

Niederschlage¹⁾ ab, so schiessen nach einiger Zeit Krystalle des tetrathionsauren Natriums an.

Zur Analyse des Salzes verfährt man wie beim Hyposulfit.

Angewendet	Gefunden
0.5911 g	0.5186 g = 87.73 pCt.
0.7048 g	0.6216 g = 86.87 »
0.6071 g	0.5313 g = 87.51 »
0.6980 g	0,6993 g = 87.74 »

Da ich über den Gehalt an Krystallwasser dieses Salzes keine Angaben fand, so wurde das Wasser durch Erhitzen mit Bleichromat und Kupferoxyd im Platinschiffchen in einem Verbrennungsrohre, unter Ueberleiten von trockener Luft und Aufnahme des Wassers in Chlorcalcium, besonders bestimmt. Drei Versuche ergaben 12.31, 12.25 und 12.23 pCt. Wasser. Die Formel $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 11.75 pCt. Das Salz enthielt demnach noch etwas hygroskopisches Wasser, in Folge dessen auch die obigen Resultate um eine entsprechende Menge zu niedrig ausfielen.

Aachen, den 11. Februar 1886.

72. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(Sechste Mittheilung.)

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Gelegentlich einer früheren Mittheilung²⁾ ist bemerkt worden, dass die Abscheidung des Arsens durch den electrischen Strom weder aus wässriger noch aus chlorwasserstoffsaurer oder mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung vollständig gelingt. Andererseits war es bisher nicht möglich, aus einer Antimon und Arsen enthaltenden Lösung das Antimon arsenfrei elektrolytisch zu fällen³⁾. Neuerdings hat sich gezeigt, dass die Trennung leicht bewerkstelligt werden kann, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Arsen in Form von Arsensäure oder einer dieser Oxydationsstufe entsprechenden Verbindung in Lösung sich befindet.

¹⁾ Die Menge desselben ist nur gering, weshalb von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen wurde.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1630.

³⁾ *ibid.* XVIII, 1110.

Man dampft zur Trennung des Antimons von Arsen das Gemenge beider Metalle oder der vorliegenden Verbindungen derselben mit Königswasser vollständig ein, löst den Rückstand in 2—3 ccm Wasser, fügt soviel einer concentrirten Lösung reiner Natronlauge hinzu, dass etwa 1 g NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist, giebt ca. 60 ccm der früher ¹⁾ beschriebenen Schwefelnatriumlösung hinzu und verfährt im Uebrigen genau, wie zur Trennung des Antimons von Zinn angegeben worden ist.

In der vom ausgeschiedenen Antimon abgegossenen Flüssigkeit kann das Arsen wie gewöhnlich bestimmt werden.

Die Resultate einiger Bestimmungen sind folgende:

Angewendet:				Gefunden:		
Sb ₂ S ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃ pCt.	As ₂ O ₃ pCt.	Sb	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃ pCt.
0.2079	0.1002	67.48	32.52	0.1488	0.2081	67.56
0.2099	0.2035	50.77	49.23	0.1506	0.2107	50.97
0.2011	0.2037	49.68	50.32	0.1436	0.2009	49.62
0.1939	0.2141	47.52	52.48	0.1393	0.1944	47.65
0.2088	0.2860	42.20	57.80	0.1489	0.2083	42.09
0.2054	0.4325	32.20	67.80	0.1470	0.2056	32.23

In gleicher Weise gelingt die Trennung des Antimons von Arsen und Zinn, wenn obige Bedingungen eingehalten werden. Dieselbe empfiehlt sich dann, wenn es nur auf die Bestimmung des Antimons ankommt. Sollen auch Arsen und Zinn bestimmt werden, so ist die vorherige Abscheidung des Arsens nöthig, die mittelst der früher ¹⁾ empfohlenen, von uns vereinfachten Fischer-Hufschmidt'schen Methode bewerkstelligt werden kann.

Angewendet:						Gefunden:		
Sb ₂ S ₃	Sn O ₂	As ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃ pCt.	Sn O ₂ pCt.	As ₂ O ₃ pCt.	Sb	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃ pCt.
0.2032	0.1455	0.1171	43.62	31.24	25.14	0.1455	0.2035	43.70
0.1773	—	0.2195	32.69	26.83	40.48	0.1265	0.1783	32.89
0.2097	—	0.2972	32.13	22.29	45.58	0.1502	0.2101	32.19
0.1642	—	0.2630	28.67	25.41	45.92	0.1172	0.1639	28.61
0.2005	—	0.3085	30.63	22.23	47.14	0.1439	0.2013	30.75
0.1777	—	0.3115	28.00	22.91	49.08	0.1275	0.1783	28.10

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1110.

Zur Vervollständigung des früher über die Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege Berichteten theilen wir noch folgende Versuche mit.

Quecksilber lässt sich aus schwach salpetersaurer Lösung mittelst eines Stromes, der am Voltameter 0.5—1 ccm Knallgas liefert, quantitativ abscheiden, wenn man die Einwirkung des letzteren 12—16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur dauern lässt. Aus derselben Lösung gelingt die Trennung des Quecksilbers von den alkalischen Erden, von Chrom und Aluminium, von Nickel, Cobalt, von Eisen, Mangan, Uran, sowie von Cadmium. Man fügt zu der etwa 200 ccm betragenden, wässrigen Lösung der Metallsalze 2 ccm concentrirte Salpetersäure und bewirkt die Ausscheidung des Quecksilbers in erwähnter Weise. Hierauf wäscht man ohne Unterbrechung des Stromes mit kaltem Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, behandelt das ausgeschiedene Metall mehrere Male mit absolutem Alkohol und trocknet kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure.

