

No.	Asche	Wasser	Glucose	Gallisin
1	0.27	15.77	61.47	22.49
2	0.37	14.94	63.25	21.44
3	0.29	14.11	64.90	20.70
4	0.33	16.61	63.36	19.70
5	0.25	17.60	62.52	19.63
6	0.33	17.07	66.69	15.91
7	0.25	21.10	64.21	14.44
8	0.20	20.84	68.51	10.45
9	0.18	18.92	72.60	8.30
10	0.18	18.87	73.70	7.25
11	0.19	21.59	21.40	6.82

Wiesbaden. Schmitt's Laboratorium.

### 535. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 25. October \*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der letzten Publication über diesen Gegenstand <sup>1)</sup> habe ich mich unausgesetzt mit der weiteren Ausbildung dieses Verfahrens beschäftigt und möchte, ehe ich auf die erhaltenen Resultate näher eingehe, zunächst einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken. Zur Elektrolyse werden entweder galvanische Elemente (Bunsen-, Meidinger-, auch Leclanché- oder Daniel'sche Elemente) oder auch thermoelektrische Säulen empfohlen. Die Elemente von Meidinger u. s. w., welche längere Zeit hindurch constante Ströme liefern, sind nur in einzelnen Fällen, so z. B. zur Fällung von Kupfer, Wismuth und Cadmium anwendbar, da, auch bei Vereinigung einer grösseren Anzahl derselben, die Stromstärke zu gering ist, um die quantitative Ausscheidung der meisten Metalle aus den Lösungen der oxalsauren

\*) Siehe S. 2380.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2771.

Doppelsalze zu bewirken. Diese Elemente können überhaupt entbehrt oder ersetzt werden durch das Bunsen'sche Element, wenn man zur Erzeugung schwächerer Ströme, so zur Bestimmung von Kupfer u. s. w. zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander, also gleichnamige Pole, verbindet, so dass dieselben ein grosses Element ausmachen. Diese Combination wende ich zur Bestimmung der genannten Metalle an, welche Neigung haben, sich, bei rascher Reduktion, schwammig auszuscheiden.

Was die thermoelektrischen Säulen anbelangt, so sind diese Apparate wenig zu empfehlen, da die Stromstärke für viele Bestimmungen und Trennungen nicht ausreicht, auch die Säulen bei längerem Gebrauch den Dienst versagen und dann schwer oder gar nicht zu reparieren sind. Für meine Untersuchungen habe ich schon seit längerer Zeit eine kleine Siemens'sche magnet-elektrische Maschine im Gebrauch, welche ich mit einer Vorrichtung versehen habe, um beliebig starke Ströme zu erzeugen. Auf der Achse des Induktors der Maschine ist eine Riemscheibe angebracht, welche mit einer zweiten Scheibe auf einem Vorgelege correspondirt. Das Vorgelege trägt eine Riemscheibe mit fünf Stufen von 30, 25, 20, 15 und 10 Centimeter Durchmesser und correspondirt mit einem zweiten Vorgelege, sowie Stufenriemscheiben von gleicher Konstruktion. Das Vorgelege ist mit zwei Wechselscheiben (feste und lose Scheibe zum Ausrücken) versehen und steht mit der Haupttransmission in Verbindung. Je nachdem man also die Stufenscheiben wechselt, wird auch die Tourenzahl der magnet-elektrischen Maschine verändert. Die beobachtete Geschwindigkeit der Maschine beträgt bei dieser Anordnung 700, 500, 300, 200 und 100 Umdrehungen in einer Minute. Um die Stromstärke noch mehr reguliren zu können, habe ich noch einen Stromregulator mit Widerstandsspiralen und sechs Contacten (= 0.01, 0.02, 0.06, 1.45 und 3 Ohm) eingeschaltet, so dass ich im Stande bin, die Maschine zu allen Bestimmungen und Trennungen zu verwenden. Die Wirkung dieses Rheostaten geht aus folgenden Daten hervor.

						Grösste Geschwind. d. Maschine mit 0 Ohm-Widerstand: 7.46 Ampère <sup>1)</sup> .
	»	»	»	»	3	» 2.20 »
Zweite	»	»	»	»	0	» 4.62 »
	»	»	»	»	3	» 1.30 »
Dritte	»	»	»	»	0	» 1.95 »
	»	»	»	»	3	» 0.57 »
Vierte	»	»	»	»	0	» 0.54 »
	»	»	»	»	3	» 0.09 »
Fünfte	»	»	»	»	0	» 0.28 »
	»	»	»	»	3	» 0.02 »

<sup>1)</sup> 1 Ampère = 10.436 cem Knallgas in einer Minute.

