

welche Gustavson¹⁾ durch Einwirkung von Bromwasserstoff und Aluminiumbromid auf ein Gemenge von amerikanischem oder russischem Petroleum und auch aus Aethylbromid erhalten hat.

St. Petersburg, technologisches Institut.

300. Alex. Classen und M. A. von Reis: Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit Einführung der Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege haben sich verschiedene Chemiker damit beschäftigt, diese einfache und elegante Methode auch zur Bestimmung anderer Metalle zu verwerthen. Während nach bisherigen Versuchen die Abscheidung des Kupfers am besten aus Salpetersäure haltender Lösung gelingt, wird z. B. zur Fällung von Kobalt und Nickel eine ammoniakalische, zur Fällung von Zink und Cadmium eine Lösung in Cyankalium benutzt. Die Genauigkeit hängt nun wesentlich von der Einhaltung der festgestellten Bedingungen ab, so dass z. B. die Fällung des Kupfers nur bei einem gewissen Gehalt an Salpetersäure, die von Kobalt und Nickel bei einem bestimmten Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat quantitativ ist. Die elektrolytische Zersetzung von Chloriden war bisher nicht gut ausführbar, so dass vor der Elektrolyse zunächst eine Umwandlung in Sulfate bewirkt werden musste.

Wenn man von der naturgemässen Trennung des Kupfers von den Metallen, welche aus salpetersaurer Lösung nicht gefällt oder als Peroxyde an der anderen Elektrode abgeschieden werden, absieht, so sind Versuche, welche darauf hinzielen, den elektrischen Strom als Trennungsmittel in der quantitativen Analyse zu benutzen, noch nicht ausgeführt worden. Wie sich nun aus dem Folgenden ergiebt, können Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt, ferner Eisen, Mangan, Cadmium, Wismuth und Zinn, gleichgültig ob dieselben als Sulfate, Chloride oder Nitrate vorhanden sind, viel rascher und einfacher wie bisher aus derselben Lösung gefällt und einzelne dieser Metalle auch nebeneinander abgeschieden resp. getrennt werden.

Bestimmung von Kobalt.

Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einem Ueberschuss von neutralem Kaliumoxalat und unterwirft die klare Lösung von Kobalt-Kaliumoxalat der Elektrolyse, so geht die intensiv rothe

¹⁾ Journal der russ. chem. Gesellsch. 1881, 149.

Färbung derselben sehr bald in dunkelgrün über, welche Farbe in dem Maasse schwächer wird, als Kobalt als Metall auf der negativen Elektrode ausgeschieden wird. Da das Kaliumoxalat durch den Strom in Carbonat umgewandelt wird, so scheidet sich nach und nach neben dem metallischen Kobalt auch ein Niederschlag von Kobaltcarbonat aus. Es gelingt durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure diesen Niederschlag zu lösen und durch fernere Einwirkung des Stroms bis zur erneuten alkalischen Reaktion der Flüssigkeit, die ganze Menge von Kobalt als Metall auszuscheiden. Die elektrolytische Abscheidung von Kobalt geht indessen viel einfacher und rascher vor sich, wenn man das Kaliumoxalat durch das Ammoniumsalz ersetzt, welches mit den Kobaltverbindungen ebenfalls leicht lösliches Doppelsalz bildet. Fügt man nur so viel Ammoniumoxalat hinzu, als nothwendig ist, um das Kobaltdoppelsalz zu bilden, so scheidet sich neben Kobalt unlösliches rothes Kobaltoxalat aus, welches nur langsam durch den Strom reducirt wird. Um diese Ausscheidung zu verhüten, wird die mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit erhitzt und dann noch 3—4 g festes Ammoniumoxalat in derselben gelöst. Die heisse Lösung, der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, liefert das Kobalt als fest haftenden Ueberzug von grauer Farbe. Nach diesem Verfahren gelang es mit Hülfe von 2 Bunsen'schen Elementen, circa 0.2 g Kobalt innerhalb einer Stunde abzuscheiden. Ist die Reduktion beendet (wovon man sich am einfachsten durch Hinzufügung von Schwefelammonium zu einer mit einem Capillarrohr genommenen kleinen Probe überzeugt), so nimmt man die positive Elektrode¹⁾ aus der Flüssigkeit heraus, giesst die Flüssigkeit ab, spült sofort einige Male mit Wasser aus, entfernt die letzten Reste Wasser zunächst mit Alkohol und dann mit absolutem Aether. Der Rückstand von Kobalt, im Luftbade bei 100° getrocknet, zeigt schon nach wenigen Minuten constantes Gewicht.

