

Die erhaltene Wasserstoffmenge wird nach der allgemein bekannten Formel auf 0° und 760 mm Druck reducirt und daraus die dem Gase äquivalente Menge Thallium gefunden.

Die mit dem Hydrometer erhaltenen Resultate sind sehr genau. Allerdings ist das Atomgewicht des Thalliums so gross, dass geringe Fehler beim Ablesen der Quantität Wasserstoff das Resultat deutlich wahrnehmbar beeinflussen, aber niemals ist der Fehler bei exactem Arbeiten grösser als 0.2 pCt.

Diese Methode lässt sich bei den Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Chloriden zur Bestimmung des Metalls allein und auch zur Bestimmung der mit ihm vergesellschaftet vorkommenden anderen Elemente verwerthen. Von den vielen von mir nach dieser Methode gemachten Analysen führe ich nur die folgenden Resultate beim Thallo-sulfat ( $Tl_2SO_4$ ) an.

Analysen:

| Berechnet für $Tl_2SO_4$ |       | Gefunden |       |       |            |
|--------------------------|-------|----------|-------|-------|------------|
|                          |       | I.       | II.   | III.  | IV.        |
| Tl                       | 80.98 | 81.13    | 81.05 | 81.12 | 81.09 pCt. |

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

[Siebente Mittheilung.]

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Aachen.)

(Eingegangen am 24. Januar.)

### I.

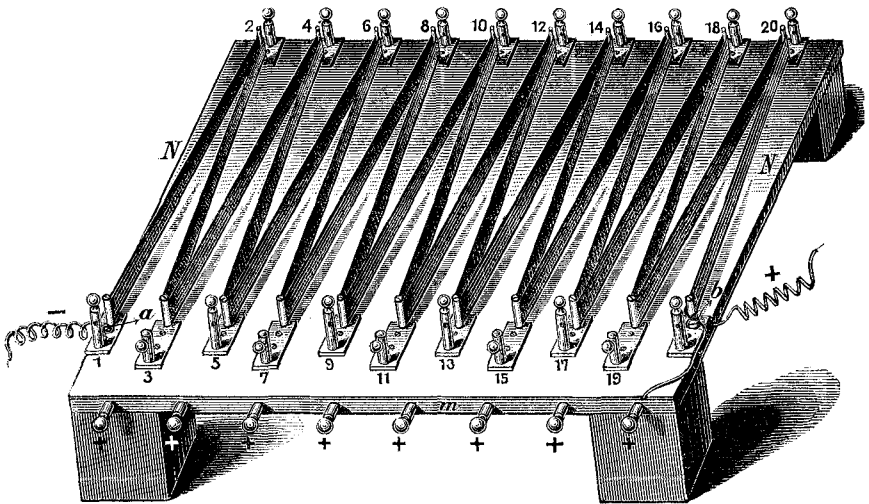
#### Apparat zur Reduction von Stromstärken.

Bei Anwendung von galvanischen Elementen zur Ausführung von Analysen ist man bekanntlich genöthigt, einen Widerstand in den Stromkreis der Batterie einzuschalten, wenn es sich darum handelt, den Strom auf ein bestimmtes Maass zu reduciren. In meinem Handbuch der chemischen Analyse durch Elektrolyse habe ich <sup>1)</sup> eine Anzahl von Rheostaten beschrieben, welche für gedachte Zwecke Verwendung finden können und sich bisher gut bewährt haben. Bei Aus-

<sup>1)</sup> S. 33 u. f.

führung mehrerer Bestimmungen gleichzeitig ist man natürlich gezwungen, mehrere Batterien zu bilden und in jeder derselben einen Rheostaten einzuschalten. Um sowohl eine Ersparniss in Beschaffung von Elementen, vor allem aber an Rheostaten zu ermöglichen, habe ich einen sehr einfachen Apparat <sup>1)</sup> construiert, welcher gestattet, mit ein und derselben Batterie eine Anzahl von Versuchen gleichzeitig auszuführen. Dieser Apparat ist dem früher beschriebenen <sup>2)</sup>, für

Fig. 1.



