

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 42.

20. Oktober 1911.

### Die Verwendung des Edison-Akkumulators in der Elektroanalyse.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. 1./9. 1911.)

Als Stromquelle in der Elektroanalyse dient heutzutage fast ausschließlich der Bleisammler; nur wo ein geeigneter Ladestrom nicht zur Verfügung steht, sind noch galvanische Elemente oder Thermoäulen im Gebrauche. Die Gründe, warum jener die zuletzt genannten Elektrizitätsquellen fast vollständig verdrängt hat, sind zu bekannt, um hier nochmals angeführt werden zu müssen. Seit einigen Jahren wird ein neuer Akkumulorentyp auf den Markt gebracht, der Edisonakkumulator, ein Eisen-Nickelperoxydsammler mit Kalilauge als Elektrolyt, dem als Hauptvorteile gegenüber dem Bleisammler größere Leichtigkeit und Unempfindlichkeit gegen mechanische Erschütterungen nachgerühmt werden. Diese Vorzüge fallen aber in einem chemischen Laboratorium, wo die Batterien doch meist stationär sind, nicht ins Gewicht. Als Nachteil wird im allgemeinen die relativ geringe Spannung des Edisonakkumulators empfunden, die bei maximalem Entladestrom 1,23 Volt beträgt, aber mit Abnahme des Stromes bis 1,37 Volt steigen kann. Für analytische Zwecke, wo meist mit schwachen Strömen gearbeitet wird, kommt nur eine Spannung von 1,35—1,37 Volt in Frage. Gerade diese gegenüber dem Bleisammler niedrige Spannung war es, um derentwillen ich mich des Edisonakkumulators mit Vorteil neben jenem bediente, nämlich bei der Elektroanalyse mit begrenzter Spannung.

Früher maß man beim elektroanalytischen Arbeiten der Spannung nur eine ganz untergeordnete Bedeutung bei. Vielmehr schien das Gelingen der quantitativen Abscheidung eines Metalles in wägbarer Form außer von der Zusammensetzung des Elektrolyten nur von dem Einhalten der richtigen Stromdichte abhängig zu sein. Heute wissen wir, daß bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Metallsalzen die Spannung eine hervorragende Rolle spielt, daß die quantitative Abscheidung des Metalles in erster Linie durch die richtige Spannung bedingt ist, ja daß diese auch die Beschaffenheit des Niederschlages in weitgehendem Maße beeinflusst, während die Stromdichte bei den meisten Metallen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann, wenn sie auch, wie wir später sehen werden, nicht ganz vernachlässigt werden darf. Wir können heute auf Grund der Kenntnis der Zersetzungsspannung eines Metalles und der Überspannung des Wasser-

stoffes an demselben mit Hilfe der Nernstschen Formel für jeden einzelnen Fall die passende Spannung errechnen und die zulässige Maximalspannung ermitteln. Setzen wir aber dann unter Berücksichtigung derselben eine Elektrolyse an, so beobachten wir häufig, daß das Metall sich anfangs in tadelloser Form abscheidet, daß aber nach einer gewissen Zeit der Niederschlag schwammig und damit zur Wägung ungeeignet wird. Die Ursache ist darin zu suchen, daß in dem Maße, wie der Elektrolyt an Metallionen verarmt, sein Widerstand und damit auch die Klemmenspannung zunimmt, so daß die zulässige Maximalspannung überschritten werden kann. Man muß daher, sofern der Spielraum nicht ein sehr weiter ist, durch allmähliches Einschalten von Widerständen dem Anwachsen der Spannung entgegenarbeiten. Das Gleiche ist der Fall, wenn zwei Metalle auf Grund ihrer verschiedenen Zersetzungsspannung durch Elektrolyse voneinander getrennt werden sollen. Dadurch macht sich eine fortlaufende Kontrolle der Elektrolyse nötig, was die Einfachheit und Bequemlichkeit, durch die elektroanalytische Methoden sich im allgemeinen auszeichnen, wesentlich herabsetzt.

