

Patente:

D. R. P. 397 466, Junkereit, Verfahren zur Reinigung der Abwasser bei der Gaswasseraufbereitung.

D. R. P. 399 676, Junkereit, Verfahren zur Verarbeitung roher Ammoniakwässer.

D. R. P. 375 309, Mathias Stinnes, Vorbehandlung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 418 623, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 436 522, Mathias Stinnes, Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Ammoniakwasser oder technischen Abwässern.

D. R. P. 370 151, Elsaß, Verfahren zur Beseitigung von Schäden durch phenolhaltige Abwässer von Gaswasseraufbereitungsanlagen.

D. R. P. 431 244, Possecker, Verfahren zur Entfernung von Phenol und seinen Homologen aus Abwässern der Kokereien und Gasanstalten.

Anmeldung Z. 14 517 IV/12 k, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden.

Von WILHELM MOLDENHAUER gemeinsam mit K. F. A. EWALD und O. ROTH.
Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 10. Januar 1929)

Die Brauchbarkeit von Quecksilber als Kathodenmetall bei der Elektroanalyse ist durch eine Reihe eingehender Untersuchungen erwiesen. Kathoden aus Quecksilber können solche aus Platin nicht nur in den meisten Fällen ersetzen, bieten vielmehr diesen gegenüber dann einen Vorteil, wenn es sich um die Abscheidung von Metallen handelt, die dazu neigen, an festen Kathoden in schwammiger oder grobkristalliner Form auszufallen oder sich mit dem Platin zu legieren, so daß dieses erst mit einem Schutzüberzug von Silber oder Kupfer versehen werden muß.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Quecksilberkathoden ist genügende Löslichkeit des abgeschiedenen Metalles in Quecksilber. Von den an festen Kathoden abscheidbaren Metallen sind nur Platin und seine Begleitmetalle Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium sowie Antimon und Arsen an Quecksilberkathoden nicht bestimmbar, da sie sich beim Stromdurchgang auf der Oberfläche des Quecksilbers als pulvriige, nichthaltende Niederschläge abscheiden. Das zuletzt genannte Metall verflüchtigt sich außerdem teilweise, genau wie an festen Kathoden, als Wasserstoffverbindung.

Umgekehrt kann eine ganze Anzahl von Metallen, die an festen Kathoden unvollständig oder gar nicht als Metall fällbar sind, bei Benutzung von Quecksilberkathoden quantitativ abgeschieden werden. Hierzu gehören Chrom, Molybdän, Thallium sowie die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Abscheidung der beiden zuletzt genannten Metallgruppen erfolgt in nichtsaurer Lösung und ist nur unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen (Hildebrandzelle) quantitativ.

Andere unedle Metalle, wie Mangan, Beryllium, Magnesium, Aluminium sowie dessen höhere Homologen, die seltenen Erden, scheiden sich trotz ihrer meist genügend großen Quecksilberlöslichkeit entweder unvollkommen oder überhaupt nicht bei der Elektrolyse im Quecksilber ab.

Handelt es sich bei elektroanalytischen Bestimmungen um die Trennung zweier oder mehrerer nebeneinander in Lösung befindlicher Metalle, so ist eine solche zwar auch bei Anwendung von Quecksilberkathoden in vielen Fällen sehr gut durchführbar, doch ist zu beachten, daß an Quecksilberkathoden mitunter andere Abscheidungspotentiale herrschen als an Platin-Kathoden. Prinzipiell erfährt an Quecksilber die Abscheidung jeden Metalles infolge der durch die Auflösung eintrtenden Verminderung seines Lösungsdruckes eine Depolarisation. Während der Elektrolyse ist diese jedoch, da die Diffusion des abgeschiedenen Metalles in das Innere des Quecksilbers hinein nur langsam erfolgt und das an der Oberfläche der Elektrode befindliche

