

**286. Max Heidenreich: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.**

[XII. Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Im Anschluss an die XI. Mittheilung des Hrn. Prof. A. Classen<sup>1)</sup> über obigen Gegenstand habe ich auf dessen Veranlassung die Versuche fortgesetzt, bezw. auf Methoden anderer Autoren ausgedehnt. Wie bei den früheren Versuchen, so handelte es sich auch bei den nachfolgenden darum, die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine Analyse sicher ausführbar ist. Zunächst wurden die Methoden von Edgar F. Smith einer Prüfung unterzogen. Hr. Smith hat eine Anzahl von Methoden zur Bestimmung und Trennung von Metallen angegeben und bei letzteren zwar die Stromstärke in Ampères ermittelt, ohne indess der Spannung zu gedenken. Da nun auch Angaben über die Stromquelle fehlen, so waren eine Menge von zeitraubenden Versuchen erforderlich, um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die beschriebenen Methoden eventuell gelingen.

Sämmtliche Bestimmungen wurden in den von Prof. Classen eingeführten mattirten Platinenschalen unter Anwendung von Scheiben-elektroden vorgenommen. In denselben bedecken 120 ccm Flüssigkeit 100 qcm Platinoberfläche. Die verzeichneten Stromstärken beziehen sich auf ND 100.

**Eisen<sup>2)</sup>.**

Die Bestimmung erfolgte aus citroneusaurer Lösung.

50 ccm 10 procentig citronensaures Natrium.

2 ccm 10 procentige Citronensäure.

Die Gesammtflüssigkeit betrug 120 ccm. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Angewendet Mohr'sches Salz:  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2891 g	14.29 pCt.	0.75—0.97	5.60—5.00	4 Stdn.
0.5397 »	14.17 »	0.60—0.67	5.12—4.70	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> »
0.5682 »	14.20 »	0.60—0.65	5.00—4.50	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »
0.5570 »	14.30 »	0.60—0.65	5.00—4.34	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »
0.5363 »	14.30 »	0.60—0.65	4.90—4.50	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »

Das Aussehen der Eisenniederschläge war theilweise stahlähnlich, theilweise war dasselbe matt. Beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zeigten sich schwarze Fragmente, welche auf der Ober-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2060.

<sup>2)</sup> Smith, Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 342 und Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe, S. 67.

fläche der Flüssigkeit schwammen und aus Kohlenstoff bestanden. Hr. Smith, welcher seine Methode als äusserst vortheilhaft bezeichnet, giebt an, dass der »Eisenabsatz« zuweilen Kohlenstoff enthalte. Zum Nachweis des Kohlenstoffs wurde eine Elektrolyse in der Art ausgeführt, dass als negative Elektrode ein Platinstreifen diente; dieser wurde so zusammengerollt, dass er in ein Verbrennungsrohr geschoben werden konnte. Nach beendeter Zersetzung wurde der Platinstreifen gewaschen, getrocknet und im Sauerstoffstrom geglüht. In einem vorgelegten Kaliapparat wurde die Koblensäure aufgenommen und dem Gewichte nach bestimmt. Ausser dem Mohr'schen Salz wurde noch Ferrikaliumoxalat unter gleichen Bedingungen, wie vorher, elektrolysiert.

Einwage	Eisen	Ampère	Volt	Dauer
0.5077 g	11.68 pCt.	0.54—0.58	4.7—4.5	7 $\frac{3}{4}$ Stdn.
0.5003 »	11.87 »	0.56—0.62	5.0—4.6	7 $\frac{3}{4}$ »

Die Eisenniederschläge zeigten ein mattes fleckiges Aussehen; überdies war der Eisengehalt zu hoch, was auf einen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen ist. Der wirkliche Gehalt betrug 11.35 bis 11.39 pCt. Eisen.

### K u p f e r.

E. Smith<sup>1)</sup> vollzieht die Fällung aus einer Lösung, welche Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthält. 100 ccm  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (1.0358 g), 3.5 ccm Phosphorsäure (1.347 g) wurden mit 110 ccm Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde die Kupfersulfatlösung eingetragen.