Diese Unbequemlichkeit kann man in einfacher Weise vermeiden durch Arbeiten mit begrenzter Spannung. Man bedient sich einer Stromquelle, deren Spannung nicht wesentlich höher ist, als die für den betreffenden Fall zulässige Maximalspannung. Man kann z. B. eine Thermoäule benutzen, die man durch einen passenden Drahtwiderstand kurz schließt, wie dies Küster und Steinwehr<sup>1)</sup> nach einem Vorschlage von Nernst bei der Elektrolyse von Silbernitrat mit gutem Erfolg taten. Nun ist aber die Thermoäule eine höchst unökonomisch arbeitende Stromquelle, die nur noch sehr wenig im Gebrauche ist. Man kann aber die Spannung auch begrenzen durch Anwendung einer Akkumulatorzelle, wie ich dies, meines Wissens als erster, bei der elektrolytischen Abscheidung des Wismuts<sup>2)</sup> getan habe, das in hervorragendem Maße Neigung zur Schwammbildung zeigt, wenn eine gewisse Spannung überschritten wird. Später hat sich dann Förster<sup>3)</sup> des gleichen Kunstgriffes bedient und eine höchst elegante Methode zur Bestimmung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung und zu seiner gleichzeitigen Trennung von anderen Metallen ausgearbeitet, indem er die Zersetzungszone ohne Verwendung eines Widerstandes oder Meßinstrumentes mit einem Bleisammler kurz schließt. Dieses Verfahren hat außer seiner

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochem. 4, 451 (1898).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 35, 1871 (1902).

<sup>3)</sup> Diese Z. 19, 1890 (1906); Berl. Berichte 39, 3029 (1906).

Einfachheit und Bequemlichkeit auch noch den Vorzug, höchst ökonomisch zu sein, da nach Beendigung der Elektrolyse der Strom sich gewissermaßen automatisch ausschaltet.

Genau in gleicher Weise habe ich mich schon seit längerer Zeit des Edisonakkumulators bedient zur Bestimmung und Trennung derjenigen Metalle, die aus schwefelsaurer Lösung mit weniger als 1,36 Volt abgeschieden werden können, wie z. B. Silber, Quecksilber, Palladium, Platin, Rhodium, Iridium u. a.

Von praktischer Bedeutung ist besonders die Bestimmung des Silbers und die Möglichkeit seiner gleichzeitigen Trennung von anderen Metallen z. B. Kupfer, Arsen, Antimon und selbstverständlich auch allen jenen Metallen, welche bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure auch bei höheren Spannungen nicht durch den elektrischen Strom abgeschieden werden. Schon Luckow gab eine Methode an zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers aus einer Lösung des Metalles in überschüssigem Cyankalium. Freudenberg<sup>4)</sup> zeigte in seiner bekannten, grundlegenden Arbeit, daß die Trennung des Silbers vom Kupfer gelingt auf Grund der verschiedenen Zersetzungsspannung der komplexen Cyansalze beider Metalle. Doch versagt diese Methode gerade in dem praktisch wichtigen Falle, wo kleine Mengen Silber neben viel Kupfer vorliegen. Später gelang mir<sup>5)</sup> die Trennung beider Metalle in jedem beliebigen Verhältnis auch bei Spannungen, die weit über der Zersetzungsspannung des Kaliumcyanids liegen, indem ich die ohnehin geringe Dissoziation dieses Komplexsalzes durch einen Überschuß von Kaliumcyanid so weit herabdrückte, daß sie praktisch gleich Null wurde. Ich habe diese Methode namentlich für den Fall empfohlen, wo beide Metalle im Laufe der Analyse als komplexe Cyanverbindungen erhalten werden, wie z. B. bei der häufig angewendeten Trennung von Silber, Kupfer, Wismut und Blei auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Kaliumcyanid. Obschon man bei der Elektroanalyse Komplexsalze prinzipiell nach Möglichkeit vermeidet, hat die angegebene Methode der Silberbestimmung doch allein praktische Anwendung gefunden. Die Ursache ist darin zu suchen, daß sie stets dichte, festhaftende Metallniederschläge liefert, während bei der Elektrolyse des Silbers in salpetersaurer Lösung das Metall leicht in schwammiger Form abgeschieden wird und außerdem Neigung zur Superoxydbildung an der Anode zeigt. Fresenius und Bergmann<sup>6)</sup>, Revay<sup>7)</sup> und andere schrieben zur Vermeidung dieses Übelstandes vor, nur sehr kleine Silbermengen unter Zusatz von viel Salpetersäure in der Hitze mit schwachen Strömen abzuschcheiden. Küster und Steinwehr (l. c.) zeigten dann, daß das Schwammigwerden des Metallniederschlags vermieden werden kann durch Begrenzung der Badspannung auf 1,38 Volt in der eingangs angegebenen Weise. Die Bildung von Superoxyd konnten sie durch Zusatz von Alkohol hintanhalten. Trotzdem vermochte sich diese Methode nicht einzubürgern,