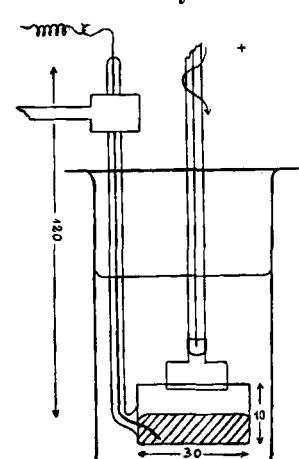
Metall noch nahezu seinen vollen Lösungsdruck bestätigen kann, in der Regel geringfügig. Von Bedeutung wird die Depolarisation aber dann, wenn das kathodisch abgeschiedene Metall sich nicht lediglich im Quecksilber auflöst, sondern sich mit diesem zu mehr oder weniger festen Verbindungen vereinigt. Auf die Bildung solcher, und zwar besonders beständiger „Merkuride“ ist die Abscheidbarkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden in erster Linie zurückzuführen. Hinzu kommt allerdings noch die Erschwerung, welche die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden durch die hier in auffallend hohem Maße stattfindende Überspannung erleidet.

Die Mitabscheidbarkeit der Erdalkali- und Alkalimetalle, zu denen noch das Ammonium hinzukommt, erfordert bei Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden in alkalischer, bzw. in neutraler, Alkalosalze enthaltender Lösung besonderes Augenmerk.

Die eben erwähnte Überspannung des Wasserstoffs hat noch zur Folge, daß unedle Metalle bis zum Zink hinunter sich schon in saurer Lösung quantitativ abscheiden, was ihre Trennung von edleren Metallen, wie beispielsweise Blei und Kupfer, sehr erschwert.

Bei der Elektrolyse schließlich derjenigen Metalle, die edler als das Quecksilber sind, tritt, wie z. B. bei der Bestimmung des Silbers, bereits vor dem Einschalten des Stromes teilweise Umsetzung des Edelmetall mit dem Quecksilber ein. Es scheidet sich Silber am Quecksilber ab, während von letzterem eine äquivalente Menge in Lösung geht. Die Elektrolyse findet dann beim Quecksilberpotential statt.

Im folgenden sei eine Reihe bisher an Quecksilberkathoden noch nicht ausgeführter elektroanalytischer Methoden mitgeteilt, die sämtlich mit einer von Moldenhauer¹⁾ empfohlenen Versuchsanordnung durchgeführt wurden. Das Quecksilber befindet sich bei dieser Anordnung, im Gegensatz zu den sonst üblichen Apparaturen, nicht auf dem Boden des den Elektrolyten enthaltenden Becherglases, sondern in einem in den Elektrolyten eingetauchten löffelartigen Glasgefäß, in dessen Stiel der stromzuführende Platin-draht eingeschmolzen ist (siehe Abb.). Als Anode dient ein



¹⁾ Chemisch-technisches Praktikum, 2. Aufl., Seite 198. Berlin 1925.

kleines, rechteckiges Platinblech von etwa 1 cm Kantenlänge, das in ein starkes Glasrohr eingeschmolzen ist und den Strom durch einen angeschweißten, im Rohre verlaufenden Draht erhält. Auf das Glasrohr ist eine Metallfassung aufgekittet, die mit dem Stromzuleitungsdraht Kontakt hat und, da die meisten Analysen unter lebhafter Flüssigkeitsbewegung auszuführen sind, mit einem Gewinde zum Aufschrauben auf die Achse eines Rührstatives versehen ist.