An Stelle der beiden, für negative und positive Elektrode bestimmten Messingstative wende ich jetzt ein einziges Stativ an, welches mit einem Ring für die Platinschale und mit einem, zur Aufnahme der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm versehen ist. Als negative Elektrode benutze ich nach wie vor eine dünn ausgeschlagene Platinschale, circa 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4.2 cm Tiefe und circa 225 ccm. Wasserinhalt. Die von mir früher benutzten, mit Platin ausgelegten Nickelschalen haben sich nicht bewährt. Platintiegel an Stelle der Schalen anzuwenden, ist nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausfällung weniger Milligramme irgend eines Metalls handelt, da die Entfernung der beiden Elektroden nicht genügend ist, um eine compacte Ausscheidung eines Metalles zu ermöglichen. Es ist selbstverständlich, dass die als negative Elektrode dienende Platinschale vor Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit tadellos gereinigt und entfettet werden muss, da im anderen Falle das sich ausscheidende Metall unmöglich festhaften kann. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können ebenfalls nicht zur Elektrolyse verwandt werden. Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man z. B. gehämmerte Schalen zur Ausscheidung von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultirt, nach dem Auflösen des Metalls in Säure, stets ein grauer Anflug (wahrscheinlich eine Legirung von Zink mit Platin), welcher selbst durch Schmelzen mit Kaliumhydro-sulfat schwer entfernt werden kann und weitere Ausscheidungen von Metallen in der Schale erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polirte und vor allem gut gereinigte Schalen zur Elektrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zweck zu reserviren.

#### Zur Bestimmung von Kupfer und Cadmium.

Beide Metalle lassen sich, wie ich bereits früher mittheilte <sup>1)</sup>, durch Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze quantitativ ausscheiden. Wendet man hierzu den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen, mit 8—10 ccm Knallgas pro Stunde, an, so scheiden sich die Metalle nicht compact genug aus, um mit Genauigkeit bestimmt werden zu können. Die Bestimmung gelingt indess leicht und genau, wenn man zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander verbindet, so dass dieselben wie ein grosses Element wirken. Zu diesen Bestimmungen speciell ist es vortheilhafter, die verdünnte Schwefelsäure durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1627.

eine 15procentige Chlorammoniumlösung zur Fällung der Elemente zu ersetzen, weil der Strom constanter bleibt. Zur Ausscheidung von circa 0.15 g Kupfer oder Cadmium sind 10—12 Stunden erforderlich. Bezüglich der Erkennung der Endreaktion bei der Electrolyse des Kupfersalzes bemerke ich noch, dass das Verhalten gegen Ammoniak, bei Gegenwart von Oxalsäure, nicht empfindlich genug und besser eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium anzuwenden ist.

Von den nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen führe ich folgende an:

Angewandt:	Gefunden:
Kupfer	Kupfer
0.1425 g	0.1425 g
—	0.1420
—	0.1425
—	0.1425
—	0.1425
—	0.1420
Cadmium	Cadmium
0.1235 g	0.12325 g
0.1480	0.1470
0.2385	0.2380

Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung lässt sich das Kupfer mit schwachen Strömen ebenfalls schön compact und quantitativ ausscheiden. Diese Methode hat indess den Uebelstand, dass das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms geschehen muss, wodurch eine grössere Quantität von Flüssigkeit erhalten wird, welche die Bestimmung anderer Substanzen erschwert. Die Thatsache, dass das Kupfer durch schwache Ströme quantitativ aus einer, mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung von denjenigen Metallen benutzen, welche nur durch stärkere Ströme reducirt werden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde das Kupfer stets durch zwei nebeneinander verbundene Bunsen'sche Elemente in der Kälte ausgeschieden und der Strom nach 10—12 Stunden unterbrochen.

#### Trennung des Kupfers von Eisen.

Als Ausgangssubstanz diente Eisenoxydalaun und Kupfersulfat, deren Gehalt besonders fixirt wurde. Die Lösung beider Salze wurde mit der Lösung von Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt und, wie oben angegeben, elektrolysirt. Um in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit das Eisen zu bestimmen, braucht man nur einige Gramm

Ammoniumoxalat in derselben aufzulösen und dann, unter Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen (übereinander verbunden), zu elektrolysiren.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Eisen	Kupfer
0.14225 g	0.1 g	0.1425 g
—	—	0.14225
—	—	0.1420
—	—	0.1425
—	—	0.1420
—	0.2	0.1420
—	0.3	0.14225
—	0.8	0.1420
—	0.05	0.1425
—	0.025	0.1423
—	0.01	0.1420
—	0.07	0.1420