Einwage	Gefunden	Volt	Dauer
0.3959 g	25.41 pCt. Cu	2.4—2.6	17 Stdn.
0.3982 »	25.26 » »	2.4—2.6	17 »

Das sich ausscheidende Kupfer war zunächst metallisch glänzend, nachher schwammig und dunkelroth. In der abgegossenen Flüssigkeit konnte mit Ammoniak kein Kupfer nachgewiesen werden. Weitere Versuche mit einer Spannung von 2.8—3.0 Volt lieferten 25.31, 25.34, 25.38 pCt. Kupfer, gegen 25.29 pCt. Kupfer, welcher Gehalt nach anderen Verfahren constatirt worden war. Die höheren Werthe erklären sich aus der nichtmetallischen Beschaffenheit der erhaltenen Niederschläge.

### C a d m i u m.

Zur quantitativen Bestimmung desselben schlägt E. Smith<sup>2)</sup> vor, das Cadmiumoxyd in Essigsäure zu lösen, die Lösung einzutropfen auf eine Lösung von Ammoniumchlorid.

<sup>1)</sup> Smith und Keller, Amer. Chem. Journ. 12, 213 und Smith, Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe S. 42.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 2048 und Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe S. 44.

dampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die Lösung zu elektrolysiren. Eine ganze Reihe von Versuchen unter den verschiedensten Verhältnissen (5 — 8 Volt, 0.1 — 0.3 Ampère) in der Wärme und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, lieferten keine Ergebnisse, weder in Bezug auf quantitative Ausscheidung, noch Beschaffenheit.

Die Abscheidung des Cadmiums (als Sulfat angewendet) aus einer Lösung, die Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthielt, war ebenfalls nicht quantitativ; die letzten Reste von Cadmium sind nicht zu entfernen, selbst wenn der Strom bis 1 Ampère verstärkt wird.

Die Abscheidung des Cadmiums aus essigsaurer Lösung nach E. Smith (Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe) ergab ebenfalls keine befriedigenden Resultate. Bei Anwendung von 10 ccm 50 proc. Essigsäure auf 120 ccm Flüssigkeit und einem Strom von 0.4 Amp. bei einer Spannung von 7.5 Volt schied sich das Cadmium in kleinen Krystallblättchen aus, welche sich beim Auswaschen fast vollständig abblätterten. Versuche mit weniger Essigsäure, geringer Stromstärke und Spannung (2—10 ccm Essigsäure, 0.1—0.4 Amp., 4—7.5 Volt) bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ergaben gleichfalls keine brauchbaren Resultate.

#### Silber<sup>1)</sup>.

Dieses Metall aus einer Natriumphosphat und wenig Ammoniak enthaltenden Lösung zu bestimmen, war nicht möglich; das Silber schied sich sofort so schwammig aus, dass selbst das Auswaschen desselben nicht ausgeführt werden konnte.

#### Molybdän<sup>2)</sup>.

Nach Smith wird aus einer Lösung von Ammoniummolybdat durch den elektrischen Strom Molybdänsquihydrat abgeschieden. Diese Verbindung soll mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und sodann durch sorgfältiges Erhitzen in Molybdänsäure übergeführt werden, welche gewogen wird. Führt man diese Methode aus, so ist die quantitative Ausscheidung selbst nach 85 Stunden noch nicht beendet. Was die Ueberführung des Molybdänsquioxoxyds in Molybdänsäure anlangt, so ist selbst bei sorgfältigem Erhitzen ein Verlust, in Folge Sublimation und Verflüchtigen von Molybdänsäure, nicht zu vermeiden.

#### Uran<sup>3)</sup>.

Versuche, Uran aus seiner Acetatlösung quantitativ abzuscheiden, führten zu keinem Ergebniss, selbst bei 50stündiger Einwirkung des elektrischen Stromes.

<sup>1)</sup> Smith und Keller, Americ. Chem. Journ. 12.

<sup>2)</sup> Smith, diese Berichte 11, 2048.

<sup>3)</sup> Smith, Americ. Chem. Journ. 1, 329 und Elektrochem. Analyse S. 69.

### Trennungen.

Metallscheidungen nach den von E. Smith gegebenen Vorschriften (Anzahl Cubikcentimeter Knallgas pro Minute) auszuführen, boten Schwierigkeiten. Es wurde versucht, die Angaben zu vervollständigen, was bei einigen Trennungen auch gelungen ist.