vermutlich deshalb, weil es ohne Thermoäule schwierig ist, unter Anwendung der als Stromquelle in den Laboratorien fast ausschließlich gebrauchten Bleisammler die Badspannung in der angegebenen Weise nach oben zu begrenzen, und weil ferner der Alkohol in einer salpetersäurehaltigen Lösung störend ist, wenn noch andere Metalle darin bestimmt werden sollen.

Nach meiner Ansicht ist es zwecklos, nach Mitteln zu suchen, die Elektrolyse des Silbers in Nitratlösungen zu verbessern, weil Silbernitrat, insbesondere bei Gegenwart von freier Salpetersäure, die sich bei der Analyse nur schwer umgehen läßt, ein ganz ungeeigneter Elektrolyt ist. Die Salpetersäure ist ein Depolarisator. Depolarisatoren komplizieren aber die Vorgänge im Elektrolyten und sind schon aus diesem Grunde ganz allgemein nach Möglichkeit zu vermeiden. Sie drücken den Wert des zur Wasserstoffentwicklung nötigen Potentials stark herab und begünstigen daher das durch die Wasserstoffentwicklung bedingte Schwammigwerden der Metallniederschläge. Da nun gerade das Silber in besonderem Maße Neigung zeigt, sich schwammig abzuschcheiden, so schließt man bei der Elektroanalyse des Silbers die Salpetersäure am besten ganz aus.

In seinem vortrefflichen Buche: „Elektrochemie wässriger Lösungen“, stellt Fritz Förster die sehr berechtigte Forderung, „daß man tunlichst von Komplexsalzen abzusehen und von den einfachen Salzen der Metalle für ihre elektroanalytische Bestimmung die Sulfate zu bevorzugen hat.“ Es ist nun gar kein Grund vorhanden, beim Silber von dieser Forderung abzugehen. Die Schwerlöslichkeit des Silbersulfats wird wohl die Ursache gewesen sein, daß man bisher nicht versucht hat, das Silber aus schwefelsaurer Lösung abzuschcheiden. Nun erfordert ein Teil Silbersulfat 200 Teile kaltes und 68 Teile heißes Wasser. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ist die Löslichkeit wesentlich größer. Man kann ohne Schwierigkeit unter Anwendung von Wärme eine Lösung von Silbersulfat in verd. Schwefelsäure herstellen, die in 100 ccm 1 g Silber enthält. Das ist aber weit mehr als die analytische Praxis erfordert. Außer dem erwähnten prinzipiellen Vorzuge hat die Schwefelsäure im vorliegenden Falle noch den weiteren, daß die anodische Bildung von Superoxyd wegfällt, und daß das Silber in verd. Schwefelsäure ganz unlöslich ist, so daß man nach beendeter Elektrolyse den Strom unterbrechen und in aller Muße die Kathode mit einem Minimum von Wasser abspülen kann. Das ist besonders dann von Vorteil, wenn in dem entsilberten Elektrolyten noch andere Metalle, z. B. Kupfer, bestimmt werden sollen.

Die Abscheidung des Silbers gelingt unter Anwendung eines Edisonakkumulators in tadelloser Form sowohl aus der neutralen Lösung des Sulfats wie auch bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure. Elektrolysiert man bei gewöhnlicher Temperatur, so beobachtet man die gleiche Erscheinung wie bei der Elektrolyse der Nitratlösung: Nach einiger Zeit beginnt der anfangs vollkommen dichte Niederschlag schwammig zu werden. Erhitzt man aber den Elektrolyt auf ca. 80–90°, so erhält

<sup>4)</sup> Z. physikal. Chem. **12**, 97 (1893).