B e l e g e .

1) Fällung ans Kobaltsulfatlösung mit Kaliumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.0298 g Kobalt	0.0297 g Kobalt
0.0597 - -	0.0596 - -
0.0597 - -	0.0598 - -
0.0597 - -	0.0590 - -
0.0895 - -	0.0893 - -
0.1194 - -	0.1192 - -
0.1194 - -	0.1193 - -
0.1194 - -	0.1191 - -

¹⁾ Wir benutzen als positive Elektrode stets ein Platinblech von circa 4.5 cm Durchmesser und als negative Elektrode eine etwas tiefe Platschale (s. Classen, Quant. Analyse 2. Aufl. p. 46).

Angewandt	Gefunden
0.1791 g Kobalt	0.1785 g Kobalt
0.1791 - -	0.1781 - -
0.2089 - -	0.2090 - -
0.2388 - -	0.2383 - -

2) Fällung aus Sulfatlösung mit Ammoniumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.1146 g Kobalt	0.1147 g Kobalt
0.1146 - -	0.1150 - -
0.1146 - -	0.1150 - -
0.1146 - -	0.1146 - -
0.1146 - -	0.1152 - -
0.1719 - -	0.1718 - -
0.2292 - -	0.2290 - -
0.2292 - -	0.2293 - -
0.0014 - -	0.0013 - -
0.0028 - -	0.0027 - -
0.0028 - -	0.0026 - -

3) Fällung aus Kobaltchloridlösung mit Ammoniumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.093 g Kobalt	0.0925 g Kobalt
0.093 - -	0.0934 - -
0.093 - -	0.0932 - -
0.093 - -	0.0935 - -
0.093 - -	0.093 - -
0.00465 - -	0.0047 - -
0.00465 - -	0.0048 - -

Bestimmung von Nickel.

Man verfährt genau wie zur Bestimmung des Kobalts, versetzt die Lösung mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, erhitzt und fügt noch circa 4 g festes Salz hinzu. Die Ausscheidung des Nickels geht ebenso rasch wie die des Kobalts; das Nickel fällt als graue, kompakte Schicht, welche an der Elektrode fest anhaftet.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0675 g Nickel	0.0675 g Nickel
0.0900 - -	0.0901 - -
0.1125 - -	0.1130 - -
0.1350 - -	0.1352 - -
0.0540 - -	0.0543 - -
0.0855 - -	0.0860 - -
0.0765 - -	0.0765 - -
0.1305 - -	0.1315 - -
0.0450 - -	0.0451 - -

Bestimmung von Eisen.

Zu den Versuchen wurde sowohl eine Chlorid- als auch Sulfatlösung (Eisenammoniumalaun) angewandt, mit welcher wie oben verfahren wurde. Die Elektrolyse geht bei einer genügenden Menge von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung von Statten. Das Eisen scheidet sich als glänzende, stahlgraue, sehr fest haftende Masse auf dem Platin ab. Das reducire Eisen kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine Oxydation des selben wahrgenommen werden kann.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0693 g Eisen	0.0700 g Eisen
0.1386 - - ▪	0.1390 - -
0.1848 - -	0.1848 - -
0.0924 - -	0.0923 - -
0.1016 - -	0.1018 - -
0.1478 - -	0.1478 - -
0.0600 - -	0.0602 - -

Bestimmung von Zink.

Zink scheidet sich aus der bekannten Doppelsalzlösung ebenso leicht und rasch wie die vorhin erwähnten Metalle aus; das reducire Zink besitzt dunkelgraue Farbe und haftet ziemlich fest an der Elektrode an. Das ausgeschiedene Metall ist nur mit Mühe durch Erwärmung mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen; in der Regel resultirt hierbei ein dunkler Ueberzug, welcher sich nur entfernen lässt, wenn man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0920 g Zink	0.0920 g Zink
0.0920 - -	0.0930 - -
0.0920 - -	0.0920 - -
0.1150 - -	0.1145 - -
0.1380 - -	0.1378 - -
0.1610 - -	0.1615 - -
0.1840 - -	0.1837 - -
0.1196 - -	0.1200 - -
0.1012 - -	0.1015 - -
0.1288 - -	0.1287 - -
0.1472 - -	0.1475 - -

Bestimmung von Mangan.