Bei der Ausführung der Analysen wurde im allgemeinen folgendermaßen verfahren:

Der der Löslichkeit des Glases wegen vor dem erstmaligen Gebrauch gut ausgedämpfte gläserne Löffel, dessen Gewicht bei den in der Abbildung angegebenen Maßen (mm) etwa 10 g beträgt, wird zunächst mit etwa 4 ccm (55 g) reinstem Quecksilber beschickt und gewogen. Hierauf wird die ganze Apparatur in der aus der Abb. ersichtlichen Weise angeordnet. Das möglichst klein zu wählende, den Elektrolyten aufnehmende Becherglas muß hierbei auf eine so hohe Unterlage (Ring mit Drahtnetz) gestellt werden, daß es nach Beendigung der Elektrolyse genügend weit nach unten gesenkt werden kann, während die Kathode der Zirkulation der Flüssigkeit sowie der von unten durch einen Bunsenbrenner vorzunehmenden Erwärmung des Elektrolyten wegen den Boden des Elektrolyserbechers nicht berühren darf. Das Elektrolytvolumen betrug meist 40 bis 50 ccm, bei Trennungen vergrößerte es sich durch das Waschwasser auf etwa 75 bis 100 ccm. Sämtliche Elektrolysen wurden bei erhöhter Temperatur — 60 bis 80° — und unter lebhafter Flüssigkeitsbewegung durchgeführt. Sobald der Elektrolyt angewärmt ist, deckt man den Elektrolyserbecher mit einer geschlitzten Glasplatte ab, setzt das Rührwerk in Gang und schaltet den Strom ein. Es ist ratsam, mit nicht zu hohen Stromstärken zu arbeiten, da bei zu lebhafter Wasserstoffentwicklung unter Umständen kleine Quecksilberkügelchen mit in die Höhe gerissen und aus dem Glaslöffel herausgeschleudert werden. Im allgemeinen soll die Stromstärke 2 Ampere nicht überschreiten, meist wurde sogar mit weit geringeren Stromstärken gearbeitet. Nach beendeter Elektrolyse wird zuerst die Rührung unterbrochen, dann die Anode bis in das Innere des Glaslöffels gesenkt, so daß bei Wegnahme des Elektrolyserbechers der Strom nicht unterbrochen wird, und nun der Elektrolyserbecher so weit gesenkt, daß die Kathode sich vollständig außerhalb des Elektrolyten befindet. Man wäscht jetzt, ohne den Strom zu unterbrechen, gut aus, saugt das oberhalb des Quecksilbers in dem Löffel befindliche Wasser mit einer zur Capillare ausgezogenen Kugelpipette so vollständig wie möglich ab und stellt den Löffel nach äußerlichem Abwischen in einen schmalen, hohen, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Vakuumexsikkator, in dem er 1 bis 1½ Stunden dem durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugten Vakuum ausgesetzt wird. Wägbare Mengen an Quecksilber verflüchtigen sich hierbei nicht. Nach dem Trocknen wird die Kathode zurückgewogen. Das zur Beschickung dienende Quecksilber reinigt man in bekannter Weise durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Vakuumdestillation.

A. Einzelbestimmungen.

1. Bleielektroanalyse aus salpetersaurer Lösung.

Bei Benutzung von Quecksilber als Kathode kann die Bestimmung des Bleies nur als Metall in Frage kommen. Derartige Versuche wurden schon von Alders

und Stähler²⁾ angestellt. Sie erhielten hierbei aus einem mit Phosphorsäure versetzten salpetersauren Elektrolyten, dem zeitweilig noch etwas Kaliumnitrit zugefügt wurde, zwar eine vollständige Fällung des Bleies als Amalgam, beobachteten aber beim Auswaschen desselben mit Alkohol und Äther die Bildung eines schwarzen Pulvers. Wurde mit Wasser ausgewaschen, so überzog sich das Amalgam nur mit einer hauchartigen Oxydschicht, doch gelang es Alders und Stähler nicht, die letzten Reste von Wasser zu entfernen. Sie nahmen aus diesem Grunde von der quantitativen Durchführung dieser Methode Abstand. Da die Trocknung der mit Wasser ausgewaschenen Löffelkathode im Vakuum keinerlei Schwierigkeiten bietet, wurde die Bestimmung des Bleies hier von neuem versucht. Von den gebräuchlichen, die anodische Bleidioxydabscheidung verhindernden Elektrolytzusätzen erwies sich das von W. D. Treadwell³⁾ empfohlene Hydrazin als sehr geeignet. Es bewirkte die glatte Abscheidung des Bleis als Metall, ohne daß auch nur zwischen durch die Spur eines Anodenbeschlagens zu bemerken gewesen wäre. Das noch beim Absaugen des Waschwassers spiegelblankes Amalgam erfuhr während der Vakuumtrocknung stets eine leichte Trübung, die aber das Gewicht nicht merkbar beeinflußte.