Maschinenstrom eingerichteten Rheostaten nachgebildet, mit dem Hauptunterschiede, dass statt des Messingsiebwiderstandes, ein solcher von feinmaschigem Neusilberdrahtnetz angewendet wurde. Die Einrichtung erhellt aus Fig. 1 ( $1/2$  nat. Grösse). Der Strom der Batterie tritt bei *a* ein, derselbe circulirt in dem Neusilberwiderstand *N* und geht bei *b* zur Batterie zurück. Zur Ausführung von Elektrolysen kann man die als negative Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1 bis 20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platinblech mit den mit + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von 8 verschiedenen Versuchen gleichzeitig. Die Brauchbarkeit desselben zu analytischen Zwecken wurde durch folgende, von

<sup>1)</sup> Der Mechaniker des Laboratoriums, G. Meyer, liefert denselben zum Preise von 15 M.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1787.

Hrn. Rob. Nörrenberg angestellte Versuche dargethan. Um zunächst die Stromstärke an den mit 1 bis 20 bezeichneten Klemmen zu bestimmen, wurden in 6 gleich grossen Platinschalen, unter Anwendung von Kupferelektroden <sup>1)</sup>, je 150 ccm 15procentige Kupfersulfatlösung in gleichen Zeiträumen, 7 Minuten, durch den Strom zer setzt. Als Stromerzeuger diente eine aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie, welche beim ersten und zweiten Versuch 56 ccm, beim dritten Versuch 68 ccm Knallgas in der Minute lieferte.

#### Versuch I.

|          |             |         |         |
|----------|-------------|---------|---------|
| Klemme 1 | 0.5064 g Cu | = 3.75  | Ampère. |
| » 2      | 0.3507 »    | = 2.617 | »       |
| » 3      | 0.2873 »    | = 2.085 | »       |
| » 4      | 0.2358 »    | = 1.711 | »       |
| » 5      | 0.1857 »    | = 1.348 | »       |
| » 6      | 0.1453 »    | = 1.054 | »       |
| » 7      | 0.1341 »    | = 0.973 | »       |
| » 8      | 0.1128 »    | = 0.818 | »       |

#### Versuch II.

|          |             |         |         |
|----------|-------------|---------|---------|
| Klemme 7 | 0.2213 g Cu | = 1.606 | Ampère. |
| » 8      | 0.1622 »    | = 1.177 | »       |
| » 9      | 0.1356 »    | = 0.984 | »       |
| » 10     | 0.1083 »    | = 0.786 | »       |
| » 11     | 0.0846 »    | = 0.614 | »       |
| » 12     | 0.0744 »    | = 0.576 | »       |
| » 13     | 0.0506 »    | = 0.367 | »       |
| » 14     | 0.0410 »    | = 0.225 | »       |

#### Versuch III.

|           |             |         |         |
|-----------|-------------|---------|---------|
| Klemme 13 | 0.1993 g Cu | = 1.446 | Ampère. |
| » 14      | 0.1304 »    | = 0.946 | »       |
| » 15      | 0.1276 »    | = 0.926 | »       |
| » 16      | 0.0855 »    | = 0.620 | »       |
| » 17      | 0.0605 »    | = 0.439 | »       |
| » 18      | 0.0385 »    | = 0.280 | »       |
| » 19      | 0.0314 »    | = 0.227 | »       |
| » 20      | 0.0136 »    | = 0.098 | »       |

Aus einer Anzahl von quantitativen Analysen, welche Hr. Nörrenberg mit dem neuen Apparat ausgeführt hat, greife ich folgende heraus.

<sup>1)</sup> 6 cm Durchmesser, 2 mm Dicke. Der Durchmesser der Platinschalen betrug 9 cm, der Abstand der Elektroden 2,5 cm.