<sup>5)</sup> Berl. Berichte **34**, 1640 (1901).

<sup>6)</sup> Z. anal. Chem. **19**, 324 (1880).

<sup>7)</sup> Z. f. Elektroch. **4**, 314 (1898).

man den Niederschlag in tadelloser Form. Die Anwendung höherer Temperaturen ist auch um deswillen ratsam, weil bei der geringen Spannung der Stromquelle in der Kälte nur sehr schwache Ströme im Elektrolyt auftreten, so daß die völlige Abscheidung des Metalles viel Zeit erfordert. Die Verhältnisse liegen beim Silber außerordentlich günstig, insofern sein elektrochemisches Äquivalent ein sehr hohes ist. Eine Amperestunde scheidet an der Kathode ungefähr 4 g Silber aus. Da nun bei der Elektrolyse der Silbersulfatlösung die Stromausbeute nahezu der theoretischen entspricht, so genügt ein Strom von durchschnittlich einigen Hundertstel Ampere um 0,1 g Silber in weniger als einer Stunde abzuscheiden.

Als Kathoden dienen Winkler'sche Drahtnetzkatoden von 50 qcm Oberfläche. In neuerer Zeit verwende ich nur solche Kathoden, bei denen das Drahtnetz an dem Drahtgerüste nicht durch Umlegen der Ränder, sondern durch Anschweißen befestigt ist. Abgesehen davon, daß eine solche Elektrode eleganter aussieht und haltbarer ist, auch etwas weniger Platindrahtnetz erfordert, wird dadurch die bekannte Fehlerquelle vermieden, daß unter gewissen Verhältnissen etwas Flüssigkeit resp. Salz in den vom Metalniederschlag überbrückten Zwischenräumen des aufeinander liegenden Drahtnetzes eingeschlossen wird. Als Elektrolysezellen benutze ich Bechergläser, deren Durchmesser gleich ihrer Höhe ist, und die etwa 110 cem fassen. Nur ausnahmsweise kommen solche von 200 cem Inhalt zur Verwendung. Die Ausführung einer Elektrolyse unter fortgesetztem Erhitzen ist unbequem, wenn man die Zelle auf einem Dreifuße oder einem besonderen Stativ mit einem Bunsenbrenner erhitzt; schon die kleinste Flamme eines solchen bringt die geringe Flüssigkeitsmenge zum Sieden. Die Apparatur vereinfacht sich sehr, wenn man am Elektrolysestativ unterhalb der Elektrodennarbe einen kleinen beweglichen Stativring aus Messing anbringt, der mit einem engmaschigen Drahtnetze aus Nickel bezogen ist, und als Heizquelle einen Bunsenbrenner benutzt, von dem man den Schornstein abgeschraubt hat. Ein kleines, leuchtendes Flämmchen von etwa 1 cm Höhe, das 2—3 cm vom Drahtnetz entfernt ist, genügt, um eine Flüssigkeitsmenge von 100—150 cem bei einer Temperatur von 80—90° zu erhalten. Die Anwendung eines Thermometers ist überflüssig. Während der Elektrolyse wird das Becherglas mit einem durchschnittenen Uhrglase von passender Größe bedeckt.

Bei Ausführung der Elektrolyse wird das Metall direkt in dem Elektrolysebecher mit möglichst wenig Salpetersäure gelöst, hierauf etwas konz. Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und erhitzt, bis das anfangs ausgeschiedene Silbersulfat wieder in Lösung gegangen ist. In der Regel kann man verfahren wie Förster bei der Bestimmung des Kupfers. Man kann die Elektrolysezelle mit dem Akkumulator ohne jeglichen Widerstand kurz schließen und die Elektrolyse unterbrechen, wenn kein sichtbarer Strom mehr durch den Elektrolyt geht. Nur wenn infolge einer hohen Konzentration der Silberionen der innere Widerstand der Zelle so ge-