Als Elektrolyt diente eine 0,1000 g Blei enthaltende Nitratlösung. Sie wurde mit etwa 2 ccm konzentrierter Salpetersäure und etwa 0,5 ccm konzentrierter salpetersaurer Hydrazinlösung versetzt und bei einer Stromstärke von ungefähr 1 Ampere elektrolysiert.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden g Pb	Fehler (mg)
1	1	0,0999	— 0,1
2	1	0,0998	— 0,2
3	1	0,0997	— 0,3
4	1	0,0998	— 0,2

2. Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung.

a) Allgemeines.

Elektrolysiert man eine ammoniakalische Lösung unter Benutzung von Quecksilberkathoden, so macht sich, sobald die Klemmspannung den nach Baumann⁴⁾ bei etwa 2,8 Volt liegenden Zersetzungswert der Ammonsalze überschreitet, ein starkes Aufblähen des Quecksilbers⁵⁾, hervorgerufen durch Bildung von Ammoniumamalgam, bemerkbar. Durch Zusatz von Ammoniumnitrat kann die Bildung dieses Amalgams jedoch weitgehend hintangehalten werden. Das Quecksilber gerät in Gegenwart des genannten Depolarisators erst bei etwa 4 Volt in leichte Zuckungen, ja bei genügend hohem Nitratzusatz können selbst Spannungen bis zu 6 Volt ohne allzu starke Amalgabildung angewandt werden.

Führt man elektroanalytische Bestimmungen in ammoniakalischer Lösung aus, so muß jede Spur Ammoniumamalgam vor der Trocknung der Kathode sorgfältig entfernt werden. Bringt man nämlich eine ammoniumamalgamhaltige Kathode in den Exsikkator und evakuiert, so zerstört sich das Ammonium nach einiger Zeit meist so stürmisch, daß Quecksilbertropfen aus dem Löffel herausgeschleudert werden. Zur Entfernung des Ammoniums gießt man sofort nach beendeter Elektrolyse, sobald die Kathode mit Wasser ausgewaschen ist, ohne den Strom zu unterbrechen, etwas verdünnte Schwefelsäure in den Löffel und elektrolysiert mit einer

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2685 [1909].

³⁾ Elektroanalytische Methoden, Seite 152, Berlin 1915.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 74, 315 [1912].

⁵⁾ Vgl. z. B. A. Coehn, ebenda 25, 430 [1900]; ferner W. Böttger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1838 [1909].

Stromstärke von etwa 0,5 Ampere noch ungefähr 10 Minuten lang. Das Ammoniumamalgam wird durch die Berührung mit der Säure in dieser Zeit vollkommen zersetzt. Nun verdrängt man noch die Schwefelsäure durch Wasser, schaltet den Strom aus und trocknet die Kathode in der üblichen Weise.

b) Bestimmung von Silber.