## Versuchsreihe I.

Der Apparat wurde mit einer Batterie aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehend, welche 62 ccm Knallgas lieferten, verbunden und 8 Eisenbestimmungen zu gleicher Zeit ausgeführt. Nach 6 Stunden war der Versuch beendet.

| Angewendet       | Gefunden               |          |                  |
|------------------|------------------------|----------|------------------|
| Mohr'sches Salz: | Eisen:                 |          |                  |
| 1.2918 g         | 0.1846 g = 14.30 pCt.) | Klemme 2 | 24 ccm Knallgas. |
| 1.4360 »         | 0.2059 » = 14.33 »     |          |                  |
| 1.1926 »         | 0.1708 » = 14.32 »     | Klemme 3 | 16.8 » »         |
| 1.1964 »         | 0.1700 » = 14.30 »     |          |                  |
| 1.2945 »         | 0.1851 » = 14.30 »     | Klemme 4 | 16.6 » »         |
| 1.3218 »         | 0.1892 » = 14.31 »     |          |                  |
| 1.2931 »         | 0.1854 » = 14.34 »     | 17.2 » » | 13.2 » »         |
| 1.3255 »         | 0.1895 » = 14.30 »     |          |                  |

Nach Beendigung der Versuche lieferte die Batterie (ohne Widerstand) noch 50 ccm Knallgas.

## Versuchsreihe II.

Es wurden 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit durchgeführt. Die Stromstärke der aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie entsprach 65 ccm Knallgas.

| Angewendet           | Gefunden               |          |          |
|----------------------|------------------------|----------|----------|
| Nickelammoniumsulfat | Nickel                 |          | Knallgas |
| 1.2848 g             | 0.1963 g = 15.28 pCt.) | Klemme 2 | 21.5 ccm |
| 1.4341 »             | 0.2201 » = 15.35 »     |          |          |
| 1.2008 »             | 0.1842 » = 15.34 »     |          |          |
| Kupfervitriol        | Kupfer                 |          |          |
| 1.1531 g             | 0.2910 g = 25.23 pCt.) | Klemme 7 | 2.5 »    |
| 0.9787 »             | 0.2476 » = 25.30 »     |          |          |
| 1.0092 »             | 0.2556 » = 25.32 »     |          |          |
| 0.9938 »             | 0.2515 » = 25.30 »     | Klemme 8 | 2.0 »    |
| 1.0088 »             | 0.2550 » = 25.27 »     |          |          |

## Versuchsreihe III.

Dieselbe bestätigt die Anwendbarkeit des Apparates zur gleichzeitigen Bestimmung von Nickel, Antimon und Kupfer. Die Gesamtzahl betrug wiederum 8. Die aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie lieferte 65 ccm Knallgas in der Minute.

| Angewendet           | Gefunden    |          |  |
|----------------------|-------------|----------|--|
| Nickelammoniumsulfat | Nickel      |          |  |
| 1.3022 g             | 15.30 pCt.) | Klemme 3 | { 21.0 ccm Knallgas,<br>{ 22.0 » »<br>{ 22.0 » » |
| 1.1520 »             | 15.27 »     |          |  |
| 1.4391 »             | 15.32 »     |          |  |
| Antimontrisulfid     | Antimon     |          |  |
| 0.1609 g             | 71.44 pCt.) | Klemme 9 | { 1.0 » »<br>{ 1.0 » »<br>{ 1.0 » »              |
| 0.1691 »             | 71.47 »     |          |  |
| 0.1626 »             | 71.49 »     |          |  |
| Kupfervitriol        | Kupfer      |          |  |
| 0.2527 g             | 25.30 pCt.) | Klemme 7 | { 3.6 » »<br>{ 3.6 » »                           |
| 0.2550 »             | 25.30 »     |          |  |

Die Stromstärke der Batterie betrug nach Beendigung der beiden letzten Versuchsreihen annähernd die Hälfte.