#### Trennung des Kupfers von Nickel.

Das Verfahren ist dasselbe wie vorhin.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Nickel	Kupfer
0.14225 g	0.1 g	0.14275 g
—	—	0.1425
—	0.2	0.1430
—	—	0.1427
—	0.3	0.1425
—	—	0.1420

#### Trennung des Kupfers von Kobalt.

Dieselbe wird wie die von Eisen ausgeführt.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Kobalt	Kobalt
0.14225 g	0.1 g	0.1420 g
—	—	0.1425
—	—	0.14227
—	0.5	0.1425
—	0.01	0.1425
—	0.025	0.14225

#### Trennung des Kupfers von Chrom.

Bei Gegenwart von Chromoxyd zeichnet sich das ausgeschiedene Kupfer durch besonders lebhaften Glanz aus, eine Erscheinung, die

ich auch stets bei der Elektrolyse von Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen, bei Gegenwart von Chromoxyd, beobachtete. Als Ausgangsmaterial dienen Chromalaun und Kupfersulfat.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Chrom	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1105 g
—	—	0.1105
—	—	0.0990
—	0.3	0.11025
—	0.8	0.1100
—	0.01	0.0995

#### Trennung des Kupfers von Magnesium.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Magnesium	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1105
—	0.05	0.1100

#### Trennung des Kupfers von Thonerde.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Thonerde	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1100
—	0.05	0.11075

#### Trennung des Kupfers von Phosphorsäure.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Phosphorsäure	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1105
—	0.05	0.1100

#### Trennung des Kupfers von Mangan.

Elektrolysiert man die oxalsauren Ammoniumdoppelverbindungen der beiden Metalle in erwähnter Art, so wird nur ein geringer Theil des Mangans auf der positiven Elektrode ausgeschieden. Die Elektrolyse der Lösung erfordert einen möglichst constanten Strom, da, bei zu langsamer Reduktion, das Mangansuperoxyd sich partiell auf der negativen Elektrode ablagern kann.

Die folgenden Versuche wurden ebenfalls unter Anwendung von zwei nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen mit Salmiakfüllung ausgeführt.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Mangan	Kupfer
0.1105 g	0.1 g	0.1100 g
—	—	0.1099
—	—	0.1105
—	0.3	0.1105
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	0.8	0.1105
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	0.025	0.1105
—	0.05	0.1110
—	0.01	0.11075
—	—	0.1100

#### Trennung des Kupfers von Zink.

Die Trennung des Kupfers von Zink gelingt aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze nur dann, wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Fällung des Kupfers erforderlich ist. Dagegen gelingt die Scheidung leicht, wenn man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der beiden Metalle elektrolysiert.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Zink	Kupfer
0.1422 g	0.1 g	0.1420 g
—	—	0.1425
—	—	0.1430
—	—	0.1430

Die Scheidung des Kupfers von Antimon und Arsen gelingt nicht, wenn die Menge der letzteren einigermassen bedeutend ist. Bei der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelverbindungen von Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Wismuth scheiden sich, wie vorauszusehen ist, jedesmal beide Metalle aus. Cadmium von Kupfer durch Elektrolyse der genannten Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich, ebensowenig gelingt die Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stroms unnötig lange fort dauert. Dagegen lassen sich beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen.

## Bestimmung von Antimon.

Wie ich bereits früher berichtete <sup>1)</sup>, lässt sich das Antimon aus einer mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzten, kalten Lösung als Metall elektrolytisch ausscheiden. Das zur Anwendung kommende Schwefelammonium darf indess kein freies Ammoniak oder Polysulfide enthalten, da sonst die Fällung nicht quantitativ ist. Es lässt sich sogar die Reduktion aus dem genannten Sulfosalze gänzlich verhindern, wenn man das anzuwendende Schwefelammonium mit Schwefel sättigt. Zur Bestimmung verwendet man am besten das Ammoniumsulfhydrat, welches man in kleineren Quantitäten in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Zur Abscheidung darf kein zu starker Strom angewendet werden, da das Antimon sonst blättrig und nicht festhaftend ausgeschieden wird; eine Stromstärke, welche 2 bis 3 ccm Knallgas in einer Minute entspricht, ist für diese Bestimmungen ganz geeignet. Die Reduktion grösserer Mengen von Antimon bietet stets Schwierigkeiten, da dann das Antimon leicht pulverförmig oder blättrig ausfällt und nicht gewogen werden kann. Als höchste, quantitativ bestimmbare Menge lässt sich 0.15—0.2 g Antimonmetall annehmen.