Aus ammoniakalischer Nitratlösung läßt sich das Metall sehr gut abscheiden. Enthält die Lösung jedoch Chlorionen, wie dies der Fall ist, wenn der Elektrolyt durch Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak hergestellt wird, so treten bei mehrmaliger Benutzung der gleichen Quecksilberfüllung mitunter im Elektrolyten graue Flocken einer Quecksilberammoniakverbindung auf, die durch den Strom nicht mehr zersetzt wird, so daß Quecksilberverluste entstehen. Bei Verwendung stets frischen Quecksilbers konnten jedoch durchweg richtige Resultate erhalten werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurde eine 0,1000 g Silber enthaltende Silbernitratlösung mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak und 6 g Ammoniumnitrat versetzt und mit einer Stromstärke von anfänglich 0,5 Ampere ($e = 3,5$ bis 4 Volt) elektrolysiert. Bei den Analysen Nr. 5 und 6 wurde das Silber vor der Zugabe des Ammoniaks mit Salzsäure ausgefällt sowie jedesmal frisches Quecksilber angewandt.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,0998	- 0,2
2	2	0,0999	- 0,1
3	2	0,0998	- 0,2
4	2	0,1000	0,0
5	2	0,0999	- 0,1
6	2	0,0998	- 0,2

c) Bestimmung von Nickel.

Bei dieser Elektrolyse traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Der während des Ganges der Analyse entstehende Anodenbeschlag kann in üblicher Weise durch Zugabe von starkem Ammoniak zum Verschwinden gebracht werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Nickels in Quecksilber beginnt das Amalgam schon nach wenigen Bestimmungen steif zu werden, und das Nickel scheidet sich alsdann kristallinisch darauf ab. Da infolgedessen beim Auswaschen leicht Verluste eintreten können, so ist es ratsam, das Kathodenquecksilber häufig zu erneuern.

Elektrolysiert wurde eine Nickelsulfatlösung, die 5 g Ammoniumnitrat und überschüssiges konzentriertes Ammoniak, das während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit ergänzt wurde, enthielt. Die Stromstärke betrug 0,5 bis 0,75 Ampere ($e \approx 5$ Volt).

Nr.	Zeit in Std.	angewandt (g)	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,2264	0,2264	0,0
2	2	0,2264	0,2262	- 0,2
3	2	0,2264	0,2263	- 0,1
4	2	0,2264	0,2264	0,0

d) Bestimmung von Zink.

Auch für die Bestimmung dieses Metalles ist der ammoniakalische Elektrolyt gut brauchbar. Verwandt wurde eine wie vorher mit Ammoniumnitrat und überschüssigem konzentrierten Ammoniak versetzte Zinksulfatlösung. Die Stromstärke betrug 0,4 bis 0,8 Ampere ($e \approx 6$ Volt).

Nr.	Zeit in Std.	angewandt (g)	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	1½	0,2027	0,2030	+ 0,3
2	1½	0,2027	0,2027	0,0
3	1½	0,2027	0,2028	+ 0,1
4	1½	0,2027	0,2029	+ 0,2
5	1½	0,2027	0,2029	+ 0,2

3. Elektrolyse in cyankalischer Lösung. Bestimmung von Silber.

Die Abscheidung geht aus dieser Lösung glatt vorstatten. Vor der ammoniakalischen Lösung hat der

cyankalische Elektrolyt den Vorteil, daß Störungen hier auch in Gegenwart von Chlorionen nicht auftreten. Man arbeitet, um die Mitabscheidung von Kalium zu vermeiden, tunlichst bei Spannungen, die 3 Volt nicht überschreiten. Trotzdem ist es angebracht, die Kathode vor dem Trocknen erst noch, wie dies oben bei Elektrolysen aus ammoniakalischer Lösung angegeben wurde, mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, zumal auch das durch Verseifung von Cyanid etwa entstandene Ammoniak Ammoniumamalgam gebildet haben kann.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurde eine 0,1000 g Silber enthaltende Silbernitratlösung bis zur Auflösung des anfänglich ausgesunkenen Silbercyanids mit reinstem Cyankalium versetzt, alsdann noch etwa 1 g Cyankalium und zur Vermeidung anodischer Dicyan-Entwicklung noch etwas Kalilauge zugegeben und bei 3 Volt elektrolysiert (anfänglich = 0,3 bis 0,4 Ampere). Bei den Analysen Nr. 4 bis 6 wurde das Silber zuerst mit Salzsäure gefällt und das Chlorsilber in Cyankalium gelöst.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,0999	- 0,1
2	2	0,0998	- 0,2
3	2½	0,0999	- 0,1
4	2	0,0998	- 0,2
5	2	0,0998	- 0,2
6	2	0,0999	- 0,1

B. Trennungen.

1. Mittels begrenzter Klemmspannung.

a) Silber-Kupfer in salpetersaurer Lösung.

