

stimmt. Besondere Schwierigkeiten machte diese Bestimmung bei hochkonzentrierten Chromlösungen (etwa über 10 %), wo es nur ausnahmsweise gelang, reproduzierbare Werte zu bekommen. Der Chromgehalt wurde jodometrisch nach vorheriger Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Zerstörung des Überschusses ermittelt. Die Acidität und Chrombestimmung wurden prinzipiell während oder gleich nach beendigter Gerbung vorgenommen, da es sich herausgestellt hat, daß besonders bei den äußerst verdünnten Lösungen im Laufe der Zeit nicht unbedeutliche Änderungen besonders der Acidität erfolgten. Die Gerbung wurde teils in frisch bereiteten, teils in monatealten Chromlösungen durchgeführt. Bekanntlich steigt die Acidität mit zunehmendem Alter erheblich.

In nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse mitgeteilt. Fig. 1 enthält naturgemäß nur die Versuche, bei denen nahezu 100 %ige Gerbung erzielt wurde. Angesichts des Umstandes, daß die Chromkonzentration im Verhältnis 1:1000 variiert wurde, ist die Gesetzmäßigkeit augenscheinlich. Die noch vorhandene Streuung der Versuchsdaten dürfte einerseits durch die bereits gekennzeichnete Unschärfe der Bestimmung des Gerbungsgrades, anderseits durch die bekannte Tatsache bedingt sein, daß die meisten Chromlösungen instabile Systeme darstellen. Auch Schwankungen der Zimmertemperatur tragen zur Unschärfe der Bestimmungen bei.

mg Cr/100 cc	log mg Cr/100	pH	pOH	Gerbung %	Bemerkung
3,8	0,58	3,74	10,26	25	
3,8	0,58	4,22	9,78	80	
3,8	0,58	4,22	9,78	75	
3,8	0,58	4,85	9,15	96	
38,0	1,58	3,16	10,84	90	
54,8	1,74	3,75	10,25	96	
58,0	1,76	3,27	10,73	90	
58,0	1,76	2,36	11,64	50	
96,0	1,98	3,56	10,44	96	
191,6	2,28	3,25	10,75	96	
383,2	2,58	2,91	11,09	96	
574,8	2,76	2,88	11,12	ca. 99	
1149,6	3,06	2,76	11,24	" 99	
1916,0	3,28	1,22	12,78	70	
3832,0	3,58	2,30	11,7	ca. 99	Lösungen von grünem bas. Chro- misulfat
3,8	0,58	3,17	10,83	0	
96,0	1,98	2,84	11,16	25	
191,6	2,28	2,66	11,34	75	
191,6	2,28	2,76	11,24	88	
383,2	2,58	2,40	11,6	50	
574,8	2,76	2,27	11,73	67	
998,0	2,99	2,11	11,89	50	
1916,0	3,28	ca. 2,4	11,6	ca. 99	
520,1	2,72	3,65	10,35	98 +	
161,7	2,21	3,85	10,15	98 +	Lösungen von violettem Chromalaun
47,7	1,68	4,06	9,94	98 +	
32,4	1,51	4,14	9,86	97 +	
16,3	1,21	4,36	9,64	96 +	
5,2	0,72	3,98	10,02	0	
46,5	1,67	3,60	10,40	98 +	
193,0	2,28	3,22	10,78	88	
452,0	2,65	3,08	10,92	98 +	
4,8	1,68	4,44	9,56	50	
48,8	1,69	3,86	10,14	96 +	
206,8	2,32	3,51	10,49	99 +	
482,4	2,68	3,46	10,54	99 +	
1033,0	3,11	3,39	10,61	99 +	
2166,0	3,34	2,69	11,31	99 +	
4,3	0,63	5,00	9,0	Die mit + be- zeichneten Lö- sungen waren bis zur beginnenden Ausfällung mit KOH versetzt	
83,3	1,93	3,80	10,2		
169,7	2,23	3,70	10,3		
350,3	2,54	3,50	10,5		
781,1	2,89	3,40	10,6		

Vorstehende Arbeit wurde im wissenschaftlichen Laboratorium der Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemischen Werke, Koholyt A.-G., Berlin, ausgeführt.

Dr. M. Schütze, der die zahlreichen Messungen mit großem Fleiß und Verständnis durchgeführt hat, sind wir zu bestem Dank verpflichtet. [A. 67.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Elektroanalytische Bestimmung von Nickel in Nickelstahl usw.

