Resultate für die Analyse liefert. Ebenso zeigen die Versuche Nr. 3 und 4, daß die Clabesche Methode, die wohl in keinem Lehrbuch über quantitative Bestimmung des Nickels auf elektrischem Wege fehlt, für die Analyse völlig unbrauchbar ist, weil die Resultate durch Kohlenstoffabscheidung stets zu hoch ausfallen. Es ist somit der Zusatz von Ammoniumoxalat zum Elektrolyten direkt schädlich, und dasselbe gilt auch für alle kohlenstoffreichen Substanzen, wie organische Säuren usw., und die Behauptung<sup>10)</sup>, daß das Nickel aus citronensaurer Lösung kohlenstoffhaltig ausfällt, wird durch den Versuch Nr. 6 vollkommen bestätigt. Weiter zeigt der Versuch Nr. 5, daß die normale und quantitative Abscheidung des Nickels aus einem mit Borsäure versetzten Elektrolyten nur an der Platschale und der Draht-

<sup>8)</sup> Diese Z. 20, 000.

<sup>9)</sup> Z. analyt. Chem. 19, 314.

<sup>10)</sup> Försster, Elektrochemie wässriger Lösungen (1905).

<sup>11)</sup> Anal. Chem. (Quantitative Analyse 1907, S. 104).

netzelektrode erfolgte, wohingegen bei den Versuchen Nr. 7 und 8 die denkbar günstigsten Resultate erzielt wurden, indem die Niederschläge ein schönes metallisches Aussehen hatten und dabei quantitativ abgeschieden waren. Da auch beide Versuche gleiche Resultate ergaben, so geht daraus hervor, daß der Zusatz von Natriumpyrophosphat zum Elektrolyten völlig überflüssig ist. Ferner zeigen die nach Treadwells Angaben<sup>11)</sup> unternommenen Versuche Nr. 9 und 10, daß aus Elektrolyten, denen ein geringes Quantum starker Mineralsäuren zugesetzt war, wohl mit Ausnahme der Drahtnetzelektrode, schöne, metallisch glänzende Niederschläge erzielt wurden, daß aber die Resultate für die Analyse durchaus unbrauchbar sind. Die unter Nr. 11 bis 13 nach der Ammoniakmethode angestellten Versuche mit Nickelchlorürlösungen lassen erkennen, daß durch die Elektrolyse das Nickel in der Platschale und an der Drahtnetzelektrode stets quantitativ abgeschieden wurde, während dies bezügl. des Platinkonus erst geschah, nachdem die Entfernung der Elektroden vergrößert worden war. Ebenso zeigen die unter Nr. 14 bis 16 nach derselben Methode angestellten Versuche mit Nickelnitratlösungen, daß erst dann tadellose Resultate erzielt wurden, nachdem eine teilweise Vergrößerung der Elektroden stattgefunden hatte, und zur Vergrößerung der Leitfähigkeit ein entsprechendes Quantum Ammoniumsulfat dem Elektrolyten zugesetzt worden war.

Die Versuche Nr. 1, 2, 7, 8, 10, 12, 13, 15 und 16 sind mehrfach wiederholt worden und lieferten die gleichen tadellosen Resultate, während die mehrfache Wiederholung der Versuche Nr. 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11 und 14 ähnliche Resultate ergab. Die Versuche haben ferner gezeigt, daß die Drahtnetzelektrode die günstigsten Resultate liefert, so daß sie als ideale Elektrode für unsern Zweck angesprochen werden kann. Sie hat gegenüber den andern Elektroden den großen Vorteil, daß an ihr eine schwammige oder lockere Abscheidung des Metalls nicht

erfolgt, daß die ganze Elektrolyse von Anfang bis zum Ende mit dem Auge verfolgt werden kann, daß es sich mit ihr viel bequemer arbeiten läßt, und daß sie äußerst leicht gereinigt werden kann. Infolge ihrer unverkennbaren Vorzüge wird sie die Platschale bald verdrängt haben, zumal die Anschaffungskosten für eine Platschale viel höhere sind als die einer Drahtnetzelektrode. Dahingegen ist die Platschale dem Konus bei der Elektrolyse des Nickels ganz entschieden vorzuziehen, weil, wie die Versuche zeigten, an dem unteren und oberen Rande des Konus öfter schwammige Nickelabscheidungen erfolgen.