Vorversuche zeigten, daß Silber von Kupfer genau wie an festen Kathoden durch Einhaltung einer Spannung von 1,2 Volt getrennt werden kann. Als Elektrolyt diente eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung der beiden Nitrate. Zur Vermeidung anodischer Silbersuperoxydbildung wurden dem Elektrolyten noch wenige Tropfen verdünnter Hydrazinsulfatlösung oder einige Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt.

Die Abscheidung von etwa 0,16 g Silber neben 0,24 g Kupfer vollzog sich innerhalb 1½ Stunden quantitativ. Aus der silberfreien Lösung wurde dann das Kupfer unter Anwendung eines zweiten Quecksilberlöffels ohne Beobachtung der Spannung bei einer zwischen 0,9 und 1,2 Ampere schwankenden Stromstärke in 1 bis 2 Stunden abgeschieden.

Nr.	Volt	Ampere	Zeit in Std.	angewandt	gefunden	Fehler
				g	g	mg
1	1,2		1½	0,1002 Ag	0,1000	- 0,2
		1,2	1	0,0915 Cu	0,0913	- 0,2
2	1,2		2	0,1571 Ag	0,1570	- 0,1
		0,9	2	0,2378 Cu	0,2376	- 0,2
3	1,2		1½	0,1571 Ag	0,1572	+ 0,1
		0,9	2	0,2378 Cu	0,2375	- 0,3

b) Silber-Blei in salpetersaurer Lösung.

Vorversuche ergaben, daß sich in Gegenwart so erheblicher Hydrazinmengen, wie sie zur Verhinderung anodischer Bleidioxydbildung notwendig sind, schon unterhalb 1,0 Volt ein Teil des Bleies gemeinschaftlich mit dem Silber abschied, Hydrazin hier also ungeeignet ist. Brauchbar erwies sich hingegen Weinsäure, da sie die Bleidioxydbildung verhindert, ohne die anodische Sauerstoffentwicklung zu stark zu depolarisieren, so daß nunmehr bei einer Spannung von 1,2 Volt nur Silber abgeschieden wurde. Diese Spannung ist aber genau einzuhalten, da sich schon bei 1,3 Volt Blei kathodisch mitzubilden beginnt. Zur Vermeidung anodischer Silbersuperoxydbildung mußte noch etwas Alkohol zugesetzt werden, der für sich allein wieder nicht zur vollen Unterdrückung der Bleidioxydbildung ausreichte.

Als Elektrolyt diente eine mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure, 1 g Weinsäure und 2 ccm 96%igem Alkohol ver-

setzte Lösung, die je 1,000 g Silber und Blei in Form von Nitrat enthielt. Um in der silberfreien Lösung das Blei zu bestimmen, wurde noch etwas Hydrazin zugefügt und mit einer Stromstärke von 1 Ampere ($e = 3,5$ bis 4 Volt) elektrolysiert.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0999 Ag	—0,1	Bei 1 bis 3
2	1,2	—	1 ³ / ₄	0,1000 Ag	0,0	wurde das
3	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0999 Ag	—0,1	Blei
4	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0998 Ag	—0,2	nicht
	—	1,0	1 ¹ / ₂	0,0998 Pb	—0,2	bestimmt
5	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0999 Ag	—0,1	
	—	1,0	1 ¹ / ₂	0,0998 Pb	—0,2	

c) Silber-Zink in salpetersaurer Lösung.

Diese Trennung bot, wie zu erwarten war, keinerlei Schwierigkeiten.