Diese Versuche beweisen deutlich die praktischen Vorzüge der neuen Rheostaten. Will man 8 Eisenbestimmungen gleichzeitig (Reihe I), wie bisher ausführen, so gehören hierzu ebenso viele Rheostate und mindestens 16 Elemente. Zu 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen gleichzeitig sind erforderlich, 16 Bunsen'sche Elemente und 8 Rheostate bzw. 6 Elemente, 3 Rheostate und 5, aus je 3—4 Meidinger'schen Elementen gebildete Batterien, letztere zur Bestimmung des Kupfers. Aehnlich verhält es sich mit den Analysen, welche unter III aufgeführt sind.

## II.

### Voltameter.

Bei der quantitativen Bestimmung einzelner Elemente und der Trennung derselben durch Elektrolyse, kommt es, wie ich in früheren Mittheilungen bereits ausführte, auf das Einhalten bestimmter Stromstärken wesentlich an.

Zur Messung der Stromstärke eignet sich für diese Zwecke das Voltameter besser als die auf magnetische Wirkungen des Stromes basirenden Instrumente. Die bisher gebräuchliche Form des Voltameters<sup>1)</sup> zeigt sich wenig bequem, abgesehen davon, dass beim Ablesen des Gasvolums im Eudiometer der Druck ganz unberücksichtigt bleibt. Füllt man daher die Messröhre nicht vor einem jeden Versuch ganz mit Wasser an, so fallen die Angaben bei ein und derselben Stromstärke verschieden aus, je nach der Menge von Knallgas, welche das Eudiometer bereits enthält.

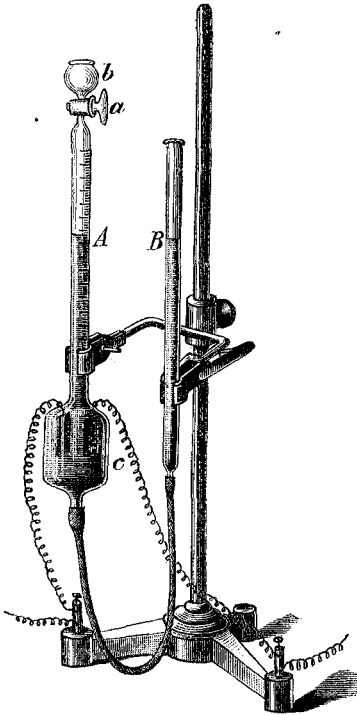
J. Walter<sup>2)</sup> hat einen Apparat für elektrolytische Analyse construirt, welcher um vieles handlicher als der bisher gebräuchliche,

<sup>1)</sup> Siehe Classen, Handbuch der Elektrolyse. 2. Aufl. S. 40.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 1885, 536.

und auch frei von dem erwähnten Fehler ist. In der von Walter vorgeschlagenen Form lässt sich der Apparat aber nicht verwenden, da die Strommessungen, welche meinen elektrolytischen Methoden zu Grunde liegen, auf Anwendung eines Voltameters mit Platinelektroden von 31 mm Länge, 13 mm Breite und 20 mm Abstand von einander beziehen. Hr. Dr. Neumann, Privatdocent an hiesiger Hochschule, hat nun den Walter'schen Apparat entsprechend modificirt.

Fig. 2.