Von WILHELM MOLDENHAUER.

Chemisches Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 10. März 1926.)

Vor mannn¹) hat zuerst den Vorschlag gemacht, um das zeitraubende Abfiltrieren und Auswaschen des hartnäckig Nickel zurückhaltenden Ferrihydroxydes zu umgehen, Nickel in der Weise elektroanalytisch von Eisen zu trennen, daß man im ammoniakalischen Bade in Gegenwart von suspendiertem Ferrihydroxyd elektrolysiert. Diese auch von Hollard und Bertaux²) empfohlene Methode liefert jedoch stets eisenhaltiges Nickel, und zwar hängt die vom Nickel aufgenommene Eisenmenge, wie Neumann³) unter Verwendung von Schalenkathoden sowie Thiel⁴) an Drahtnetzkathoden feststellte, von der Menge des suspendierten Ferrihydroxydes ab. Neumann erklärt die Mitabscheidung von Eisen in der Weise, daß das an die Kathode gelangende Ferrihydroxyd durch den nascierenden Wasserstoff zu Ferrohydroxyd reduziert werde, das bekanntlich in ammoniakalischem Ammoniak beträchtlich löslich ist, so daß abscheidbare Ferroionen in genügender Menge gebildet werden. Diese Erklärung ist insofern richtig, als in der Tat aus einem Ferrosalz und Ammoniak enthaltenen Elektrolyten an einer Platindrahtnetzkathode sich Eisen abscheidet. So wurden unter Verwendung von 1,4 g Ferroammonsulfat, versetzt mit überschüssigem Ammoniak, aus bewegtem Elektrolyten bei der üblichen Stromdichte von 1 Amp/qdcm einmal 5,0 mg, ein zweites Mal 6,0 mg metallisches Eisen in 60 Min. abgeschieden. Suspandierte man jedoch Ferrihydroxyd in ammoniakalischem Ammoniak und elektrolysierte unter Verwendung einer blanken Platindrahtnetzkathode, so wird weder Eisen kathodisch abgeschieden noch findet eine Reduktion des Ferrihydroxydes in nachweisbarem Maße statt. Anders, wenn die Platinkathode vorher mit einem Nickelüberzuge versehen wurde. Dann nimmt bei längerer Elektrolysdauer die Kathode kleine Eisenmengen, etwa 1 mg je Stunde, unter den üblichen Bedingungen auf. Ungleich mehr Eisen wird aber stets abgeschieden, wenn die Abscheidung des Nickels selbst in Gegenwart von Ferrihydroxyd stattfindet.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß nur der an Nickel, nicht aber der an Platin sich entladende Wasserstoff die Fähigkeit besitzt, Ferrihydroxyd zu reduzieren. Diesen Unterschied in den Eigenschaften des Wasserstoffs wird man kaum auf die Verschiedenheit des Kathodenpotentials zurückführen können, da die Überspannung am Nickel zu unbedeutend ist, man wird vielmehr annehmen müssen, daß der am Nickel und vor allen Dingen der gleichzeitig mit dem Nickel entladene Wasserstoff eine größere Aktivität besitzt. Für den praktischen Versuch ist es aber wichtig, zu wissen, daß die Hauptmenge des Eisens zusammen mit dem Nickel abgeschieden wird, daß aber nachträglich, bei einer zu langen Fortsetzung der Elektrolyse, nur noch geringfügige Eisenmengen sich niederschlagen.

¹⁾ Monatshefte 14, 550 [1893].

²⁾ Metallanalyse auf elektrochem. Wege. Berlin 1906, S. 44.

³⁾ Ch. Ztg. 22, 731 [1898].

⁴⁾ Z. Elektroch. 14, 205 [1908].

Bei sämtlichen eben mitgeteilten Versuchen war für kräftige Rührung gesorgt worden, da ja natürlich nur das unmittelbar an der Kathode befindliche Hydroxyd eine Reduktion erfahren kann.

