

Rother Phosphor kann auch in der angegebenen Weise angewandt werden, doch ist die Ausbeute um ein Drittel kleiner und das erhaltene Product viel unreiner.

Gegen Chromsäure und Salpetersäure als Oxydationsmittel verhält sich das α -Dibromhydrin ganz verschieden. Während die Chromsäure Dibromaceton erzeugt¹⁾, erhält man mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) als Hauptproduct eine brom- und stickstoffhaltige flüssige Verbindung, die im Vacuum destillirbar ist und constant bei 78—79⁰ unter einem Drucke von 18 mm siedet. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen scharfen Geruch und ist in Wasser unlöslich. Obwohl kaum eine Säure in eigentlichem Sinne, vermag sie sehr beständige intensiv gelbgefärbte Salze von grossem Krystallisationsvermögen zu erzeugen. Ueber die Oxydationsproducte des α -Dibromhydrins und über die Ergebnisse einer begonnenen Untersuchung seines Verhaltens zu metallischem Natrium, resp. Zinkstaub werde ich später berichten.

Helsingfors. Universitätslaboratorium, im August 1888.

535. Alex. Classen und R. Schelle: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Achte Mittheilung.]

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

I.

Ueber die Anwendbarkeit der Accumulatoren, System Farbaky und Schenek.²⁾

Die Herren Professoren Farbaky und Schenek in Schemnitz hatten die Freundlichkeit, dem einen von uns zwei Accumulatoren, wie solche zur Beleuchtung der Schemnitzer kg. ungarischen Bergakademie seit beinahe zwei Jahren in Gebrauch sind, zur Verfügung

¹⁾ Vergl. auch Markownikoff: Ann. Chem. Pharm. 208, 363.

²⁾ Vergleiche auch: Ueber die electrischen Accumulatoren von Farbaky und Schenek. Dingler's polyt. Journ. 257, 357; ferner Bericht über die Accumulatoren von Farbaky und Schenek von A. von Waltenhofen. Zeitschr. für Elektrotechnik 1886.

zu stellen, um deren Anwendbarkeit zu Zwecken der quantitativen Analyse zu untersuchen. Diese Accumulatoren enthalten 6 negative und 5 positive, 6 mm dicke Electroden-Bleiplatten. Das Gesamtgewicht der Electroden beträgt 15.5 kg, das Volumen der 33 procentigen Schwefelsäure 3.5 L und das Totalgewicht eines Accumulators 35 kg. Die wirksame Fläche der Electroden ist 3132 qcm, in Folge dessen ist der innere Widerstand sehr klein und schwankt zwischen 0.0166 bis 0.017 Ohm. Die Accumulatoren können mit 20 bis 25 Ampères geladen werden und geben beim Entladen mit 25, 30, 40 und 60 Ampères = 150, 148, 140 und 125 Stunden-Ampères, ohne dass die Polspannung um mehr als 10 pCt. abnimmt. Entladet man mit schwächeren Strömen, oder ist die geringe Abnahme der Spannung, wie beispielsweise bei electrolytischen Analysen, nicht so maassgebend wie bei der Beluechtung, so kann ein Accumulator über 250 Stunden-Ampères abgeben.

Zwei solcher Accumulatoren wurden nun mit einem Strome von 20 bis 25 Ampères, welchen eine Dynamomaschine unter Einschaltung des früher von A. Classen beschriebenen Messingsiebwiderstandes¹⁾ lieferte, vollkommen geladen, bis deutliche Knallgasentwicklung eintrat. In diesem Zustande zeigte das Siemens'sche Torsionsgalvanometer für je einen Accumulator eine Spannung von 2.05 Volt.; wurden beide auf Spannung hintereinander geschaltet, so lieferten dieselben 40 bis 50 ccm Knallgas am Voltameter, in einer Minute.

Mit Hülfe dieser beiden geladenen Accumulatoren wurden nun je 4 bis 8 Analysen gleichzeitig ausgeführt, in der Art, dass die Accumulatoren Tag und Nacht unausgesetzt in Thätigkeit waren, abgesehen von der kurzen Unterbrechung, welche das Auswechseln der Platinschalen verlangte.

Nachfolgend geben wir die Resultate der Analysen, welche wir innerhalb 6 Tagen ausführten.

Erster Tag.

Spannung 2.05 Volt. (Voltameter = 48 ccm Knallgas.)
Bestimmung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung.

Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden Cu
4.0140 g	1.0170 g = 25.33 pCt.
4.1376 g	1.0480 g = 25.33 »
2.2340 g	0.5661 g = 25.34 »
2.3575 g	0.5978 g = 25.35 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1787.