Das in Figur 2 abgebildete Voltameter<sup>1)</sup> besteht aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilten, 40 ccm fassenden Röhre *A*. Die Theilung beginnt unter dem Hahn *a*. Unterhalb der Graduirung erweitert die Röhre sich derartig, dass sie bequem die 31 mm langen und 13 mm breiten Platinelektroden, in dem erwähnten Abstände von einander, aufzunehmen vermag. Das dadurch entstehende cylindrische Gefäss *c* verjüngt sich alsdann wieder, und steht durch einen Gummischlauch mit dem Niveauröhr *B* in Verbindung. Von den Platinelektroden führen durch die Wandung von *c* Platindrähte, deren Enden ösenförmig umgebogen sind. Es ist zweckmässig, den Apparat in dem aus der Figur ersichtlichen Stativ zu befestigen. Das Voltameter wird mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischem Gewicht 1.22 gefüllt, und durch Heben der Niveauröhre *B* und Oeffnen des Hahnes *a*, die Säure bis zur Nullmarke gedrängt. Der kleine Trichter *b* nimmt die event. über den Gashahn steigende Säure auf. Nachdem *a* geschlossen ist, verbindet man die Elektroden mit den Elementen und entwickelt Knallgas, dessen Menge man nach Unterbrechung des Stromes und Einstellen in das Niveau erfährt. Ehe man das Niveau einstellt, ist der Apparat schwach zu erschüttern und so lange zu warten, bis alle Gasblasen in der Messröhre aufgestiegen sind.

<sup>1)</sup> Zu beziehen durch Corn. Heinz, Templergraben, Aachen.

## III.

## Stativ für Elektrolyse.

Zur Aufnahme von Anode und Katode dienten ursprünglich, nach einem Vorschlage von anderer Seite, zwei besondere Gestelle. Dieses habe ich zu einem einzigen Stativ vereinigt, welches mit einem zur Aufnahme der Platinschale bestimmten Metallring, und einem zur Befestigung der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm aus Glas versehen wurde<sup>1)</sup>. Der Gebrauch dieses Stativs hat jedoch den Uebelstand, dass das Messingstativ, an welchem Ring und Glasarm befestigt sind, von den Dämpfen im Laboratorium stark angegriffen wird, was Contactunterbrechung während der Elektrolyse zur Folge haben kann. Seit längerer Zeit hat sich das in Fig. 3 abgebildete Stativ sehr gut bewährt. Ring und Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt, *n* wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt. Will man statt einer Platinschale einen Platinconus zur Abscheidung eines Metalls verwenden, so befestigt man an der Glasstange zwei Arme, wie dies aus Fig. 4 ersichtlich ist. Diese Anordnung ist besonders zweck-

Fig. 3.

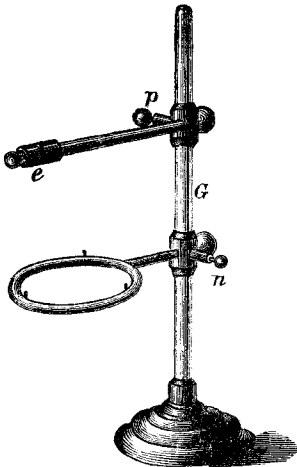
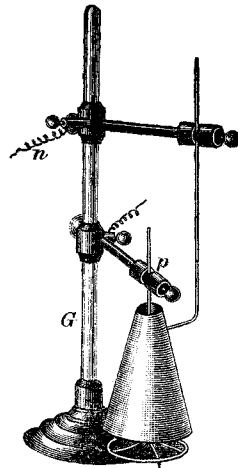


Fig. 4.



mässig, wenn es sich darum handelt, aus sauren Lösungen Metalle auszuscheiden. Anstatt mit Hülfe zweier Heber das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms zu bewirken<sup>2)</sup>, was zur Bestimmung anderer Metalle, Eindampfen grosser Flüssigkeitsmengen

<sup>1)</sup> Siehe das betr. Handbuch über Elektrolyse, 2. Aufl.

<sup>2)</sup> Classen, Handbuch der Elektrolyse, 2. Aufl. S. 47.

nach sich zieht, hebt man das Gestell mit den Elektroden rasch aus der Flüssigkeit heraus, senkt dasselbe in ein geeignetes, theilweise mit Wasser gefülltes Glas und entfernt alsdann das Wasser an der negativen Elektrode durch Aufspritzen von Alkohol.