Bei der Elektrolyse der mit Schwefelammonium versetzten Antimonlösung scheidet sich in der Regel oberhalb des Metalles, auf der Schale Schwefel ab, welcher sich durch Abspülen mit Wasser nicht entfernen lässt. Beim nachherigen Auswaschen des Metalles mit Alkohol und Reiben mit dem Finger oder eines mit Alkohol befeuchteten Tuches lässt sich indess die dünne Schwefellage leicht loslösen, ohne das festhabende Antimon abzureiben. Die Anwendung von Schwefelammonium hat aber stets etwas missliches, da bei Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit der Geruch unerträglich wird. Aus diesem Grunde habe ich weitere Versuche mit Natriummonosulfid, Kaliummonosulfid, ferner mit Kalium- und Natriumhydrosulfid angestellt, welche ergeben haben, dass aus den betreffenden Doppelsalzen mit Schwefelantimon die Abscheidung von Antimon gut gelingt. Es ist aber auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass bei Anwesenheit von Polysulfiden von Kalium oder Natrium, die Abscheidung entweder nicht quantitativ ist oder gänzlich verhindert werden kann und dass die Menge des auszuscheidenden Antimons höchstens 0.2 g betragen darf. Das anzuwendende Natrium- oder Kaliummonosulfid muss frei von Thonerde und Eisen sein <sup>2)</sup>, da sonst bei der längeren Zeitdauer der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1629.

<sup>2)</sup> Die chemische Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt hat sich in letzterer Zeit mit der Reindarstellung dieser Präparate beschäftigt.

Elektrolyse Schwefeleisen und Aluminiumhydroxyd sich auf das ausgeschiedene Antimon auflagern. Bei Anwendung der letztgenannten Schwefelalkalien findet eine Ausscheidung von Schwefel auf der Platinschale nicht statt. Es ist anzuempfehlen, die mit Schwefelalkali in genügender Menge versetzte Antimonlösung mit kaltem Wasser stark zu verdünnen, da die Reduktion rascher vor sich geht und bei Anwendung einer Stromstärke von 2—3 cem Knallgas in einer Minute, in 4—5 Stunden ca. 0.1 g Antimon ausgeschieden wird. Zur Reduktion benutze ich in der Regel zwei übereinander verbundene Bunsen'sche Elemente, welche bereits einige Tage in Thätigkeit waren oder eine Combination von einem Bunsen'schen mit einem Meidinger'schen oder Daniel'schen Element <sup>1)</sup>.

Um zu prüfen, ob alles Antimon ausgeschieden ist, neigt man die Platinschale auf dem Messinggestell ein wenig, so dass die Flüssigkeit eine reine Fläche der Platinschale berührt, und lässt in dieser Stellung den Strom etwa eine viertel Stunde lang einwirken. Bleibt die betreffende Platinfläche rein, so ist die Elektrolyse beendet.

#### Fällung aus der Lösung in Natriummonosulfid.

Angewandt:	Gefunden:
Antimon.	Antimon.
0.0840 g	0.0835 g
—	0.0835
—	0.0835
—	0.0840
—	0.0840
0.0990	0.0985
—	0.0990
—	0.0990
0.1980	0.1970
—	0.1980
0.1050	0.1040
0.1635	0.1630
0.14875	0.1480
0.2150	0.2140

<sup>1)</sup> Wenn sich die Flüssigkeit während der Elektrolyse erwärmt, so ist der Strom zu stark und die Fällung nicht quantitativ.

## Fällung aus Kaliumsulfhydrat.

Angewandt:	Gefunden:
Antimon.	Antimon.
0.0576 g	0.0574 g
0.0843	0.085
0.1818	0.1820
0.0818	0.0818
0.2480	0.2453
0.08712	0.0874
0.0941	0.0950
0.0601	0.0603
0.07125	0.0705

## Fällung aus Natriumsulfhydrat.

Angewandt:	Gefunden:
Antimon.	Antimon.
0.1013 g	0.1018 g
0.1013	0.10125
0.0721	0.0717
0.0730	0.0729

## Bestimmung von Zinn.

Zinn verhält sich bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfosalzes wie Antimon. Versetzt man eine Lösung desselben (event. nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak) mit einer genügenden Menge von Schwefelammonium, verdünnt stark mit Wasser und elektrolysiert mit Hilfe von zwei Bunsen'schen Elementen, so wird das Zinn quantitativ als Metall gefällt.

Angewandt:	Gefunden:
Zinn.	Zinn.
0.1280 g	0.1270 g
—	0.1280
—	0.1280
—	0.1275
—	0.1270
—	0.1280
—	0.1275

Schwefelnatrium oder Schwefelkalium kann nicht angewendet werden, da aus verdünnter Lösung der betreffenden Sulfosalze das Zinn nur theilweise ausgeschieden wird. Das Verhalten von Zinnsulfid in concentrirtem Schwefelnatrium scheint zu einer quantitativen Trennung von Antimon verwerthbar zu sein und bin ich mit hierauf bezüglichen Versuchen noch beschäftigt.