Es ist bereits bekannt, dass das Mangan aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung als Peroxyd abgeschieden werden kann. Nach unseren Erfahrungen ist die Fällung aber nur bei kleineren Mengen ganz vollständig, vorausgesetzt, dass der Gehalt an Salpetersäure gering ist und das Auswaschen ohne Unterbrechung des Stroms geschieht. Führt man das Mangan durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Kaliumoxalat in die lösliche Doppelverbindung über und elektrolysiert, so wird die ganze Menge des Mangans an der positiven Elektrode ausgeschieden. Bei Anwendung von Ammoniumoxalat ist die Fällung nicht quantitativ. Da das ausgeschiedene Superoxyd nicht fest an der Elektrode haftet, so ist man gezwungen, den Niederschlag zu filtriren und durch Glühen in Mn_3O_4 überzuführen.

Belege.

Angewandt		Gefunden	
0.1260 g Mn_3O_4		0.1270 g Mn_3O_4	
0.1260 -	-	0.1250 -	-
0.1575 -	-	0.1570 -	-
0.1890 -	-	0.1872 -	-
0.2520 -	-	0.2500 -	-
0.2835 -	-	0.2827 -	-
0.0945 -	-	0.0950 -	-

Bestimmung von Wismuth.

Diese bietet einige Schwierigkeit insofern, als es nicht gelingt, das Metall als compacte Masse auf Platin abzuscheiden. Man erhält das Wismuth stets in gleicher Form, ob dasselbe aus saurer, aus der oxalsauren Ammoniumdoppelsalz- oder aus einer mit Kaliumtartrat versetzten Lösung gefällt wird. Sorgt man für eine möglichst grosse Fläche und füllt die Schale bis zum Rand, so kann, wenn die Menge von Wismuth nicht gross ist, das Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether ohne Verlust geschehen. Lösen sich hierbei Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter aufgesammelt und besonders bestimmt werden.

Zu den Versuchen wurde eine salpetersaure Lösung von Wismuth mit einem ziemlichen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzt. Bei der elektrolytischen Zersetzung beobachtet man an der positiven Elektrode Ausscheidung von Superoxyd, welche indessen langsam wiederum verschwindet. Um das reducirete Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit Alkohol und wasserfreiem Aether zu entfernen.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0298 g Wismuth	0.0297 g Wismuth
0.0597 - -	0.0596 - -
0.0597 - -	0.0590 - -
0.0895 - -	0.0893 - -
0.1194 - -	0.1192 - -
0.1194 - -	0.1193 - -
0.1194 - -	0.1195 - -
0.1791 - -	0.1785 - -
0.1791 - -	0.1781 - -
0.2089 - -	0.2095 - -
0.2388 - -	0.2385 - -

Bestimmung von Blei.

In salpetersaurer Lösung verhält sich das Blei wie Mangan. Ist die Menge des ausgeschiedenen Peroxyds so bedeutend, dass dieselbe nicht mehr fest anhaftet und mechanisch auf die negative Elektrode übergeführt wird, so gelingt es unter keinen Umständen, die Bestimmung ohne durch Lösen des Peroxyds entstehenden Verlust auszuführen; die Resultate fallen dann höchst unsicher aus. Unterwirft man das oxalsäure Doppelsalz der Elektrolyse, so wird zwar die ganze Menge des Bleis als Metall ausgeschieden, allein dasselbe oxydirt sich so ungemein rasch an der Luft, dass es nur selten gelingt, den Rückstand ohne Zersetzung zu trocknen, selbst wenn diese Operation in einem Strome von Leuchtgas ausgeführt wird. Von den vielen Versuchen sind nur einige wenige vollkommen gelungen, so dass die elektrolytische Bestimmung dieses Metalls nicht empfohlen werden kann.

Bestimmung von Kupfer.