Es wurde nun zunächst festzustellen versucht, ob man bei vorsichtigem Fernhalten des Ferrihydroxydes von der Kathode das Nickel eisenfrei und dabei quantitativ abscheiden könne. Zu diesem Zwecke wurde ein hohes, schmales Becherglas als Elektrolysiergefäß genommen, nach Ausfällen des Eisens der Niederschlag erst absitzen gelassen und alsdann die Winklersche Netzkathode oberhalb des Niederschlags eingehängt. Die Erwärmung des Elektrolyten wurde durch Einstellen des Elektrolysiergefäßes in ein weiteres wassergefülltes Becherglas vorgenommen. Von Zeit zu Zeit wurde der Niederschlag nach Unterbrechung des Stromes etwas aufgerührt, der Strom aber stets erst nach völligem Absitzen des Hydroxydes wieder eingeschaltet. Der erhaltene Nickelniederschlag wurde auf seinen Eisengehalt in üblicher Weise colorimetrisch mittels Rhodan untersucht. Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß man auf diese Weise in der Tat Nickel quantitativ und praktisch eisenfrei erhalten kann, nur erfordert diese Methode reichlich viel Zeit und ist natürlich nur dann durchführbar, wenn wie hier, die Menge des Nickels vorherrscht.

Tabelle 1.

Elektrolyt: Ammoniakalische Nickelsulfatlösung plus 10 g Ammonsulfat sowie Eisenammoniakalaun entsprechend 0,0723 g met. Eisen.
Temperatur: 60–70 °. $D_k = 0,5$ Amp/qdem.
Dauer: $5\frac{1}{2}$ –6 Stunden. Verhältnis Ni : Fe = 2 : 1

Nr.	Angew. Ni in g	Gefunden Ni in g	Eisengehalt d. Niederschlags mg
1	0,1446	0,1444	0,08
2	0,1446	0,1444	0,10
3	0,1446	0,1446	0,08
4	0,1446	0,1445	0,03

Nunmehr wurde folgende Arbeitsweise eingeschlagen. Zunächst wurde im stark bewegten Elektrolyten, ohne auf die Mitabscheidung von Eisen Rücksicht zu nehmen, das gesamte Nickel abgeschieden, der Elektrolyt entfernt, die gut abgespülte Kathode in ein verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Becherglas eingestellt und durch Umkehrung des Stromes der eisenhaltige Niederschlag wieder aufgelöst. Nachdem noch durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffsperoxyd das vorhandene Eisenoxyd in die dreiwertige Form überführt worden war, wurde ammoniakalisch gemacht, und das Nickel von neuem im stark bewegten Elektrolyten in der Wärme abgeschieden. Zweckmäßig ist es, beim Ausfällen des Ferrihydroxydes die Kathode aus der Lösung herauszuheben, da das ausfallende Hydroxyd sich leicht auf der Kathode festsetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (2) zusammengestellt.

Man erkennt, daß durch doppelte Fällung mittels Schnellelektrolyse die Bestimmung des Nickels neben Eisen in $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ Stunden möglich ist, wobei gleichzeitig bemerkt sein mag, daß namentlich bei den zuerst angegebenen Versuchen die Elektrolysendauer zu reichlich bemessen war und noch weiter abgekürzt werden kann. Die nach der zweiten Fällung noch vorhandene Eisenmenge ist bei den Versuchen 1–10, d. h. bei Eisenlegierungen herunter bis zu 10% Nickel zu vernachlässigen. Bei den Legierungen mit weniger (5 und 2,5%) Nickel hätte für ganz genaue Bestimmungen unter Umständen noch eine dritte Fällung zu erfolgen. Im folgenden (Tabelle 3) sind zwei den Versuchen 13–16 sonst genau entsprechende Bestimmungen angegeben, bei denen jedoch dreifache Fällung vorgenommen wurde. Die Elektrolysendauer betrug hier bei der ersten Fällung $\frac{3}{4}$ Stunde, für die folgenden Fällungen nur je $\frac{1}{2}$ Stunde, also im ganzen $1\frac{3}{4}$ Stunden. Das Eisen ist nunmehr auch für kleine Nickelgehalte auf einen vollständig zu vernachlässigenden Betrag gesunken, ohne daß das doppelte Auf-

lösen des Niederschlags die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt hätte.

Tabelle 2.

Kathode: Winklersches Platindrahtnetz.

Anode: S-förmig gebogenes Platinblech.

Elektrolyt: Ammoniakalische Nickelsulfatlösung plus 15 g Ammonsulfat sowie wechselnde Mengen Eisenammoniakalaun. Volum etwa 250 ccm.

Temperatur: 60–70 °.

Stromstärke: $D_k = 1,5$ Amp. 1,5/qdem.