Zinn aus saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz.¹⁾

Angewendet $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Gefunden Sn
1.8450 g	0.5964 g = 32.33 pCt.
2.0210 g	0.6548 g = 32.39 »

Antimon aus der Lösung in Schwefelnatrium.

Angewendet Sb_2S_3	Gefunden Sb
0.2404 g	0.1720 g = 71.50 pCt.
0.2551 g	0.1827 g = 71.61 »

Zweiter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltameter = 42 ccm Knallgas.)

2.0490 g $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}^2)$	gaben 0.3053 g Ni = 14.90 pCt.
2.0180 g » » » »	» 0.300 g » = 14.91 »
2.3400 g $\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}^2)$	» 0.3440 g Co = 14.70 »
2.1200 g » » » »	» 0.3120 g » = 14.71 »
1.8920 g $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}_2^3)$	» 0.2697 g Fe = 14.25 »
2.1240 g » » » »	» 0.3027 g » = 14.25 »
1.0 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}^4)$	» 0.2533 g Cu = 25.33 »
1.0 g » » » »	» 0.2533 g » = 25.33 »
1.0 g » » » »	» 0.2534 g » = 25.34 »
1.0 g » » » »	» 0.2537 g » = 25.37 »
1.9210 g $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}^5)$	» 0.6219 g Sn = 32.37 »
2.1320 g » » » »	» 0.6900 g » = 32.36 »

Dritter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

6 Analysen zu gleicher Zeit.

1.005 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	gaben 0.2550 g Cu = 25.37 pCt.
1.0170 g » » » »	» 0.2580 g » = 25.36 »
1.0006 g » » » »	» 0.2539 g » = 25.37 »
1.0013 g » » » »	» 0.2540 g » = 25.37 »
1.5680 g $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	» 0.5070 g » = 32.34 »
2.4520 g » » » »	» 0.7946 g » = 32.40 »

¹⁾ Siehe dieses Heft: Atomgewichtsbestimmung des Zinns von J. Bongartz und A. Classen.

²⁾ Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze nach der Methode von A. Classen.

³⁾ Wie Note 2.

⁴⁾ Aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung.

⁵⁾ Wie oben.

Vierter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

1.0g	CuSO ₄ + 5H ₂ O ¹⁾	gaben	0.2532g Cu = 25.32 pCt.
1.0g	»	»	0.2535g » = 25.35 »
1.0g	»	»	0.2532g » = 25.32 »
1.0g	»	»	0.2536g » = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2535g » = 25.35 »
1.0g	»	»	0.2538g » = 25.38 »
1.0g	»	»	0.2539g » = 25.39 »
1.0g	»	»	0.2537g » = 25.37 »
2.20g	NiSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + 6H ₂ O ²⁾	»	0.3277g Ni = 14.89 »
2.45g	»	»	0.3650g » = 14.89 »
2.1340g	CoSO ₄ + K ₂ SO ₄ + 6H ₂ O ²⁾	»	0.3148g Co = 14.75 »
2.4350g	»	»	0.3587g » = 15.73 »

Fünfter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltameter = 40 ccm Knallgas.)

1.0g	CuSO ₄ + 5H ₂ O ³⁾	gaben	0.2537g Cu = 25.37 pCt.
1.0g	»	»	0.2537g » = 25.37 »
2.4120g	FeSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 6H ₂ O ⁴⁾	»	0.3438g Fe = 14.25 »
2.2130g	»	»	0.3156g » = 14.26 »

Sechster Tag.

Spannung 1.92 Volt. (Voltameter = 39 ccm Knallgas.)

8 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit.

1.0g	CuSO ₄ + 5H ₂ O	gaben	0.2533g Cu = 25.33 pCt.
1.0g	»	»	0.2534g » = 25.34 »
1.0g	»	»	0.2536g » = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2533g » = 25.33 »
1.0g	»	»	0.2537g » = 25.37 »
1.0g	»	»	0.2534g » = 25.34 »
1.0g	»	»	0.2536g » = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2535g » = 25.35 »

In sechs Tagen demnach 50 Analysen. Da am sechsten Tage die Spannung auf 1.85 Volt. und die Knallgasmenge am Voltameter auf 37 ccm sank, wurden nun die Accumulatoren mit einem Strom

¹⁾ Aus der Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz. (Siehe weiter unten.)

²⁾ Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze nach A. Classen.

³⁾ Wie Note 1.

⁴⁾ Wie Note 2.

von 10 Ampères vollkommen entladen, wobei noch 54 Stunden-Ampères erhalten wurden. Da die ganze Ladung eines solchen Accumulators über 250 Ampères beträgt, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass mit einer Ladung 60 bis 70 Analysen ausgeführt werden können.

Zur Prüfung, ob die im Gebrauche befindlichen Accumulatoren noch electriche Energie aufgespeichert enthalten, dient das specifische Gewicht der Schwefelsäure, welches im geladenen Zustande 1.240 und im ungeladenen 1.118 beträgt.