An der Hand der durchgeführten Versuche muß ich gestehen, daß bis jetzt die Ammoniakmethode die beste ist, nach welcher das Nickel auf elektrolytischem Wege abgeschieden wird. Hierbei ist es aber vollkommen gleichgültig, ob die quantitative Abscheidung des Nickels aus Lösungen des Nickel-sulfats, Nickelchlorürs oder Nickelnitratis erfolgt, dagegen ist es unbedingt nötig, daß die Elektrolyte stark ammoniakalisch sind. Ferner haben die Versuche ergeben, daß tadellose Resultate erzielt werden, wenn die Elektrolyse bei niedrigem Strom erfolgt, und wenn dem Elektrolyten zur Vergrößerung der Leitfähigkeit ein entsprechendes Quantum Ammoniumsulfat zugesetzt wird.

Zum Schluß möchte ich noch hervorheben, daß die Behauptung<sup>12)</sup>, unter den alkalischen Lösungen verdiene die mit Ammoniumcarbonat versetzte vor der mit Ammoniak versetzten Lösung den Vorzug, durch den unter Nr. 8 angestellten Versuch, der so ausgezeichnete Resultate geliefert hat, bestätigt wird; denn bei der Ammoniakmethode werden die Laboranten durch die entweichenden Ammoniakdämpfe stark belästigt, und die messingenen Apparate wesentlich angegriffen. Allerdings muß ich hinzufügen, daß ich Versuche nach der „Ammoniumkarbonatmethode“ mit Nickelchlor- und Nickelnitratlösungen noch nicht angestellt habe.

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**E. Rupp und F. Lehmann.** Über eine einfache Be- reitung von Quecksilberoxycyanidlösungen aus den Komponenten. (Apoth.-Ztg. 23, 793—794. 28./10. 1908. Berlin.)

Quecksilberoxycyanid wird medizinisch fast ausschließlich in Form wässriger Lösungen verwendet. Verf. empfiehlt folgende Darstellungsvorschrift für eine 1%ige Quecksilberoxycyanidlösung: Quecksilberchlorid 5,8 g, Quecksilberoxycyanid 5,4 g zu lösen in dest. Wasser ca. 800,0 g, allmählich unter Um- schütteln zuzusetzen: Normalkali- oder Natronlauge 44,8 g, dest. Wasser q. s. ad 1 kg. (Die Lösung enthält 0,25 g Chlornatrium bzw. 0,32% Chlor- kalium.) *Fr.*

**H. Telle.** Über Verbindungen des Wismuts mit einigen aliphatischen Oxsäuren. (Ar. d. Pharmacie 246, 484—503. 28./9. 1908. Leipzig.)

Gegenstand der Arbeit bilden die Verbindungen des Wismuts mit der Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure.

**P. Ehrlich und A. Bertheim.** Zur Diazoreaktion des Atoxyls. (Chem. -Ztg. 32, 1059. 28./10. 1908.) Die Verff. nehmen Stellung zu den Ausführungen von Dr. Erkola Covell über die Diazoreaktion des Atoxyls.

**Prüfung und Identifizierung einiger neuer Arznei- mittel.** (Wissensch. Mitteilung der Pharm. Ztg. 53, 867—868. 31./10. 1908. Berlin.)

Von den neuerdings in übersichtlicher Zusammenstellung veröffentlichten Vorschriften zur Prüfung von pharmazeutischen Präparaten der Höchster Farbwerke<sup>1)</sup> werden die wichtigsten Methoden zur Erkennung und Prüfung von Acetylsalicylsäure, Anästhesin, Diäthylbarbitursäure, Dipropylbarbi-

<sup>12)</sup> Z. analyt. Chem. 28, 584.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 1908, Nr. 85.