

387. J. Wieland: Ueber elektrolytische Bestimmungen.

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Beim Auftauchen einer neuen analytischen Methode liegt die Gefahr nahe, dass bei der Freude am Neuen neben wirklichen Verbesserungen auch Bestimmungen in das Bereich der Methode gezogen werden, die weit besser nach der bisherigen Uebung ausgeführt würden. Das war bei der Maassanalyse der Fall und liegt auch bei der augenblicklich beliebten elektrolytischen Methode nahe. Ich habe es mir daher zur Aufgabe gestellt, die zahlreich vorgeschlagenen elektrolytischen Bestimmungen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und erlaube mir der Gesellschaft meine bisherigen Erfahrungen in Kürze mitzutheilen.

Eisen lässt sich nach Classen¹⁾ in oxalsaurer Lösung ganz gut bestimmen; es fällt sehr schön kompakt mit stahlgrauer Farbe.

Die Bestimmung des Mangan in derselben Weise²⁾ ist jedoch weniger zu empfehlen. Es entsteht nämlich auch an der negativen Elektrode ein schwarzer Beschlag, der sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löst, also jedenfalls kein reines Superoxyd ist. Auch ist das ausgeschiedene Mangansuperoxyd selbst nach sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig. Befriedigende Resultate liefert jedoch die Manganbestimmung in schwefelsaurer Lösung nach Riche³⁾. Das nach dieser Methode abgeschiedene Mangansuperoxyd ist blättrig und daher leicht auszuwaschen. Eine salpetersaure Lösung ist jedoch nicht zu empfehlen, da sich in diesem Falle immer etwas Mangansuperoxyd beim Filtriren löst.

Eine Trennung von Eisen und Mangan⁴⁾ gründet Classen darauf, dass bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammon oder Kali das Mangan erst dann fallen soll, wenn der grösste Theil des Eisens abgeschieden und mehr als die Hälfte des oxalsauren Ammons zersetzt sei. Es gelang mir jedoch nie, selbst bei peinlicher Einhaltung von Classen's Vorschriften und bei Anwesenheit von sehr wenig Mangan eine befriedigende Trennung zu erzielen; immer enthielt das Mangansuperoxyd, welches schon nach kurzer Zeit auszufallen begann, bedeutende Mengen von Eisen. Da Classen keine genauen Angaben über die anzuwendende Stromstärke macht, führte ich eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Stromstärken, nämlich von 3—8 Bunsen'schen Elementen (960—3170 ccm Knallgas per Stunde) aus. Auch der Zusatz von oxalsaurem Ammon

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1625.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1626.

³⁾ Compt. rend. 85, 226. — Fresenius, Zeitschr. 17, 216.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1630; XIV, 2771.

und Kali und die Manganmengen wurden in mannigfacher Weise abgeändert.

Auf dasselbe Verhalten gründet Classen auch eine Trennung von Eisen und Aluminium¹⁾. Hier tritt der entgegengesetzte Fall ein; man erhält nämlich stets einige Milligramme Eisen zu viel, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Blei als solches aus alkalischer Lösung abzuscheiden, wie Parodi und Mascazini²⁾ angeben, ist nicht zu empfehlen, da sich das metallische Blei ausserordentlich leicht oxydirt und das Trocknen daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Geringe Mengen von Blei lassen sich dagegen sehr gut aus salpetersaurer Lösung nach Riche³⁾ abscheiden. Bei grösseren Mengen (0.6 g Blei) treten jedoch leicht Verluste ein, da das Bleisuperoxyd nicht fest haftet. Es empfiehlt sich, nicht zu starke Ströme zur Fällung anzuwenden.

Cadmium scheidet sich bei Anwendung einer Thermosäule, welche 250 ccm Knallgas per Stunde = 0.4 Ampère liefert, aus oxalsaurer Lösung⁴⁾ sehr schwammig ab und oxydirt sich dann leicht beim Trocknen. Schwächt man aber den Strom durch Einschalten von Widerstand auf 0.05 Ampère ab, so scheidet sich das Cadmium, wenn in nicht zu grosser Menge (bis 0.3 g) vorhanden, in genügend kompakter Form ab. Als negative Elektrode diene bei diesem und den übrigen Versuchen eine Platinschale von circa 150 ccm Inhalt. Sehr schön fällt das Cadmium auch bei stärkeren Strömen aus cyankalischer⁵⁾ Lösung (Beilstein und Jawein) und aus schwach schwefelsaurer Lösung⁶⁾ (Luckow, Smith).

Wismuth⁷⁾ elektrolytisch zu bestimmen, bietet wegen seiner grossen Neigung sich schwammig abzuscheiden und basische Salze zu bilden, grosse Schwierigkeiten. Nur bei ganz schwachen Strömen (0.01—0.05 Ampère) gelingt es, das Wismuth aus oxalsaurer oder salpetersaurer Lösung in kompaktem Zustande zu erhalten; die Fällung ist aber dann eine sehr langsame.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

München. Laboratorium der techn. Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1630.

²⁾ Gazz. chim. ital. 8, 6, 255. — Fresenius, Zeitschr. 15, 588.

³⁾ Ann. d. chim. et d. phys. (5. sér), 13, 508. Fresenius, Zeitschr. 21, 116.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1628.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 759.

⁶⁾ Fresenius, Zeitschr. 19, 16; 21, 259; americ. chem. journ. 2, 41.

⁷⁾ Diese Berichte XIV, 1626.