ring wird, daß die Stromstärke auf mehr als 0,1 A. steigt, ist Gefahr vorhanden, daß der Silberniederschlag grobkristallin oder gar schwammig wird, wodurch dann, selbst wenn er an der Elektrode noch festhaftet, mechanische Verluste beim Trocknen und Wägen entstehen können. Man wird also in solchen Fällen durch Einschalten von Widerständen die Stromdichte auf 0,2 A. für 100 qcm beschränken.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate einer Reihe von Beleganalysen verzeichnet. Es kamen entweder abgemessene Volumina einer Silbersulfatlösung von bekanntem Gehalte zur Verwendung, oder es wurde chemisch reines Silber direkt abgewogen und in der angegebenen Weise behandelt. Die Schwefelsäure ist in absoluter Menge angegeben. Diese setzt sich zusammen aus dem bekannten Schwefelsäuregehalte der angewandten Silberlösung plus der nachträglich zugesetzten Säure.

Tabelle I.

Nr.	Angewandt Ag	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	Vol. ccm	Gefunden Ag	Differenz
1	0,0909	—	100	0,0908	—0,0001
2	0,1818	—	100	0,1816	—0,0002
3	0,0909	0,36	100	0,0907	—0,0002
4	0,0909	0,90	100	0,0908	—0,0001
5	0,3008	2,50	110	0,3008	+0
6	0,0752	0,17	100	0,0752	+0
7	0,1504	0,34	100	0,1504	+0
8	0,0752	0,17	100	0,0751	—0,0001
9	0,2136	1,8	100	0,2136	+0
10	0,1066	1,0	100	0,1066	+0
11	0,1066	10,0	100	0,1067	+0,0001

Die Resultate sind sehr befriedigend, wie dies nicht anders zu erwarten ist, da die Methode mit Fehlerquellen kaum behaftet ist. Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt ab von der Genauigkeit der Wägungen resp. der Abmessung der Flüssigkeitsvolumina, sofern die Silberfällung eine vollständige war, wovon man sich nachträglich ja leicht überzeugen kann. Doch die Möglichkeit, Silber aus schwefelsaurer Lösung mit Genauigkeit abscheiden zu können, wäre kein ausreichender Grund, daß die Methode sich in die analytische Praxis einführt, da die gewichtsanalytische Bestimmung des Silbers als Chlorid ebenso genau ist und nicht viel mehr Zeit, höchstens etwas mehr Arbeit erfordert. Der Hauptvorzug der besprochenen Methode beruht darauf, daß das Silber gleichzeitig von anderen es häufig begleitenden Metallen, wie Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Zink, Nickel, Kobalt usw. getrennt werden kann, und daß diese Metalle dann in dem entsilberten Elektrolyten direkt durch Elektrolyse oder auf anderem Wege bestimmt werden können.

Am wichtigsten, weil am häufigsten vorkommend, ist die Trennung des Silbers vom Kupfer. Es ist selbstverständlich, daß bei der Anwendung einer Stromquelle von 1,37 Volt Spannung Kupfer, dessen Zersetzungsspannung in normaler Lösung bei 1,49 Volt liegt, aus einer Silberkupferlösung Kupfer unter keinen Umständen mit dem Silber oder nach ihm ausfallen kann. Für die weitere elektrolytische Bestimmung des Kupfers in dem entsilberten Elektrolyten ist es von Vorzug, daß man, wie bereits oben erwähnt, nach Unterbrechung des Stromes die Kathode mit wenigen Kubikzentimetern Wasser auswachen kann. Nach erfolgter

Wägung des Silbers schlägt man das Kupfer direkt auf die versilberte Kathode unter Anwendung eines Bleisammlers nieder. In nachstehender Tabelle entspricht bei Nr. 16 und 17 das Verhältnis beider Metalle ungefähr dem im Münzsilber, bei Nr. 18 dem im Gerätesilber.

Tabelle 2.