### Blei von Quecksilber<sup>1).</sup>

Die Trennung soll bei Gegenwart von Salpetersäure vorgenommen werden. 120 ccm der zu elektrolysirenden Flüssigkeit enthielten 20—30 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3—1.4. Ist der Gehalt an Salpetersäure geringer, so blättert das Bleisuperoxyd ab, sodass es nicht gewogen werden kann. Die Stromdichte beträgt 0.2—0.5 Ampère.

### Silber von Blei<sup>2).</sup>

Die Methode war nicht ausführbar, da das Silber sich so schwammig ausscheidet, dass eine Bestimmung desselben ausgeschlossen ist.

### Kupfer von Zink<sup>3).</sup>

Bei Gegenwart von circa 4 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) in 120 ccm Gesammtflüssigkeit, kann Kupfer von Zink getrennt werden, vorausgesetzt, dass die Spannung von 1.4 Volt nicht überschritten wird. Die Hauptmenge des Kupfers wird schnell gefällt; die Abscheidung der letzten Menge erfordert indess längere Zeit, sodass die Trennung 18—20 Stunden erfordert. Angewendet wurde Kupfersulfat (enthaltend 25.29 pCt. Kupfer), welchem 0.8 g Zinkammoniumsulfat (16.4 pCt. Zn) zugefügt wurde.

Einwage Kupfervitriol	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.4476 g	24.31 pCt. Cu	0.20	1.00—1.10	6 $\frac{1}{2}$ Std.
0.3857 »	25.00 »	0.20—0.30	1.00—1.20	8 »
0.4244 »	25.19 »	0.20	1.00—1.15	15 $\frac{1}{2}$ »
0.4689 »	25.25 »	0.20	1.00—1.15	15 $\frac{1}{2}$ »
0.4728 »	25.25 »	0.20—0.15	1.00—1.20	18 »
0.5049 »	25.31 »	0.20—0.15	1.13	18 »
0.4660 »	21.22 »	0.50	1.20	2 »
0.4775 »	22.84 »	1.05—0.90	1.50	2 »
0.4826 »	25.80 » (zinkhaltig)	1.00—0.80	1.35—1.98	18 »
0.4576 »	25.19 »	0.50—0.40	1.15—1.23	6 $\frac{1}{2}$ »

### Kupfer von Cadmium<sup>4).</sup>

Eine Reihe von Versuchen, Kupfer von Cadmium aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung zu trennen, führten zu keinem

<sup>1)</sup> E. Smith und J. Bird Meyer, Z. anorg. Chem. 4, 267.

<sup>2)</sup> ibid. S. 268.      <sup>3)</sup> ibid. S. 269.

<sup>4)</sup> E. Smith und J. Bird Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 268.

befriedigenden Ergebniss; die Trennung gelingt indess sicherer aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn man Sorge trägt, dass die Spannung 1.85 Volt nicht überschreitet. Die Gesamtflüssigkeit von 120 ccm enthielt 15 ccm verdünnte Schwefelsäure (1.09 spec. Gew.). Von den Resultaten mögen als Belege nur zwei Trennungen Platz finden.

Einwage Kupfervitriol (mit ca. 0.4 g Cadmiumsulfat)	Gefunden 15.27 pCt. Cu <sup>1)</sup>	Ampère 0.07—0.05	Volt 1.70—1.76	Dauer 24 Stdn. 24 »
		0.03	1.70	

In neuerer Zeit haben E. Smith und D. Wallach<sup>2)</sup> Versuche über elektrolytische Trennung von Metallen aus Lösungen der Doppel-Cyanide veröffentlicht, bei welchen dieselben zwar die Stromstärken in Ampère, bezogen auf ND<sub>100</sub> angeben, ohne indess das wesentlichste, die Spannung zu berücksichtigen.

#### Silber von Kupfer.

Angewendet wurden Silbernitrat mit 63.42 pCt. Silber und Kupfersulfat mit 25.29 pCt. Kupfer. Der Zusatz an Kupfervitriol betrug circa 0.7 g.