#### IV.

##### Positive Elektrode.

Als Anode habe ich s. Z. ein mässig dickes Platinblech von 4.5 cm Durchmesser, welches an einem genügend starken Platindraht leitend befestigt ist, vorgeschlagen<sup>1)</sup>. Bei Anwendung dieser Elektrode zur Zersetzung von Eisenlösungen zeigt es sich, dass, infolge Vereinigung einer Anzahl Gasbläschen zu einer Gasblase unterhalb der Anode und Platzen derselben am Rande der Schale, eine genügende Menge von Lösung verspritzt wird, um das die Schale bedeckende Uhrglas an den nicht befeuchteten Stellen nach und nach mit einer Eisenoxydschicht zu überziehen, was geringen Verlust zur Folge hat. Dieser Uebelstand macht sich besonders geltend, wenn man in der Wärme elektrolysiert oder wenn die Elektrolyse längere Zeitdauer hat, wie beispielsweise bei der Trennung von Eisen und Mangan. Für solche Fälle ist es zweckmässig, das Platinblech mit Hilfe eines Korkbohrers zu durchlöchern, so dass die Gasbläschen direct aufwärts gelangen.

#### V.

##### Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen.

In den Laboratorien der Kupferhütten wird heute fast ausschliesslich die elektrolytische Bestimmung des Kupfers jeder anderen Methode vorgezogen. Dieselbe bietet auch nicht die geringsten Schwierigkeiten und liefert vorzüglich genaue Resultate, wenn in den zu untersuchenden Hüttenproducten kein Arsen oder nur Spuren davon enthalten sind. Bei einer mehr als 0.2 pCt. betragenden Menge von Arsen findet man nach beendeter Elektrolyse das Kupfer mehr oder weniger dunkel gefärbt, so dass die Wägung ein zu hohes Resultat ergibt. Es ist nun von anderer Seite vorgeschlagen worden, die getrocknete Elektrode zur Verflüchtigung des Arsens kurze Zeit zu glühen, das rückständige Kupferoxyd zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen. Dieses Verfahren mag bei sehr geringen Mengen von Arsen mit Erfolg anwendbar sein. Diesbezügliche Versuche, mit arsenreicheren Kiesen u. s. w., ausgeführt, zeigten zunächst, dass bei grösserem Arsengehalt die Ausscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung überhaupt nicht quantitativ ist, dass es ferner in keinem

<sup>1)</sup> Ebendasselbst S. 46.



Falle gelingt, in erwähnter Art grössere Mengen von Arsen durch Erhitzen zu verflüchtigen. Nach schwachem Glühen der Elektrode resultirt stets ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand auf derselben. Die Elektrolyse der gewonnenen Lösung liefert auch kein befriedigendes Resultat.

Bei Gegenwart von Arsen ist daher zur Bestimmung des Kupfers ein Umweg bisher unvermeidlich gewesen<sup>1)</sup>. Die Bestimmung von Kupfer in arsenhaltigen Erzen u. dergl. bietet nun keinerlei Schwierigkeiten mehr, wenn man dieselben zunächst mit Brom behandelt; hierdurch lässt sich alles Arsen als Arsenbromür verflüchtigen. Zur Prüfung der Richtigkeit hat Hr. Nörrenberg die folgenden Versuche ausgeführt. Metallisches Kupfer und metallisches Arsen, beide durch Elektrolyse erhalten, wurden in salzsaurem Brom<sup>2)</sup> gelöst, und je nach der Menge von Arsen, 3- bis 4 mal auf Zusatz von Bromlösung im Wasserbade eingedampft. Um die rückständige Bromverbindung des Kupfers zu zersetzen, wurde mit Schwefelsäure erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die nöthige Menge Salpetersäure hinzugefügt und elektrolysirt.

| Angewendet |            | Gefunden |
|------------|------------|----------|
| Kupfer     | Arsen      | Kupfer   |
| 0.3937 g   | + 0.0340 g | 0.3938 g |
| 0.3433 -   | + 0.0105 - | 0.3435 » |
| 0.1211 -   | + 0.0115 - | 0.1211 » |
| 0.3370 -   | + 0.0240 - | 0.3370 » |

Die Flüssigkeiten der Versuche 1 und 4 wurden nach beendeter Elektrolyse besonders auf Arsen geprüft und ganz frei davon gefunden.