Nr.	Angewandt		Gefunden	Differenz
	Ag	Cu	Ag	
12	0,0909	0,1010	0,0908	—0,0001
13	0,1818	0,1010	0,1815	—0,0003
14	0,0363	0,4041	0,0362	—0,0001
15	0,2487	0,3027	0,2488	+0,0001
16	0,5721	0,0606	0,5720	—0,0001
17	0,4513	0,0504	0,4516	+0,0003
18	0,3008	0,0807	0,3008	±0

Man kann weit größere Einwagen machen, als hier angegeben, da, wie zahlreiche Versuche ergaben, sich über 1 g Silber auf einer Drahtnetzkatode in tadelloser Form niederschlagen läßt. Es könnte meines Erachtens diese Methode sehr wohl an Stelle der offiziellen Gay-Lussac-Probe bei der Untersuchung von Münzlegierungen treten. So exakte Resultate diese letztere auch in der Hand eines sehr geübten Probierers liefert, so ist sie doch nur eine Vergleichsmethode, während bei der elektrolytischen Methode das Silber direkt zur Wägung gebracht wird. Auch spielt bei jener der „persönliche Fehler“ eine nicht zu vernachlässigende Rolle, während bei der Elektrolyse davon nicht wohl die Rede sein kann.

Handelt es sich um die Bestimmung von Silber bei Gegenwart von Blei, so kann man natürlich aus der salpetersauren Lösung das letztere in üblicher Weise durch Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zur Abscheidung bringen und im Filtrate das Silber elektrolytisch bestimmen. Es ist aber gar nicht nötig, das Bleisulfat abzufiltrieren, bevor man elektrolysiert. Wenn man Sorge trägt, daß nach dem Abrauchen der Salpetersäure und Verdünnen des Rückstandes der Elektrolyt 5 bis 10% Schwefelsäure enthält, so ist darin das Bleisulfat praktisch unlöslich und stört die Elektrolyse des Silbers nicht im mindesten. Wie blinde Versuche ergaben, wird unter diesen Umständen an der Kathode nicht die mindeste Spur Blei abgeschieden. Nach beendeter Elektrolyse filtriert man dann das Bleisulfat ab und bestimmt es in üblicher Weise.

Tabelle 3.

Nr.	Angewandt		Gefunden	Differenz
	Ag	Pb	Ag	
19	0,0855	0,0400	0,0855	+0
20	0,0214	0,1000	0,0212	—0,0002
21	0,1070	0,3115	0,1074	+0,0004
22	0,0214	0,7260	0,0214	±0

Wo regelmäßige Blei-Silberlegierungen zu untersuchen sind, wird man die trockene Probe vorziehen, die, was Einfachheit und Genauigkeit anbelangt, kaum zu übertreffen ist. Wo aber nur ausnahmsweise derartige Untersuchungen auszuführen sind, wo kein Muffelofen zur Verfügung steht, oder wo es sich um die Bestimmung beider Metalle in einer salpetersauren Lösung handelt, die man im Gange der Analyse auf nassem Wege erhalten hat, wird man sich der elektrolytischen Methode mit Vorteil bedienen. Zum Beweise dafür, daß auch sehr be-

deutende Mengen von Blei die Bestimmung kleiner Silbermengen nicht stören, dienen die beiden nachstehenden Analysen von Reichblei. Um eine ganz einwandfreie Kontrolle für die Richtigkeit der Analysen zu haben, wurde als Untersuchungsobjekt kein technisches Reichblei verwendet, sondern ein synthetisches, das aus genau abgewogenen Mengen chemisch reinen Silbers und Bleies in einem kleinen Kohletiegel mit dicht eingeschlifftem Deckel im elektrischen Ofen erschmolzen und durch rasche Abkühlung zum Erstarren gebracht worden war. Der Silbergehalt berechnet sich zu 1,35%.

23. 1,4655 g Reichblei ergaben 0,0192 g Ag gleich 1,31%.

24. 1,6828 g Reichblei ergaben 0,0231 g Ag gleich 1,37%.

Die trockene Probe ergab in zwei Versuchen 1,30 und 1,32%. Bekanntlich liefert sie infolge des Kapellenzuges immer ein etwas zu niedriges Resultat. Die Differenz beträgt im Mittel 0,03%, die bei längerer Übung wohl noch geringer werden dürfte. Die im technischen Reichblei vorhandenen kleinen Mengen an Kupfer, Zink, Arsen und Antimon sind bei der Elektrolyse nicht störend.