Einwage 0.2379 g AgNO <sub>3</sub> + 2 g KCN	Gefunden 63.43 pCt. Ag	Ampère 0.07—0.03	Volt 1.0—1.2	Dauer 8 Stdn.
0.2303 » » »	63.43 » »	0.04	1.0—1.28	8 »
0.3099 » » »	63.40 » »	0.03	1.0—1.39	6 <sup>1/2</sup> »
0.3327 » » »	63.27 » »	0.09	1.2—1.3	4 <sup>3</sup> ) »
0.6037 » AgNO <sub>3</sub> + 6 g KCN	63.33 » »	0.19—0.08	1.2—1.3	6 »

Durch Erwärmung auf 65—75° wird die Dauer der Elektrolyse abgekürzt, was in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Smith und Wallach steht. Das Silber war in allen Fällen frei von Kupfer.

#### Silber von Zink.

Angewendet wurden Silbernitrat und Zinkammoniumsulfat mit 16.42 pCt. Zink; von letzterem wurde circa 1 g zugesetzt. Zur Ueberführung in Doppelcyanide wurde 2—2.5 g Kaliumcyanid hinzugefügt. Am besten geschieht die Fällung des Silbers in der Wärme 60—70°), bei 1.9—2 Volt Elektrodenspannung.

Einwage 0.4046 g AgNO <sub>3</sub>	Gefunden 63.34 pCt. Ag	Ampère 0.05	Volt 1.9 —2.03	Dauer 22 Stdn.
0.4119 » » »	63.31 » »	0.03	2.10—2.05	22 »
0.3260 » » »	63.23 » »	0.08	1.9	16 »
0.3739 » » »	63.13 » »	0.08—0.05	2.0 —2.15	15 »
0.2949 » » »	63.36 » »	0.05—0.02	1.8 —2.05	6 <sup>1/2</sup> » (bei 60°)
1.0032 g Zinkdop- pelsalz	16.46 » Zn	0.05	4.4	

<sup>1)</sup> Gegen 25.29 pCt. Cu

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie II, 312.

<sup>3)</sup> Unter Erwärmung elektrolysiert.

### Quecksilber von Zink.

Diese beiden Metalle können leicht aus der Lösung der Doppelcyanide getrennt werden, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass unter gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilber und Cyankalium die Platingschalen sehr leiden. Das erhaltene Quecksilber erwies sich frei von Zink. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse während der Nacht auszuführen.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2501 g Hg Cl <sub>2</sub> + 2—3 g KCN	72.61 pCt. Hg	0.08—0.04	1.65—1.69	5
0.2655 g » »	73.51 » »	0.03	1.75	14

### Quecksilber von Nickel.

Bei Anwendung einer Elektrodenspannung von 1.2—1.6 Volt lässt sich Quecksilber von Nickel quantitativ trennen.

Zu der Quecksilberchloridlösung wurde circa 1 g Nickelammoniumsulfat und 3 g Cyankalium hinzugefügt.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.3687 g Hg Cl <sub>2</sub>	73.65 pCt. Hg	0.08—0.03	1.2—1.65	5½ Stdn.
0.3702 » »	73.62 » »	0.05—0.93	1.4—1.5	Nacht
0.3000 » »	73.66 » »	0.05—0.03	1.4—1.5	»

Aachen, 30. Mai 1896.

### 287. Alfred Einhorn: Ueber die Reduction der Benzylamincarbonsäuren.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 6. Mai.)

Seitdem man auf die nahen Beziehungen aufmerksam geworden ist, welche zwischen gewissen hydrirten Benzylaminen und Benzylamincarbonsäuren und dem Tropidin, respective Anhydroegeonin offenbar zu bestehen scheinen, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, direct aus dem Benzylamin und seinen Derivaten Reductionsproducte darzustellen. Alle von den verschiedensten Seiten hier und in anderen Laboratorien aufgewandte Mühe zur Erreichung dieses Ziels war bisher vergebens. P. Friedlaender und M. Moszcyc<sup>1)</sup>), welche sich speciell mit der Reduction der *p*-Dimethylbenzylamincarbonsäure beschäftigt haben, zeigten, dass diese Verbindung mit Natriumamalgam in wässriger und saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylamin und *p*-Toluylsäure gespalten wird, und ich kann hinzufügen, dass alle von mir bisher geprüften Benzylamincarbonsäuren sich analog verhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1140.