## Bestimmung von Platin (Kalium, Ammoniak).

Die Verbindungen des Platins werden durch den galvanischen Strom ausserordentlich leicht, unter Abscheidung von Metall auf der negativen Elektrode, zersetzt. Wendet man zur Elektrolyse einen Strom von zwei übereinander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduktion so rasch vor sich, dass das Platin sich als Mohr ausscheidet und in dieser Form nicht genau bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes scheidet das Metall sich indess so kompakt aus, dass es von gehämmertem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt in gedachter Art leicht, nach und nach, grössere Quantitäten von Platin auf die als negative Elektrode dienende Platinschale aufzulagern, ohne das Aussehen derselben zu verändern. Zur Bestimmung von Platin in seinen Salzen kann man die Lösung entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuern oder auch mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzen und, unter gelindem Erwärmen, elektrolysiren.

Hr. W. Halberstadt hat eine Reihe hierauf bezüglicher Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten.

Bestimmung von Platin in mit Salzsäure angesäuerter.  
Lösung.

Angewandt:	Gefunden:
Platin	Platin
0.088 g	0.088 g
0.1320	0.1320
0.1470	0.1467
0.1490	0.1490
0.1765	0.1760
0.3050	0.3047

## Fällung aus der Lösung von Kalium- oder Ammoniumoxalat

Angewandt:	Gefunden
Platin	Platin
0.1980 g	0.1980 g
0.2974	0.2972
0.6265	0.6262

## Bestimmung von Platin in reinem Ammoniumplatinchlorid.

Angewandt:	Gefunden:
Ammoniumplatinchlorid	Platin
0.9474 g	0.4161 g = 43.920 pCt.
1.1069	0.4865 = 43.951 »
1.5101	0.6634 = 43.930 »
3.5644	1.5660 = 43.934 »
9.8425	4.3253 = 43.945 »

## Bestimmung von Platin in reinem Kaliumplatinchlorid.

Angewandt:	Gefunden:
Kaliumplatinchlorid	Platin
1.0933 g	0.4387 g = 40.126 pCt.
1.3560	0.5438 = 40.103 »
1.7345	0.6956 = 40.104 »
2.0054	0.8038 = 40.081 »
2.0666	0.8291 = 40.117 »
8.2558	3.3110 = 40.105 »
1.2759	0.5118 = 40.112 »
2.7249	1.0929 = 40.108 »

## Bestimmung von Platin in reinem Kaliumplatinbromid.

Angewandt:	Gefunden:
Kaliumplatinbromid	Platin
2.2110 g	0.5726 g = 25.898 pCt.
3.1642	0.8188 = 25.877 »
5.3752	1.3914 = 25.885 »
1.3148	0.3403 = 25.882 »
1.5543	0.4025 = 25.895 »
2.8691	0.7428 = 25.889 »

## Bestimmung von Platin in reinem Ammoniumplatinbromid.

Angewandt:	Gefunden:
Ammoniumplatinbromid	Platin
1.6744 g	0.4591 g = 27.418 pCt.
1.6052	0.4397 = 27.392 »
1.5586	0.4272 = 27.409 »
1.6052	0.4397 = 27.392 »

## Bestimmung von Platin in reinem Platintetrabromid.

Das Salz wird in der Lösung von Bromwasserstoffsäure der Elektrolyse mit einem Bunsen'schen Element unterworfen.

Angewandt:	Gefunden:
Platintetrabromid	Platin
1.2588 g	0.4763 g = 37.837 pCt.
1.4937	0.5649 = 37.819 »

Hr. Halberstadt hat auch über die Zeitdauer der Abscheidung des Platins mit Hilfe von einem Bunsen'schen Element Versuche angestellt und folgende Ergebnisse erhalten.

Eine Platinchloridlösung 0.6 g Platin enthaltend, wurde zu 200 ccm mit Wasser verdünnt und elektrolysiert. Nach 5 Stunden waren 0.4581 g Platin ausgeschieden. Mit Ammoniumoxalat versetzt, schied sich nach 2 Stunden aus: 0.0996 g Platin. Vier Meidinger'sche Elemente füllten aus schwach salzsaurer Lösung 0.737 g Platin in 24 Stunden. 0.5 g Ammoniumplatinchlorid in 100 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniumoxalat versetzt, lieferten 0.208 g Platin nach 5 stündiger Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes. 0.6042 g Kaliumplatinchlorid in 150 ccm Wasser gelöst, mit 30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:6) angesäuert, gaben nach 4 Stunden 0.2017 g Platin. 0.5015 g desselben Salzes lieferten nach 2 Stunden 0.0956 g Platin. 0.4545 g in 100 ccm Wasser gelöst, ohne Zusatz von Schwefelsäure elektrolysiert, gaben in 3 Stunden 0.0688 g Platin. 0.340 g Kaliumplatinchlorid in gleicher Weise behandelt, 0.0378 g Platin in 4 Stunden.