Zur Elektrolyse wurde eine Lösung, die je 0,1000 g der Metalle in Form von Nitraten sowie 3 ccm konzentrierte Salpetersäure und 1 ccm 96%igen Alkohol enthielt, verwendet.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1	1,2	—	1 ¹ / ₂	0,0998 Ag	—0,2	Bei 1 bis 4
2	1,2	—	1 ¹ / ₂	0,0999 Ag	—0,1	wurde
3	1,2	—	1 ¹ / ₂	0,1000 Ag	0,0	das Zink
4	1,2	—	1 ¹ / ₂	0,0998 Ag	—0,2	nicht
5	1,2	—	1 ¹ / ₂	0,0999 Ag	—0,1	bestimmt
	—	1,5	1	0,0998 Zn	—0,2	

d) Kupfer-Nickel in schwefelsaurer Lösung.

Vorversuche lehrten, daß unterhalb 2,2 Volt Kupfer vollkommen nickelfrei abgeschieden werden kann. Es wurden sowohl Lösungen, die die beiden Metalle in gleichen Mengenverhältnissen enthielten, als auch solche mit großem Nickelüberschuß der Elektrolyse unterworfen.

Angewandt wurde eine an freier Schwefelsäure doppelt normale Lösung von Kupfer- und Nickelsulfat. Aus dieser wurde zunächst das Kupfer bei 2,1 Volt, hierauf in einem Falle (Nr. 5) auch noch das Nickel ohne Beobachtung der Spannung bei einer Stromstärke von 1,5 Ampere abgeschieden.

Nr.	Angewandt g	Zeit in Std.	Gefunden g	Fehler mg
1	0,1000 Cu	2	0,0998 Cu	—0,2
	0,1000 Ni			
2	0,1000 Cu	2	0,0999 Cu	—0,1
	0,1000 Ni			
3	0,0100 Cu	2	0,0099 Cu	—0,1
	0,1000 Ni			
4	0,0100 Cu	2	0,0098 Cu	—0,2
	0,1000 Ni			
5	0,1000 Cu	2	0,0998 Cu	—0,2
	0,1000 Ni	1	0,0999 Ni	—0,1

2. Trennungen mit Bodenkörpern.

Bei Verwendung von Platindrahtnetzkathoden lassen sich elektroanalytische Trennungen auch in der Weise durchführen, daß man das eine oder andere Metall als unlöslichen, während der Abscheidung des in Lösung befindlichen Metall als Bodenkörper im Elektrolyten verbleibenden Niederschlag ausfällt. In dieser Weise trennt beispielsweise O. Brunc⁶⁾ Silber von Blei durch Ausfällung des Bleies als Sulfat, L. Wöhler und Spengel⁷⁾ Platin vom Zinn durch Überführung des letzteren in Zinksäure, W. Moldenhauer⁸⁾ Kupfer von Wismut durch Fällen des letzteren als Phosphat usw. Eine solche Trennungsmethode ist auch bei Verwendung des Quecksilberlöffels möglich. Man fällt hier zunächst das nicht zu bestimmende Metall aus, läßt

den Niederschlag sich absetzen, bringt den gewogenen Löffel vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, in den Elektrolyten und elektrolysiert ohne Flüssigkeitsbewegung. Die Erwärmung des Elektrolyten wird jetzt am besten indirekt durch Einstellen des Elektrolysierbechers in warmes Wasser vorgenommen.

Trennung Zink-Blei sowie Silber-Zink-Blei.

An Quecksilber läßt sich, da durch die Überspannung des Wasserstoffs die Zinkabscheidung sehr erleichtert wird und bereits in saurer Lösung stattfindet, das Blei nicht durch Einhaltung begrenzter Klemmspannung vom Zink trennen. Hier kommt die eben besprochene Trennungsmethode in Frage, indem man in schwefelsaurer Lösung mit Bleisulfat als Bodenkörper Zink vor dem Blei abscheidet. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate zeigen die Durchführbarkeit einer solchen Arbeitsweise.