Aus geschwefelten Erzen lässt sich das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Kubikcentimetern Brom in genügender Menge entfernen, um das Kupfer frei von Arsen abscheiden zu können. In gerösteten Erzen dagegen gelingt die Entfernung mit reinem Brom nicht, wohl durch mehrmaliges Eindampfen derselben mit einer Lösung von Brom in Salzsäure.

Arsenhaltige Abbrände wurden zunächst in der oben ange deuteten Art (Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, siehe Anmerkung 1, analysirt und folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> Die Flüssigkeit, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muss, wird mit Schwefelwasserstoff ohne Erwärmung gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt, ausgewaschen und mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Nach dem Verdünnen mit Wasser elektrolysirt man wie gewöhnlich mit einem Strom entsprechend 3—4 ccm Knallgas in der Minute.

<sup>2)</sup> Gesättigte Lösung von Brom in Salzsäure.

| Angewendet | Gefunden         |
|------------|------------------|
| 6.5918 g   | 4.35 pCt. Kupfer |
| 6.6357 »   | 4.36 » »         |
| 7.2496 »   | 4.32 » »         |

Dieselben Abbrände wurden zweimal mit salzsaurem Brom im Wasserbade eingedampft, das doppelte Gewicht an conc. Schwefelsäure hinzugefügt, zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, nach dem Erkalten 30 ccm Salpetersäure (1.2 spec. Gewicht) und Wasser hinzugefügt. Die filtrirte Lösung lieferte bei der Elektrolyse:

| Angewendet | Gefunden         |
|------------|------------------|
| 5.7375 g   | 4.33 pCt. Kupfer |
| 6.4712 »   | 4.37 » »         |
| 5.7096 »   | 4.33 » »         |
| 4.5616 »   | 4.33 » »         |

Zu Anfang der Elektrolyse scheidet sich kein Kupfer aus, erst nachdem der grösste Theil des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz durch den Strom umgesetzt ist, beginnt die Kupferauscheidung. Bei bleireichen Producten ist es zweckmässig, die schwefelsaure Lösung (wie oben erhalten) zunächst zu filtriren und dem Filtrate die nöthige Menge von Salpetersäure hinzuzufügen.

## VI.

### Trennung von Kupfer und Blei.

Dass bei Gegenwart einer genügenden Menge von Salpetersäure, aus einer Kupfer und Blei enthaltenden Lösung, ersteres als Metall an der negativen, und Blei als wasserhaltiges Superoxyd an der positiven Elektrode ausgeschieden wird, ist bekannt<sup>1)</sup>. Es fehlte indessen noch an bezüglichen Erfahrungen, ob dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle unter allen Verhältnissen angewendet werden kann, da zur Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd die Platinschale als positive Elektrode und die relativ kleine Anode zur Kupferabscheidung dienen muss. Bisläng wurde die Methode nur bei Anwesenheit geringer Kupfermengen als ausführbar bezeichnet<sup>2)</sup>. Hr. Dr. Messinger hat auf meine Veranlassung die Bedingungen festgestellt, welche einzuhalten sind, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen von Kupfer und Blei nebeneinander handelt. Als positive Elektrode diente die Platinschale von bekannter Dimension<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Classen: Handbuch der Elektrolyse, 2. Aufl., S. 67 und 91.

<sup>2)</sup> *ibid.* S. 91.