Hervorheben müssen wir noch, dass die Schönheit der Metallniederschläge, in Folge des sehr constanten Stromes bei weitem diejenige übertrifft, welche mit galvanischen Elementen oder directem Maschinenstrom erzielt werden. Im hiesigen Laboratorium wird daher der Maschinenstrom nur noch zum Laden der Accumulatoren benutzt, besonders da letztere den grossen Vorzug bieten, eine beliebige Anzahl von Analysen zur Nachtzeit ausführen zu können.

II.

Ueber Voltameter.

So lange man zu elektrolytischen Analysen die Stromstärke in chemischem Maasse, d. h. in ccm Knallgas ausdrücken will, ein Verfahren, welches der Einfachheit der Stromstärkemessung wegen allgemein angenommen wurde, ist man auch an Einhaltung bestimmter Verhältnisse gebunden. So sind, wie der eine von uns bereits an anderer Stelle¹⁾ ausführte, vergleichende Angaben mit dem Knallgasvoltameter nur dann möglich, wenn die Platinplatten sowohl gleiche Grösse als gleichen Abstand von einander haben und die Concentration der Schwefelsäure stets die nämliche ist. Die Ausführung bezw. das Gelingen einer quantitativen Analyse durch Elektrolyse steht bekanntlich auch in einigem Zusammenhang mit der Einhaltung möglichst gleicher Versuchsverhältnisse.

Gelegentlich der Beschreibung des Neumann'schen Voltameters²⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass aus gedachten Gründen der für elektrolytische Analyse construirte Walter'sche Apparat nicht anwendbar sei. R. Muenke³⁾ und C. H. Wolff⁴⁾ haben nun anlässlich der Mittheilung über den Neumann'schen Apparat Knallgasvoltameter empfohlen, welche den erwähnten Bedingungen ebensowenig entsprechen, wie der Walter'sche Apparat. Das Muenke'sche Voltameter ist dem von Neumann construirten getreu nachgebildet, nur

¹⁾ Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl., 43.

²⁾ Diese Berichte XXI, 363.

³⁾ Chemiker-Zeitung XII, 458.

⁴⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie 1888, 296.

fehlt demselben die Hauptsache: das cylindrische Gefäss, welches zur Aufnahme der Platinplatten, in dem erforderlichen Abstand von einander, dienen soll. Wir haben nun einige vergleichende Messungen mit den Apparaten von Wolff¹⁾ und Neumann angestellt, welche beweisen, wie Noth es thut, gleiche Versuchsverhältnisse bei Wiederholung elektrolytischer Methoden einzuhalten.

Strom von zwei Accumulatoren.

Voltameter Neumann	Voltameter Wolff
45.2 ccm	54 ccm Knallgas in der Minute.
45.4 ccm	52 ccm » » » »
Derselbe Strom mit 1 Ohm Widerstand.	
6 ccm	9.6 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 5 Ohm Widerstand.	
2.3 ccm	3.2 ccm Knallgas in der Minute.
Strom von 2 Bunsen'schen Elementen.	
21 ccm	25 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 0.5 Ohm Widerstand.	
11.8 ccm	13.5 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 1 Ohm Widerstand.	
6.8 ccm	10 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 2 Ohm Widerstand.	
5.2 ccm	6.2 ccm Knallgas in der Minute.

III.

Zur Trennung des Zinns vom Antimon.

Unter welchen Verhältnissen die Trennung des Antimons von Zinn aus der Lösung in Schwefelnatrium gelingt, hat der eine von uns bereits mitgetheilt²⁾. Um in der von Antimon befreiten Flüssigkeit das Zinn zu bestimmen, wird, wie früher ausgeführt wurde³⁾, die das Zinn enthaltende Lösung mit Ammoniumsulfat gekocht, zur Ueberführung des Schwefelnatriums in Schwefelammonium, und das Zinn elektrolytisch gefällt.

Viel einfacher und leichter ist die Ausführung, wenn man das in Schwefelnatrium gelöste Zinnsulfid in saures oxalsaures Zinn überführt und letztere Lösung elektrolysiert. Diese Methode bietet noch den besonderen Vortheil, dass man das Zinn in schöner Form, sehr fest anhaftend an der Platinschale, erhält³⁾. Zur Ueberführung in die oxalsaure Doppelverbindung kann man zweierlei Wege einschlagen.

¹⁾ Bezogen durch Mechaniker A. Krüss in Hamburg.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1110.

³⁾ Siehe auch dieses Heft. J. Bongartz und A. Classen: Atomgewichtsbestimmung des Zinns.