Es ist bereits wiederholt auf die Ungenauigkeit der Bestimmung des Kaliums in Form von Kaliumplatinchlorid hingewiesen worden und dürfte es demnach vorzuziehen sein, zu genauen Kalium-, Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen das Platin durch Elektrolyse der Doppelsalze zu bestimmen, besonders, da die Ausscheidung des Platins noch weniger Zeit in Anspruch nimmt, als das Trocknen der Platinverbindungen.

#### Trennung des Eisens von Kobalt.

Zur Bestimmung beider Metalle elektrolysiert man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hilfe von zwei übereinander verbundenen Bunsen'schen Elementen, ermittelt sowohl die Summe von Eisen mit Kobalt als auch das Eisen titrimetrisch. Zur Ausführung versetzt man die Lösung mit einigen Cubikcentimetern Kaliumoxalat (1:3), fügt, je nach der Menge der angewandten Substanz, 2—4 g Ammoniumoxalat hinzu, erwärmt und elektrolysiert. Die Elektrolyse ist, je nach der Menge, in 3—5 Stunden beendet. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure (man übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt) und bestimmt das Eisen mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe des Kobaltsulfats zu compensiren, fügt man vorher die nöthige Menge von Nickelsulfat hinzu. Den Rückstand von Kobalt und Eisen kann man auch in Chlorwasserstoffsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoff-superoxyd oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen, mit Zinnchlorür titiren.

Angewandt:		Gefunden:	
Kobalt	Eisen	Kobalt + Eisen	Eisen
0.1087 g	0.0989 g	0.2075 g	0.0989 g
—	—	0.2080	0.0992
—	—	0.2075	0.0989
—	—	0.2080	0.0989
—	—	0.2072	0.0989
—	—	0.2085	0.0992
—	—	0.2070	0.0989
—	—	0.2070	0.0989

Angewandt:		Gefunden:	
Kobalt	Eisen	Kobalt + Eisen	Eisen
0.1068 g	0.1481 g	0.2550 g	0.1482 g
—	—	0.2554	0.1482
—	—	0.2560	0.1485
—	—	0.2555	0.1482
—	—	0.2545	0.1478
—	—	0.2540	0.1482

#### Trennung des Eisens von Nickel.

Die Methode ist genau wie die vorige. Eisen und Nickel scheiden sich in Form einer schönen, weissen Legirung aus, welche von Platin kaum zu unterscheiden ist. Die Legirung ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren und wird von verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam angegriffen. Um das Eisen in derselben zu bestimmen, muss man den Rückstand in der Wärme mit concentrirter Salzsäure behandeln und, falls das Eisen mit Permanganat titirt wird, die Lösung mit nascirendem Wasserstoff reduciren. Einfacher ist, die Lösung mit Wasserstoffsperoxyd zu oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses, das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür zu bestimmen.

Angewandt:		Gefunden:	
Nickel	Eisen	Nickel + Eisen	Eisen
0.1059 g	0.0989 g	0.2045 g	0.0989 g
—	—	0.2050	0.0989
—	—	0.2045	0.0989
—	—	0.2053	0.0989
0.1042	0.1482	0.2524	0.1482
—	—	0.2525	0.1482
—	—	0.2525	0.1482
—	—	0.2522	0.1482
0.1034	0.1978	0.3012	0.1978
—	—	0.3013	0.1978
—	—	0.3012	0.1978
—	—	0.3012	0.1978

## Trennung des Eisens von Zink.

Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Elektrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Elektrode ab. Die Elektrolyse geht ganz glatt von statten und lässt sich die Summe beider Metalle leicht ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt. Bei höherem Zinkgehalt ist die Bestimmung beider Metalle unmöglich, da sich, bei voranschreitender Elektrolyse, das Zink, vielleicht in Folge Polarisirung, unter lebhafter Gasentwicklung wieder löst und dann gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht.

Angewandt:		Gefunden:		Bemerkungen
Mischung von Eisen und Zink enthaltend:		Eisen (titrirt)	Zink (berechnet)	
Eisen	Zink	Eisen (titrirt)	Zink (berechnet)	Bemerkungen
92.26 pCt.	7.74 pCt.	92.20 pCt.	7.80 pCt.	—
—	—	92.21	7.79	—
—	—	92.26	7.74	—
—	—	92.25	7.75	—
85.6	14.4	85.6	14.4	—
—	—	85.59	14.41	—
—	—	85.6	14.4	—
—	—	85.6	14.4	—
80	20	80	20	—
—	—	80.1	19.9	—
—	—	79.9	20.1	—
—	—	80	20	—
—	—	80	20	—
74.9	25.1	72.2	27.8	Gegen Ende der Elektrolyse Zersetzung
—	—	72.6	27.4	desgleichen
—	—	77.5	22.5	desgleichen
—	—	76.4	23.6	desgleichen

Die Bestimmung von Eisen und Zink ist demnach nur beschränkter Anwendbarkeit fähig.