Von Wismuth konnte das Quecksilber auf diese Weise nicht getrennt werden. Beide Metalle scheiden sich gleichzeitig aus der sauren Lösung ab.

Quecksilber von den alkalischen Erden und von
Magnesium:

Angewendet:					Gefunden:
BaO	SrO	CaO	MgO	Hg	Hg
0.2340	0.2110	0.1680	0.1660	0.3380	0.3371
—	—	—	—	—	0.3365
0.3510	0.3160	0.2520	0.2500	—	0.3375
—	—	—	—	—	0.3370

Quecksilber von Chrom und Aluminium:

Angewendet:			Gefunden:
Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Hg	Hg
0.1530	0.1070	0.2535	0.2527
—	—	—	0.2530
0.3060	0.2140	—	0.2525
—	—	—	0.2528

Quecksilber von Nickel und Cobalt:

Angewendet:			Gefunden:
NiO	CoO	Hg	Hg
0.1900	0.2000	0.2535	0.2540
—	—	—	0.2532

Quecksilber von Eisen, Mangan und Uran:

Angewendet:				Gefunden:
Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	UO ₂	Hg	Hg
0.3060	0.1650	0.2950	0.2335	0.2536
—	—	—	—	0.2530
—	—	—	—	0.2529
—	—	—	—	0.2526
0.1530	0.0830	0.1475	—	0.2528
—	—	—	—	0.2538

Quecksilber von Cadmium:

Angewendet:		Gefunden:
CdO	Hg	Hg
0.3000	0.2240	0.2234
—	—	0.2236
—	—	0.2235
—	—	0.2238

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Wismuths hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. v. Reis in einer früheren Mittheilung¹⁾ berichtet. Es wurde dabei hervorgehoben, dass die Ausscheidung des Wismuths aus der mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten sapetersauren Lösung wohl quantitativ gelingt, dass das ausgeschiedene Metall jedoch nicht immer compact genug ist, um es ohne Verlust auswaschen zu können. Es wurde damals für diesen Fall vorgeschlagen, die abgelösten Metalltheilchen auf gewogenem Filter zu sammeln.

Behufs Beseitigung dieses Uebelstandes hat Hr. S. Eliasberg, Assistent am hiesigen chemischen Laboratorium, die Versuche wieder aufgenommen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Man versetzt das in tarirter Platinschale abgewogene Wismuthsalz mit ca. 10 ccm Kaliumoxalatlösung (1:3), erwärmt und setzt nach und nach festes Ammoniumoxalat hinzu bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann verdünnt man auf ca. 150 ccm, erhitzt auf 70—80° und lässt unter Beibehaltung dieser Temperatur den elektrischen Strom einwirken. Der letztere muss so schwach sein, dass er am Knallgasvoltmeter kaum eine Gasentwicklung verursacht. Als sehr geeignet erwiesen sich zwei Meidinger'sche Elemente, in deren Stromkreis ein Widerstand von ungefähr 60 Ohm eingeschaltet war. Ist die Hauptmenge des Metalls ausgeschieden, so giebt man (nach etwa 16 Stunden) reine Oxalsäure bis zur sauren Reaction hinzu und setzt die Elektrolyse fort. Nach 24 Stunden prüft man einige Tropfen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff auf Wismuth. Hat man die Ab-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1626.

wesenheit des letzteren constatirt, so unterbricht man den Strom und wäscht mit Wasser aus. Das ausgeschiedene Metall ist schön krystallinisch und haftet so fest, dass ein Verlust beim Auswaschen nicht zu befürchten ist. Wohl aber hat sich gezeigt, dass die Resultate in Folge partieller Oxydation des Wismuths oft zu hoch ausfallen. Es ist daher sehr empfehlenswerth, in jedem Falle das ausgewaschene Metall in wenig concentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, und das gebildete Wismuthnitrat durch Glühen in Oxyd überzuführen, eine Operation, welche kaum eine halbe Stunde in Anspruch nimmt und zu recht guten Resultaten führt.

Die im folgenden angeführten Trennungen des Wismuths von Zink, Nickel, Cobalt und Uran sind genau unter denselben Bedingungen ausgeführt worden.

Die Trennung des Wismuths von Eisen ist bisher nicht gelungen, da sich bei Gegenwart des letzteren nur ein kleiner Theil des Wismuths ausscheidet.

Bestimmung des Wismuths:

Angewendet:	Gefunden:
Bi_2O_3	Bi_2O_3
0.1910	0.1918
0.1228	0.1237
0.2039	0.2050

Wismuth von Zink:

Angewendet:		Gefunden:
Bi_2O_3	ZnO	Bi_2O_3
0.1729	0.1114	0.1722
0.2050	0.0972	0.2039

Wismuth von Nickel:

Angewendet:		Gefunden:
Bi_2O_3	NiO	Bi_2O_3
0.1910	0.1775	0.1906
0.1782	0.0865	0.1788

Wismuth von Cobalt und Uran:

Angewendet:			Gefunden:
Bi_2O_3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{UO}$	CoO	Bi_2O_3
0.2038	0.2070	0.0821	0.2040
0.2983	0.2085	0.0172	0.2985

Aachen, den 11. Februar 1886.