<sup>3)</sup> *ibid.* S. 45.

und als negative Elektrode ein Platinblech (s. oben IV). In der circa 120 ccm betragenden Lösung beider Metalle wurden 30 bis 40 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 hinzugefügt und elektrolysiert. Es erwies sich als zweckdienlich, die Elektrolyse mit einem Strom, entsprechend 0.1 ccm Knallgas in der Minute <sup>1)</sup> einzuleiten und denselben auf circa 3 ccm Knallgas zu verstärken, sobald sich eine ziemlich starke Schicht von Bleisuperoxyd auf der Platinschale abgeschieden hat. Nach beendeter Ausfällung fügt man zur Bedeckung des Bleisuperoxyds, etwa 10 ccm Wasser hinzu, und lässt den Strom noch etwa eine Stunde lang einwirken. Schliesslich wäscht man zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser, ohne Unterbrechung des Stroms aus, entfernt das Wasser von Schale und Platinblech durch Alkohol und trocknet das Superoxyd bei 110° bis zum constanten Gewicht. Das Bleisuperoxyd haftet sehr fest, wie ein Metallüberzug, an der Platinschale, selbst wenn die Menge desselben weit mehr als 0.2 g beträgt.

Die folgenden Versuche mögen die Anwendbarkeit des Verfahrens darthun.

| Angewendet: |                      | Gefunden:        |          | In Procenten ausgedrückt: |       |           |       |
|-------------|----------------------|------------------|----------|---------------------------|-------|-----------|-------|
| Blei-       | Kupfer-              | PbO <sub>2</sub> | Cu       | Berechnet:                |       | Gefunden: |       |
| nitrat      | sulfat <sup>2)</sup> |                  |          | Pb                        | Cu    | Pb        | Cu    |
| 0.2066 g    | 1.0352 g             | 0.1491 g         | 0.2620 g | 62.51                     | 25.39 | 62.50     | 25.30 |
| 0.2546 »    | 1.6354 »             | 0.1840 »         | 0.4138 » | —                         | —     | 62.58     | 25.50 |
| 0.2095 »    | 1.3513 »             | 0.1515 »         | 0.3425 » | —                         | —     | 62.60     | 25.35 |
| 0.2031 »    | 1.0572 »             | 0.1468 »         | 0.2675 » | —                         | —     | 62.59     | 25.30 |

| Angewendet: |                      | Gefunden:        |          | In Procenten ausgedrückt: |     |           |       |
|-------------|----------------------|------------------|----------|---------------------------|-----|-----------|-------|
| Blei-       | metall.              | PbO <sub>2</sub> | Cu       | Berechnet:                |     | Gefunden: |       |
| nitrat      | Kupfer <sup>3)</sup> |                  |          | Pb                        | Cu  | Pb        | Cu    |
| 0.2709 g    | 0.2584 g             | 0.1955 g         | 0.2583 g | 62.51                     | 100 | 62.50     | 99.96 |
| 0.1723 »    | 0.2584 »             | 0.1246 »         | 0.2584 » | —                         | —   | 62.62     | 100   |
| 0.1543 »    | 0.2584 »             | 0.1115 »         | 0.2583 » | —                         | —   | 62.58     | 99.96 |
| 0.1070 »    | 0.2584 »             | 0.0773 »         | 0.2583 » | —                         | —   | 62.51     | 99.96 |
| 0.1475 »    | 0.2584 »             | 0.1066 »         | 0.2582 » | —                         | —   | 62.59     | 99.92 |

Aachen, im December 1887.

<sup>1)</sup> Zur Ausführung dienten Meidinger'sche Elemente.

<sup>2)</sup> Das durch Umsetzung entstandene Bleisulfat wurde vor der Elektrolyse durch Erwärmen der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit in Lösung gebracht.

<sup>3)</sup> In Kupfernitrat enthalten; Gehalt durch Elektrolyse ermittelt.