Aus dem oxalsäuren Ammoniumdoppelsalz scheidet sich das Kupfer sehr rasch und ohne jede Schwierigkeit aus, wenn man nur für einen ziemlichen Ueberschuss an Ammoniumoxalat Sorge trägt. Schwache Ströme sind für die Bestimmung grösserer Mengen nicht brauchbar, da in diesem Falle das Metall nicht fest genug an der Elektrode anhaftet. Wir benutzen eine Stromstärke, welche circa 330 ccm Knallgas in einer Stunde entspricht, und können in etwa 25 Minuten 0.15 g metallisches Kupfer abscheiden.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0954 g Kupfer	0.0945 g Kupfer
0.0954 - -	0.0955 - -
0.0954 - -	0.0955 - -
0.1049 - -	0.1042 - -
0.1096 - -	0.1092 - -
0.1431 - -	0.1440 - -
0.1431 - -	0.1435 - -
0.1478 - -	0.1475 - -
0.1144 - -	0.1130 - -
0.1384 - -	0.1381 - -

Bestimmung von Cadmium.

Unterwirft man das Cadmium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so erhält man das Cadmium in Form eines grauen Ueberzuges, welcher zwar nicht sehr fest an der Elektrode haftet, jedoch genügend, um bei vorsichtigem Auswaschen sich nicht loszulösen.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0377 g Cadmium	0.0383 g Cadmium
0.0604 - -	0.0598 - -
0.0755 - -	0.0756 - -
0.0906 - -	0.090 - -
0.1132 - -	0.1140 - -
0.1207 - -	0.1210 - -
0.1359 - -	0.1354 - -
0.1510 - -	0.1510 - -
0.1510 - -	0.1517 - -
0.1812 - -	0.1812 - -
0.2265 - -	0.2265 - -

Bestimmung von Zinn.

Zinn lässt sich sehr gut elektrolytisch bestimmen, es scheidet sich sowohl aus chlorwasserstoffsaurer Lösung als auch aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz als schöner, silbergrauer Beschlag auf Platin aus. Ersetzt man das Ammoniumoxalat durch das Kaliumsalz, so bietet die Elektrolyse Schwierigkeiten, da dann am entgegengesetzten Pole ein basisches Salz auftritt, welches sich nicht reducirt. Scheidet man das Zinn aus saurer Lösung ab, so darf beim Auswaschen der Strom nicht unterbrochen werden, eine Vorsicht, welche bei Anwendung von Ammoniumoxalat wegfällt. Beim Ablösen des

Zinns von der Platinschale zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie beim Zink; es bleibt in der Regel ein schwarzer Ueberzug auf der Elektrode zurück.

Die folgenden Bestimmungen wurden theils in chlorwasserstoffsaurer, theils in salzsaurer Lösung des Chlorürs oder Chlorids ausgeführt.

Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0024 g Zinn	0.0022 g Zinn
0.0024 - -	0.0025 - -
0.0049 - -	0.0048 - -
0.0049 - -	0.00488 - -
0.0735 - -	0.0735 - -
0.0980 - -	0.0975 - -
0.0980 - -	0.0980 - -
0.1078 - -	0.1082 - -
0.1225 - -	0.1226 - -
0.1470 - -	0.1466 - -
0.1470 - -	0.1462 - -
0.1960 - -	0.1955 - -

Bestimmung von Antimon.

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung fällt das Antimon als Metall, aber nicht fest haftend aus. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids Kaliumoxalat, so wird das Antimon leicht reducirt, allein das Metall haftet noch weniger an der Elektrode wie im ersten Falle. Einen fest haftenden Ueberzug erhält man auf Zusatz von Alkaliartrat, jedoch geht hierbei die Ausscheidung zu langsam von Statten. Sehr gut gelingt die Fällung des Antimons aus der Lösung seiner Sulfosalze¹⁾. Man versetzt die Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthalten kann, mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu. Die Reduktion wird durch Zusatz von etwas Ammoniumsulfat beschleunigt. Das Antimon scheidet sich als schöner, hellgrauer Niederschlag auf der Elektrode ab, welcher sehr fest haftet, wenn die Fällung nicht zu sehr beschleunigt, d. h. kein zu starker Strom zur Reduktion verwandt wird. Ist die Reduktion beendet, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und reinigt den Rückstand in gewöhnlicher Weise.

¹⁾ Ich bin damit beschäftigt, mit Hülfe dieser Methode das Atomgewicht des Antimons zu controliren.
Cf.

Belege.