Da bei hüttenmännischen Produkten neben Silber, Kupfer und Blei vielfach auch noch die beiden zuletzt genannten Metalle Arsen und Antimon vorkommen, so war es von Interesse, zu prüfen, ob das Silber sich auch von diesen in der beschriebenen Weise trennen lasse. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Trennung gelingt, gleichgültig, ob das Arsen in drei- oder fünfwertiger Form vorliegt. In praxi wird ja fast immer das letztere der Fall sein, da meist eine Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit Salpetersäure vorausgeht, und diese dann erst durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt wird. Bei Gegenwart von Antimon muß alsdann, sofern es sich um eine einigermaßen erhebliche Mengen dieses Metalles handelt, vor dem Verdünnen mit Wasser etwas Weinsäure zugesetzt werden. In nachstehender Tabelle war bei Nr. 25 und 28 das Arsen als Arsensäure, bei Nr. 26 und 27 als arsenige Säure vorhanden.

Tabelle 4.

Nr.	Angewandt		Gefunden	Differenz
	Ag	As	Ag	
25	0,0181	0,1253	0,0181	+0
26	0,0908	0,1504	0,0912	+0,0004
27	0,0724	0,1500	0,0722	—0,0002
28	0,0724	0,1504	0,0727	+0,0003
29	0,0376	—	0,0376	+0
30	0,0376	—	0,0376	+0
31	0,0942	—	0,0942	+0

In ganz ähnlicher Weise lassen sich auch Platin, Palladium, Rhodium und Iridium aus schwefelsaurer Lösung mit begrenzter Spannung ausfällen und von anderen Metallen trennen; doch soll darüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß in Ermangelung eines Edisonakkumulators auch ein Leclanchéelement benutzt werden kann, wie solche jetzt als Trockenelemente in sehr brauchbarer Form in den Handel kommen. Die Spannung ist etwas höher als beim Eisen-Nickelperoxydsammler; doch lassen sich alle beschriebenen Trennungen da-

mit ausführen, wenn man Sorge trägt, daß die Stromdichte 0,2 A. auf 100 qcm nicht übersteigt, was bei der höheren Spannung hier natürlich leichter vorkommt als bei jenem. Ich habe mit einem Siemenschen Trockenelement mittlerer Größe, dessen elektromotorische Kraft anfangs 1,48 Volt betrug und bei längerem Gebrauche etwas herabging, Dutzende von Silberbestimmungen ausgeführt, ohne daß das Element erschöpft war: Dabei dehnten sich die Versuche über zwei Jahre aus. Bei dem niedrigen Preise dieser Trockenelemente und ihrer Haltbarkeit bieten sie einen brauchbaren Ersatz für den Edisonakkumulator, wenn, wie in allen beschriebenen Fällen, die Stromentnahme nur eine sehr geringe ist.

Freiberg (Sachsen), Chem. Laboratorium der K. Bergakademie. [A. 156.]

## Die Notwendigkeit der Untersuchung pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien<sup>1)</sup>.

Von Dr. EUGEN SEEL-Stuttgart.

(Eingeg. d. 2./8. 1911.)

In seinem auf dem II. Internationalen Kongreß für Nahrungshygiene und rationelle Ernährung des Menschen (Brüssel 1910) erstatteten sehr interessanten Referat hat Prof. Dr. Juckena<sup>2)</sup>, Berlin, an Hand statistischer Erhebungen gezeigt, mit welchen schönen Erfolgen durch die Tätigkeit der öffentlichen, staatlichen und städtischen Untersuchungsanstalten, sowie der Polizeiverwaltungen verfälschte, nachgemachte, verdorbene und minderwertige Nahrungsmittel vom Lebensmittelmarkt verdrängt wurden.

Wie notwendig eine ebenso intensive Überwachung der pharmazeutischen Präparate sowohl der Apotheker als auch der Fabrikwaren im Interesse der Kranken und der Ärzte ist, denen für ihre individualisierende Arzneibehandlung entweder nur reine, einheitliche Substanzen oder gleichmäßig zusammengesetzte Mittel zur Verfügung stehen müssen, um deren Wirkungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht prüfen zu können, soll nachstehend an einigen Beispielen der Literatur und den Ergebnissen eigener Untersuchungen dargestellt werden.