## Trennung des Eisens von Uran.

Die Trennung beider beruht auf demselben Princip, wie die des Eisens von Aluminium<sup>1)</sup>. Zur Ausführung bedarf man eines grossen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1632.

Ueberschusses von Ammoniumoxalat, um das Uran als Doppelsalz in Lösung zu halten, bis alles Eisen ausgeschieden ist. Die Reduktion von Eisen gelingt mit Hilfe von 2 Bunsen'schen Elementen in verhältnissmässig kurzer Zeit. Bei Anwendung stärkerer Ströme kann es, besonders wenn es an Ammoniumoxalat fehlt, eintreten, dass das Uran, infolge starker Erhitzung der Flüssigkeit und hierdurch bedingter Zersetzung des sich bildenden Ammoniumhydrocarbonats, als Hydroxyd ausfällt. Die Uranlösung wird, nach Bestimmung des Eisens, durch weiteres Elektrolysiren mit stärkeren Strömen von Oxalsäure befreit und schliesslich das Ammoniumcarbonat durch Erhitzen verjagt. Um den ausgeschiedenen fein vertheilten Uranniederschlag für die Filtration geeignet zu machen, versetzt man mit Salpetersäure, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und fällt auf Zusatz von Ammoniak.

Angewandt:		Gefunden:	
Eisen	Uran	Eisen	Uran
0.2155 g	0.0532 g	0.2147 g	0.053 g
—	—	0.2155	0.053
—	—	0.2153	0.053
—	—	0.2155	0.053
—	—	0.2160	0.0533
0.2850	0.0795	0.2848	—
—	—	0.2849	—
—	—	0.2848	—
—	—	0.2850	—
—	—	0.2845	—

#### Trennung des Zinks von Chrom.

Zink lässt sich neben Chromoxyd leicht quantitativ bestimmen, es bedarf hierzu nur eines kleinen Ueberschusses von Ammoniumoxalat, als zur Bildung der Doppelsalze erforderlich ist und die Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen mit einer Stromstärke von etwa 10 ccm Knallgas in einer Minute. In der Regel ist das Zink schon quantitativ gefällt, ehe das Chromoxyd durch den Strom in Chromsäure übergeführt wird. Um das Chrom zu bestimmen, ist man, wie bei der Bestimmung von Uran, genöthigt, durch fortgesetztes Elektrolysiren, die Oxalsäure zu oxydiren (s. oben); hierbei wird gleichzeitig das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Nach vollständiger Zersetzung der Oxalsäure wird die Flüssigkeit gekocht, dann mit Salzsäure, auf Zusatz von Alkohol reducirt und das Chromoxyd wie gewöhnlich gefällt.

Angewandt:		Gefunden:	
Zink	Chrom	Zink	Chrom
0.1585 g	0.043 g	0.1587 g	—
—	—	0.1585	—
—	—	0.1590	—
—	—	0.1585	—
—	0.0645	0.1590	—
—	—	0.1590	—
—	—	0.1587	—
—	0.1290	0.1588	0.1279 g
—	—	0.1590	0.1290
—	—	0.1585	0.1300
—	—	0.1590	0.1310
—	—	0.1590	0.1280

#### Trennung des Zinks von Uran.

Die Trennung beider gelingt bei einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat durch 2 Bunsen'sche Elemente. Durch Verbindung der Stative, der Anode mit der Kathode, gelingt es, unter Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen, aus vier Schalen das Zink quantitativ auszuschcheiden. Zur Bestimmung des Urans in der von Zink befreiten Flüssigkeit verfährt man wie oben angegeben.