Angewandt		Gefunden
0.0027 g Antimon		0.0030 g Antimon
0.0056 -	-	0.0054 -
0.0083 -	-	0.0083 -
0.0559 -	-	0.0555 -
0.0559 -	-	0.0557 -
0.0838 -	-	0.0840 -
0.1118 -	-	0.1122 -
0.1118 -	-	0.1118 -
0.1118 -	-	0.1115 -
0.1397 -	-	0.1398 -
0.1677 -	-	0.1677 -
0.1956 -	-	0.1960 -

Bestimmung von Arsen.

Arsen lässt sich weder aus wässriger, noch aus chlorwasserstoffsaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ abscheiden. Aus wässriger wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil zu Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stroms alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt wird.

Trennung des Eisens von Mangan.

Unterwirft man die Lösung von Eisenoxyd- und Manganammoniumoxalat der Elektrolyse, ohne vorher einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzuzufügen, so tritt sofort die charakteristische Färbung der Permangansäure auf und es scheidet sich nach und nach Superoxyd auf der positiven und Eisen auf der negativen Elektrode ab. Wenn man den Versuch in gedachter Art ausführt, so gelingt es nicht, beide Metalle zu trennen, da das sich bildende Superoxyd erhebliche Quantitäten von Eisenhydroxyd mit niederreisst. Die Trennung beider Metalle ist nur möglich, wenn man die Bildung von Mangansuperoxyd so lange verhindert, bis der grösste Theil des Eisens gefällt ist. Dieses lässt sich durch einen Zusatz von Natrimumphosphat oder am leichtesten durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat erreichen. In beiden Fällen beobachtet man bei Einwirkung des Stroms an der positiven Elektrode die charakteristische Färbung der Permangansäure, welche aber nach der negativen Elektrode hin sofort wieder verschwindet. Erst nachdem der grösste Theil des Ammoniumoxalats durch den Strom in Carbonat übergeführt worden, tritt die Färbung resp. Bildung von Mangansuperoxyd auf.

Man versetzt die Flüssigkeit zunächst mit Ammoniumoxalat, erhitzt, löst noch 3—4 g Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auf und

elektrolysiert sofort. Die Trennung beider Metalle geht besonders bei geringerem Mangangehalt äusserst schnell und genau vor sich. Beträgt der Gehalt an Mangan mehr als das Doppelte des Eisens, so dauert die Fällung des letzteren länger; man ist dann, um eine vollständige Trennung zu erzielen, auch genötigt, das ausgeschiedene Superoxyd nochmals in Oxalsäure zu lösen (man setzt, ohne Unterbrechung des Stromes, so viel hinzu, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint) und den Strom neuerdings einwirken zu lassen.

Zur Trennung der beiden Metalle haben wir es zweckmässig gefunden, keinen zu starken Strom anzuwenden (2 Bunsen'sche Elemente sind ausreichend) und den Strom nur dann zu verstärken, wenn man genötigt ist in Folge hohen Mangangehaltes, das Peroxyd wiederum in Lösung zu bringen. Ist der Process zu Ende, so ist es nicht ratsam, den Strom noch länger einwirken zu lassen, da sich sonst etwas Superoxyd fest auf das Eisen absetzt und letzteres (nach vorherigem Abgiessen der Flüssigkeit) in Oxalsäure gelöst resp. die Elektrolyse wiederholt werden muss.

Wie schon oben, bei der Bestimmung des Mangans als Superoxyd, erwähnt wurde, ist die Fällung desselben aus der Lösung in Ammoniumoxalat nicht quantitativ. Man muss daher die Flüssigkeit, welche den grössten Theil des Mangans als Superoxyd suspendirt enthält, zunächst zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats kochen, den Rest von Ammoniak mit Salpetersäure neutralisiren und das Mangan durch Versetzen mit Schwefelammonium in Schwefelmangan überführen. Das Schwefelmangan wird im Wasserstoffstrom geglüht und als solches gewogen.

Belege.