Ich wähle zu dieser Beweisführung absichtlich diese Zeitschrift, da die in Betracht kommenden Untersuchungen einerseits in das Gebiet der angewandten Chemie fallen, andererseits Aufgabe aller Chemiker werden können und nicht ausschließlich den Nahrungsmittelchemikern oder pharmazeutischen Chemikern vorbehalten werden sollen, wenn auch eine spezialistische Aus-

bildung in diesen Zweigen der Chemie einer erfolgreichen Untersuchung und Beurteilung der in Betracht kommenden Präparate nur förderlich sein kann, jedoch nicht unbedingt notwendig erscheint.

Einleitend dürfte ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Pharmazie mit besonderer Berücksichtigung aller Umstände, welche die Untersuchung pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien als eine dringende Notwendigkeit erscheinen lassen, nicht ohne Interesse sein und wesentlich zum Verständnis des eigentlichen Themas beitragen, was namentlich den der Pharmazie mehr oder weniger fernstehenden Chemikern erwünscht sein dürfte.

Die Urfänge der Geschichte der Pharmazie reichen zwar bis in das Zeitalter des Hippokrates (400 v. Chr.), des Begründers der Humoralpathologie zurück, doch waren die Ärzte noch lange Zeit fast die alleinigen Hersteller und Dispensatoren der Arzneimittel, trotzdem sich immer mehr die Notwendigkeit einer Arbeitsteilung bemerkbar machte; erst im 11. Jahrhundert ward diese Scheidung zwischen Arzt und Apotheker durchgeführt worden. In Europa gründete König Roger in Neapel 1140 die erste Apotheke, und in Deutschland erließ Kaiser Friedrich II. 1224 bereits Gesetze, durch welche die Herstellung der Arzneimittel und der Handel mit denselben den Ärzten verboten und den Apothekern übertragen wurde; ähnliche Verordnungen erschienen um die Mitte des 14. Jahrhunderts in Nürnberg und anderen Städten Deutschlands<sup>3)</sup>.

Diese Trennung der Berufstätigkeiten des Arztes und Apothekers hat sich bis in die neueste Zeit bewährt und geht sogar so weit, daß die Arzneimittel der wenigen auf dem Lande hier und da noch bestehenden Hausapotheken der Ärzte aus Apotheken entnommen werden müssen. (Nur in der Tierheilkunde bedarf es in dieser Beziehung infolge des Umstandes, daß die Einnahmen aus der eigenen Hausapotheke ein wesentlicher Teil des Einkommens vieler Tierärzte bilden, in den meisten deutschen Bundesstaaten noch entsprechender Regelung, die wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen dürfte; denn der Selbsterstellung und Selbstdispensation der Arzneien kann der Tierarzt infolge des stetigen Fortschreitens seiner Wissenschaft und der Zunahme seiner ohnehin schon vielseitigen praktischen Tätigkeit nicht mehr genügend Zeit widmen, und der Abgabe ungeprüfter Fabrikwaren, die dazu noch oft aus den billigsten Quellen bezogen werden, sollte er sich im Interesse seiner Patienten und der Tierbesitzer enthalten; zudem betreibt der Tierarzt von heute keine „Tierarzneikunde“ mehr — der Witz von der Verordnung der 12 Rezepte von vorn nach hinten und von hinten nach vorn hat längst keine Berechtigung mehr —, sondern „Tierheil-

<sup>1)</sup> Die Abhandlung sollte auszugsweise in Stettin auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in der medizinisch-pharmazeutischen Fachgruppe vorgetragen werden, was jedoch wegen Zeitmangels unterbleiben mußte.

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **21**, 83 (1911).

<sup>3)</sup> Vgl. auch: Thomas: „Arzneimittelfabrikation in alter und neuer Zeit.“ Ber. pharm. Ges. **18**, 369 (1908). Peters: „Aus pharmazeutischer Vorzeit in Bild und Wort.“ Verlag von J. Springer, Berlin. Schelenz: „Geschichte der Pharmazie.“ Hellwig: „Arzneimittel aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts.“ Ber. pharm. Ges. **16**, 204 (1906). Anselmino: Ber. pharm. Ges. **21**, 101 (1911). „Über das Studium der Pharmazie.“