Angewandt:		Gefunden:	
Zink	Uran	Zink	Uran
0.1055 g	0.053 g	0.1045 g	0.053 g
—	—	0.1057	0.053
—	—	0.1050	0.0534
—	—	0.1055	0.053
—	—	0.1056	—

#### Trennung des Chromoxyd von Uran.

Dieselbe beruht auf der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze beider und Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch den Strom. Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als Ammoniumchromat gelöst bleibt. Um die quantitative Trennung zu ermöglichen, muss die Elektrolyse bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure fortgeführt werden. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird, zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, gekocht, mit wenig Ammoniak versetzt und etwa 6 Stunden stehen gelassen. In der von Uran befreiten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Angewandt:		Gefunden:
Uran	Chrom	Uran
0.053 g	0.104 g	0.054 g
—	—	0.538

## Trennung des Kobalts von Chrom.

Die Trennung beider basirt auf derselben Grundlage wie die des Zinks von Chrom. Aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze scheidet man das Kobalt als Metall ab und verfährt zur Bestimmung des Chroms wie früher angegeben. Da das Kobalt vor Beginn der Oxydation des Chromoxyds quantitativ ausgeschieden, so ist es, da bei Fortsetzung der Elektrolyse eine grössere Menge von Ammoniumhydrocarbonat entsteht und dasselbe auf das ausgeschiedene Kobalt lösend einwirkt, rathsam, den Strom, nach der Fällung des Kobalts, zu unterbrechen.

Angewandt:		Gefunden.
Kobalt:	Chrom	Kobalt
0.1070 g	0.129 g	0.1069 g
—	—	0.1070
—	—	0.1068
—	—	0.1072
0.160	0.129	0.1600
—	—	0.1598
—	—	0.1600
—	—	0.1594

## Trennung des Kobalts von Chrom und Mangan.

Die Ausführung derselben geschieht analog wie die des Kobalts von Chrom. Nach erfolgter Abscheidung und Bestimmung des Kobalts wird die Flüssigkeit zur Zerstörung der Oxalsäure und Oxydation des Chromoxyds elektrolysiert und alsdann einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Zur vollständigen Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, macht mit Kalilauge alkalisch und bestimmt das Mangan als Oxydoxydul. Die vom Manganniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, wie bei der Trennung des Zinks von Chrom angegeben wurde, behandelt.

Angewandt:			Gefunden:		
Kobalt	Chrom	Mangan	Kobalt	Chrom	Mangan
0.1070 g	0.1243 g	0.0546 g	0.1070 g	0.1248 g	0.0550 g
—	—	—	0.1070	0.1244	0.0547
—	—	—	0.1067	0.1249	0.0550
—	—	—	0.1067	0.1250	0.0552
0.1600	0.0846	0.1243	0.1600	0.0844	0.1247
—	—	—	0.1620	0.0850	0.1244
—	—	—	0.1595	0.0847	0.1245
—	—	—	0.1598	0.0846	0.1247

Die vorstehenden Mittheilungen kann ich nicht abschliessen, ohne den HH. J. Bongartz und Wirth, welche mich bei der Ausführung der Versuche vielfach unterstützten, meinen besten Dank ausgedrückt zu haben.

Aachen, den 9. October 1884.

### 536. F. O. Blümlein: Ueber gebromte Phtalsäuren.

(Eingegangen am 25. Oct.\*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure sind schon mehrfach untersucht und verschiedene derselben dargestellt worden.

Faust<sup>1)</sup> hat beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200<sup>o</sup> eine Monobromphtalsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 138—140<sup>o</sup>, ihr Anhydrid bei 60—65<sup>o</sup>.

In seiner interessanten Abhandlung »Ueber die Derivate des Naphthalins« beschreibt Guareschi<sup>2)</sup> die Darstellung einer Monobromphtalsäure aus Monobromnitronaphtalin und einer Dibromphtalsäure aus  $\alpha$ -Dibromnaphthalin. Letztere Säure hat den Schmelzpunkt 135<sup>o</sup>, ihr Anhydrid 207—208<sup>o</sup>. Die Monobromphtalsäure schmilzt bei 174<sup>o</sup> bis 176<sup>o</sup> und ist, wie Guareschi annimmt, mit der von Smith<sup>3)</sup> aus Tetrabrom- $\beta$ -Naphтол erhaltenen Monobromphtalsäure identisch.

In hiesigen Laboratorium erhielt R. Flessa<sup>4)</sup> durch Bromirung des  $\beta$ -Naphтол, nach der Gustavson'schen Methode, ein Pentabrom- $\beta$ -Naphтол, welches bei der Oxydation eine bei 191<sup>o</sup> schmelzende Tribromphtalsäure lieferte.

Die gebromten Phtalsäuren verdienen unsere Beachtung, weil sie u. A. die Darstellung gebromter Fluoresceine ermöglichen und war namentlich von Interesse, die Perbromphtalsäure zu erhalten, welche mit Resorcin beim Zusammenschmelzen ein dem Eosin isomeres, gebromtes Fluorescein liefern musste.

Hr. Professor V. Merz hat mich veranlasst, die Darstellung der Perbromphtalsäure auf folgenden zwei Wegen zu versuchen:

\*) cfr. S. 2380.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 62.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 262.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 680.

<sup>4)</sup> Inaug.-Diss., Zürich 1884.