Angewandt		Gefunden	
Eisen	Mangan	Eisen	Mangan
0.0775 g	0.0212 g	0.0775 g	0.02084 g
		0.0780 -	0.02078 -
0.0775 -	0.04246 -	0.0775 -	0.04183 -
		0.0775 -	0.4189 -
0.0775 -	0.0849 -	0.0775 -	0.0845 -
		0.0775 -	0.0846 -
0.0775 -	0.09997 -	0.0770 -	0.09921 -
		0.0770 -	0.09934 -
0.0775 -	0.15062 -	0.0770 -	0.14948 -
		0.0775 -	0.14942 -
0.0775 -	0.1428 -	0.0775 -	0.1428 -
		0.0775 -	0.14278 -
		0.0775 -	0.14202 -
		0.0775 -	-

Angewandt		Gefunden	
Eisen	Mangan	Eisen	Mangan
0.03875 g	0.1430 g	0.0775 g	0.14288 g
		0.0775 -	0.14279 -
		0.0770 -	0.14276 -
		0.0386 -	0.14286 -
		0.0388 -	0.14276 -
		0.0386 -	0.14280 -
		0.0386 -	0.14200 -
		0.0375 -	0.14282 -
		0.0375 -	0.14274 -
		0.0375 -	0.14290 -
		0.0375 -	0.14266 -
		0.0375 -	0.14320 -
		0.0375 -	0.14263 -
		0.0380 -	0.14298 -
		0.0375 -	9.14220 -

Trennung des Eisens von der Thonerde.

Die quantitative Trennung des Eisens von Aluminium, welche nach den bisherigen Methoden erhebliche Schwierigkeiten bietet, lässt sich auf elektrolytischem Wege sehr gut durchführen. Unterwirft man nämlich die, mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisenoxyd-Ammonium- und Aluminium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als festhaftender Ueberzug auf der negativen Elektrode ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumcarbonats. Tritt schliesslich eine Fällung von Thonerde ein, so ist die Lösung fast eisenfrei. Man prüft nun von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Lösung, welche Thonerde suspendirt enthält, mit Schwefelammonium auf Eisen und unterbricht den Strom, sobald keine Reaktion mehr eintritt. Zur Ausführung versetzt man die neutrale oder schwach saure, event. mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Oxyde (chlorwasserstoffsaure Lösung ist weniger gut geeignet) mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss und fügt noch so viel festes Ammoniumoxalat hinzu, dass auf 0,1 g Oxyde 2—3 g Ammoniumoxalat kommen. Die heisse Lösung wird direkt elektrolysiert. Man thut nicht gut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen auch sämmtliche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil derselben sich fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann. In letzterem Falle ist man, wie bei der Trennung von Mangan angegeben wurde, gezwungen, das Eisen (nach vorherigem Abgiessen der Thonerdeflüssigkeit) in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.

Um die Thonerde in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit vollständig auszufällen, versetzt man mit Ammoniak, kocht längere Zeit und verfährt zur Bestimmung der Thonerde wie gewöhnlich. Ist die Menge des Aluminiums nicht grösser wie die des Eisens, so giebt die Methode ohne Weiteres scharfe Resultate. Im entgegengesetzten Falle muss man den Thonerde-Niederschlag (ohne den Strom zu unterbrechen) durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure lösen und neuerdings elektrolysiiren.

B e l e g e .

Angewandt		Gefunden
Eisen	Aluminium	Eisen
0.1180 g	0.0058 g	0.1179 g
0.1180 -	0.0116 -	0.1182 -
0.1180 -	0.0116 -	0.1184 -
0.1180 -	0.0232 -	0.1182 -
0.1180 -	0.0464 -	0.1180 -
0.1180 -	0.0580 -	0.1184 -
0.1180 -	0.0580 -	0.1177 -
0.1180 -	0.0870 -	0.1175 -
0.1180 -	0.0870 -	0.1180 -
0.1180 -	0.1160 -	0.1184 -
0.1180 -	0.1925 -	0.1190 -
0.1180 -	0.1925 -	0.1186 -
0.0590 -	0.1925 -	0.0585 -
0.0590 -	0.1925 -	0.0588 -
0.0590 -	0.3080 -	0.0592 -
0.0236 -	0.1925 -	0.0238 -
0.0236 -	0.1925 -	0.0242 -
0.0118 -	0.1925 -	0.0114 -
0.0118 -	0.3080 -	0.0120 -
0.0118 -	0.3080 -	0.0115 -
0.0059 -	0.3080 -	0.0065 -

Ueber weitere Versuche in dieser Richtung werden wir in einer zweiten Mittheilung zu berichten uns erlauben.

Aachen, 5. Juli 1881.