Nr.	Angew. Ni in g	1. Fällung		2. Fällung		Eisen-gehalt in mg
		Dauer in Std.	Über-gewicht in mg	Dauer in Std.	Gewicht in g	
A. Verhältnis Ni : Fe = 2 : 1						
1	0,14465	$1\frac{3}{4}$	0,25	$1\frac{1}{2}$	0,1448	0,10
2	0,14465	$1\frac{1}{2}$	0,35	1	0,1447	0,09
3	0,14465	$1\frac{1}{2}$	0,15	1	0,1446	0,10
4	0,14465	$1\frac{1}{2}$	0,25	1	0,1446	0,10
B. Verhältnis Ni : Fe = 1 : 3						
5	0,14465	$1\frac{1}{4}$	4,15	$\frac{3}{4}$	0,1447	0,09
6	0,14465	$1\frac{1}{4}$	3,25	$\frac{3}{4}$	0,1448	0,10
C. Verhältnis Ni : Fe = 1 : 9 entsprechend einer Eisenlegierung mit 10% Ni.						
7	0,14465	$1\frac{1}{4}$	15,75	1	0,1448	0,10
8	0,09565	1	14,45	$\frac{3}{4}$	0,0956	0,09
9	0,09565	1	16,65	$\frac{3}{4}$	0,0957	0,10
10	0,09565	1	15,75	$\frac{3}{4}$	0,0957	0,10
D. Verhältnis Ni : Fe = 1 : 19 entsprechend einer Eisenlegierung mit 5,0% Ni.						
11	0,09565	$1\frac{1}{4}$	23,65	$\frac{3}{4}$	0,0957	0,20
12	0,09565	$1\frac{1}{4}$	20,65	$\frac{3}{4}$	0,0958	0,26
13	0,09565	$1\frac{1}{4}$	23,95	$\frac{3}{4}$	0,0958	0,18
E. Verhältnis Ni : Fe = 1 : 39 entsprechend einer Eisenlegierung mit 2,5% Ni.						
14	0,04785	$\frac{3}{4}$	16,25	$\frac{1}{2}$	0,0481	0,26
15	0,04785	$\frac{3}{4}$	21,95	$\frac{1}{2}$	0,0479	0,22
16	0,04785	$\frac{3}{4}$	15,15	$\frac{1}{2}$	0,0479	0,19

Bei Versuch Nr. 18 war schon nach der zweiten Fällung das Übergewicht verschwindend gering, doch scheint dies wohl auf einen Versuchsfehler zurückzuführen zu sein.

Tabelle 3.

Nr.	1. Fällung (Übergew.) mg	2. Fällung (Übergew.) mg	3. Fällung Eisengehalt in mg
17	0,0692	21,35	0,0481
18	0,0649	17,0	0,0479

Weiter wurden noch einige Versuche, ausgehend direkt von Nickelstahl ausgeführt. Hierzu wurden Stahlspäne in mäßig verdünnte Schwefelsäure gelöst, das gebildete Ferro-eisen mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, und die Lösung nach dem Übersättigen mit Ammoniak der Elektrolyse unterworfen. Der zunächst verwandte Nickelstahl enthielt noch Chrom, durch dessen Gegenwart, wie sich bei den ersten, hier nicht näher angegebenen Versuchen zeigte, die Nickelabscheidung sehr stark verzögert wird. Dieser Mißstand konnte zwar durch Zufügen von etwas Hydrazinsulfat leicht behoben werden, doch muß mit dem Hydrazin Zusatz so sparsam wie möglich umgegangen werden. Gibt man mehr zu, als zur Reduktion der anodisch gebildeten Chromsäure notwendig ist, so wird gleichzeitig Ferrihydroxyd zu Ferrohydroxyd reduziert, was zur Folge hat, daß so große Mengen von Eisen kathodisch mit abgeschieden werden, daß auch die zweite Fällung noch einen das erlaubte Maß übersteigenden Eisengehalt aufweist. Dies ist deutlich aus Versuch Nr. 1 der folgenden Tabelle (4) zu erkennen. Die zweite Fällung enthielt hier noch 0,39 mg Eisen, wodurch der Nickelgehalt des Stahles um 0,03% zu hoch gefunden worden wäre. Bei Versuch 2 und 3 konnte durch sparsame Zugabe von Hydrazin der Eisengehalt der zweiten Fällung wieder auf einen zu vernachlässigenden Betrag zurückgebracht werden.