Als Elektrolyt diente eine je 1,000 g der beiden Metalle in Form von Nitraten enthaltende Lösung. Aus dieser wurde das Blei durch Zugabe von 10 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure gefällt und das Zink bei 50° im ruhenden Elektrolyt abgeschieden. Die Entfernung der aus dem Nitrat herstammenden Salpetersäure erwies sich als überflüssig. Bei dem vorhandenen Schwefelsäureüberschuß ging, selbst wenn dem Elektrolyten noch etwa 1 ccm konzentrierte Salpetersäure zugesetzt wurde, wie dies bei Analyse 3 und 4 versuchsweise geschah, kein Bleisulfat in Lösung. Gelöstes Blei hätte sich sofort anodisch als Dioxyd oder kathodisch als Metall abscheiden und ein Übergewicht der kathodischen Abscheidung hervorrufen müssen.

Nr.	Ampere	Volt	Zeit in Std.	Gefunden g Zn	Fehler mg
1	2	5—6	2	0,0999	—0,1
2	2	5—6	1 ³ / ₄	0,0998	—0,2
3	2	5—6	1 ³ / ₄	0,0999	—0,1
4	2	5—6	1 ³ / ₄	0,0998	—0,2

Nunmehr wurde noch eine Trennung der drei Metalle Silber-Zink-Blei durchgeführt, wozu ein Elektrolyt diente, der gleiche Mengen der einzelnen Metalle, nämlich 0,1000 g als Nitrat enthielt.

Zur Elektrolyse wurde er schwach mit Salpetersäure angesäuert, etwas Weinsäure und Alkohol zugefügt und das Silber im bewegten Elektrolyten, wie oben bei der Silber-Blei-Trennung beschrieben, abgeschieden, dann nach Zugabe von Schwefelsäure das Zink bestimmt und schließlich in einem Falle (Nr. 4 der folgenden Tabelle) auch noch eine Bleibestimmung durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde nach Abscheidung des Zinks die über dem Bleisulfat stehende Flüssigkeit soweit wie möglich abgehebelt, das Bleisulfat in konzentrierter ammoniakalischer Ammontartratlösung gelöst, 3 g Ammonnitrat hinzugefügt und bei 65° mit einer Stromstärke von etwa 0,8 Amp. ($e = 3,5$ bis 4,5 Volt) im bewegten Elektrolyten elektrolysiert. In der hier vorliegenden ammoniakalischen Lösung wird die anodische Bleidioxydbildung durch das Tartrat nicht genügend schnell depolarisiert. Aber auch andere Depolarisationsmittel, wie vor allem das in saurer Lösung so wirkungsvolle Hydrazin, zeigten hier nur geringe Wirksamkeit. Um eine quantitative kathodische Bleiabscheidung zu erreichen, mußte man von Zeit zu Zeit den Strom ausschalten und abwarten, bis der anodische Beschlag in Lösung gegangen war, was diese Bestimmungsmethode etwas unbequem und zeitraubend macht.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0998 Ag	—0,2	Bei 1 bis 3
2	5 bis 6	2,0	1 ³ / ₄	0,1000 Zn	0,0	wurde
2	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0999 Ag	—0,1	das Blei
5	5 bis 6	2,0	1 ³ / ₄	0,0999 Zn	—0,1	nicht
3	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0998 Ag	—0,2	bestimmt
5	5 bis 6	2,0	1 ³ / ₄	0,0998 Zn	—0,2	
4	1,2	—	1 ³ / ₄	0,0999 Ag	—0,1	
5	5 bis 6	2,0	1 ³ / ₄	0,0999 Zn	—0,1	
4	4 bis 5	0,8	2 ¹ / ₂	0,0997 Pb	—0,3	

[A. 6.]

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 24, 1993 [1911].

⁷⁾ Ztschr. analyt. Chem. 50, 165 [1911].

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 454 [1926].