Man zersetzt entweder die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure, um einen grossen Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff zu entfernen, und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd¹⁾, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint, oder man fügt zu der erhitzten alkalischen Lösung der Sulfosalze sofort Wasserstoffsperoxyd, bis dieselbe farblos ist. Man säuert alsdann, zur Ausscheidung der Zinnsäure, mit Schwefelsäure an, neutralisirt mit Ammoniak und giebt noch etwas Wasserstoffsperoxyd hinzu²⁾. In beiden Fällen erhitzt man zur Zersetzung des Ueberschusses des letzteren, lässt die Zinnsäure absitzen und filtrirt. Der Niederschlag wird vom Filter, mit Hülfe von Oxalsäurelösung, in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit heisser Lösung derselben Säure ausgewaschen und die Zinnsäure unter Erwärmen gelöst. Bisweilen resultirt ein Rückstand von Schwefel, welcher durch Filtration zu trennen ist. Man sammelt die Flüssigkeit gleich in die gewogene, zur Ausführung der Elektrolyse bestimmte Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 ccm dieser Salzlösung enthält.

Wir elektrolysirten dieselbe mit einem Strome von 8—10 ccm Knallgas in der Minute und erhielten folgende Resultate:

Angewendet wurden:

Sb_2S_3 mit einem Gehalt von 71.49 pCt. Antimon und $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ mit einem solchen von 32.38 pCt. Zinn.

		Gefunden	
Sb_2S_3	$SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$	Sb	Sn
0.3067 g	1.1580 g	0.2195 g = 71.57 pCt.	0.3746 g = 32.29 pCt.
0.3026 g	1.0043 g	0.2165 g = 71.55 »	0.3240 g = 32.26 »
0.3465 g	1.1495 g	0.2477 g = 71.48 »	0.3701 g = 32.21 »
0.3110 g	1.0255 g	0.2225 g = 71.55 »	0.3311 g = 32.28 »
0.3250 g	1.7920 g	0.2323 g = 71.50 »	0.5786 g = 32.28 »

IV.

Elektrolyse des Kupfers aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Doppelsalz.

Kupfer lässt sich bekanntlich aus einer mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ abscheiden und bestimmen³⁾. Bewirkt man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, so nimmt dieselbe 10—14 Stunden, bei höherer Temperatur etwa die Hälfte in Anspruch.

¹⁾ Siehe diese Berichte XVI, 1062. A. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie.

²⁾ Der zweite Weg erfordert grossen Aufwand an Wasserstoffsperoxyd.

³⁾ Classen, diese Berichte XIV, 1427 und XVIII, 1796.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers gelingt nun in kurzer Zeit, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit während der Zersetzung nicht alkalisch wird, sondern stets, und besonders gegen Ende, einen Ueberschuss von Oxalsäure enthält. Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium in einer Platinschale gelöst und die Elektrolyse mit einem, 3—4 ccm Knallgas in der Minute entsprechenden Strom, eingeleitet. Ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange und nimmt die ursprünglich tief blaue Färbung der Flüssigkeit ab, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im ganzen etwa 25 bis 30 ccm, hinzugefügt werden. Bei der Analyse kupferarmer Substanzen kann man gleich bei Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; in concentrirteren Kupferlösungen dagegen muss die Elektrolyse in möglichst neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden, weil sonst durch die freie Oxalsäure, schwer lösliches Kupferoxalat ausgeschieden wird.

Nach beendeter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit reinem Alkohol aus, trocknet im Luftbade und bestimmt die Gewichtszunahme der Schale.

Der Kupferniederschlag besitzt eine lebhaft rothe Farbe, haftet äusserst fest und ist in keiner Weise dem aus salpetersaurer Lösung gebildeten nachstehend. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht in der raschen Ausführbarkeit, welche von keinem bisherigen erreicht wird. Erwärmt man die Flüssigkeit auf 40—50° C. und unterhält diese Temperatur während der Zersetzung, so gelingt es leicht, in 3—4 Stunden circa 2 g Kupfer, als schöner festhaftender Niederschlag abzuschneiden. Die Fällung ist quantitativ, in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich keine Spur von Kupfer mehr nachweisen. Die ausgeführten Analysen zeigten gute Uebereinstimmung.

Angewendet	Gefunden
Cu S O ₄ 5 H ₂ O	
1.005 g	0.2550 g = 25.37 pCt. Cu.
1.017 g	0.2580 g = 25.36 » »
1.0006 g	0.2539 g = 25.37 » »
1.0013 g	0.2540 g = 25.37 » »
1.0 g	0.2535 g = 25.35 » »
1.0 g	0.2538 g = 25.38 » »
1.0 g	0.2537 g = 25.37 » »
4.1013 g	1.0409 g = 25.38 » »
4.1567 g	1.0545 g = 25.37 » »

Aachen, im September 1888.