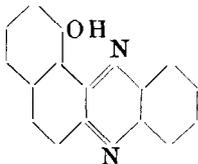


Die geschilderten Beobachtungen geben uns eine neue directe synthetische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Indulonen aus den Eurhodolen an die Hand.

Wir haben festgestellt, dass Benzylbromid mit Eurhodolnatrium schon in der Kälte reagirt, und werden auch versuchen, das Verhalten des Eurhodolsilbers gegen Halogenalkyle und Säurechloride zu prüfen.

Die tautomere Natur des  $\alpha$ -Naphteurhodols erscheint nunmehr bewiesen und damit ist jeder Zweifel an der Zulässigkeit der Chinonimidformel neben der Hydroxylformel für diese Substanz definitiv beseitigt. Es ist selbstverständlich und braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Chinonimidformel nur für solche Eurhodole und Eurhodine in Betracht kommen kann, welche eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in *p*- oder vielleicht auch *o*-Stellung zu einem Azin-Stickstoff enthalten. Ein Eurhodol der folgenden Formel



kann nicht in der Chinonimid-Form gedacht werden. Etwas ganz Entsprechendes muss auch für die Saffranine Geltung haben.

Aachen, den 18. Juni 1891.

Anorganisches Laborat. der kgl. technischen Hochschule.

### 347. Edgar F. Smith und Frank Muhr: Elektrolytische Trennungen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Da sich nach Vornahme zahlreicher Versuche herausstellte, dass Gold durch den elektrischen Strom aus seinen Doppelsalzen mit alkalischen Cyaniden vollständig niedergeschlagen wird, versuchte ich festzustellen, von welchen Metallen Gold auf diese Weise getrennt werden kann. Frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> ergaben, dass ein Strom von  $\frac{1}{100}$  Ampère Palladium nicht eher aus einer Cyankalium im Ueber-schuss enthaltenden Lösung ausscheidet, als bis derselbe sechsund-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journal XII, S. 252.

dreissig Stunden lang eingewirkt hatte. Dieses Verhalten deutete auf die Möglichkeit einer Trennung des Goldes von Palladium hin, und die beiden Metalle wurden daher unter den in der folgenden Tabelle angegebenen Verhältnissen dem Einflusse des elektrischen Stromes ausgesetzt.

Gold vorhanden in Grammen	Cyan- kalium vorhanden in Grammen	Total- ver- dün- nung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Palladium vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Resultate in Procenten
1) 0.1162	1½	150	0.8	0.1200	0.1162	—
2) »	»	»	»	»	0.1163	+ 0.08
3) »	»	»	»	»	0.1162	—
4) »	»	»	»	»	0.1163	+ 0.08
5) »	»	»	0.40	»	0.1160	+ 0.17
6) »	»	»	»	»	0.1156	— 0.50
7) »	»	»	1.0	»	0.1164	+ 0.01
8) »	»	»	»	»	0.1158	— 0.01

Das Absondern des Goldes erforderte zwölf bis vierzehn Stunden. Kaltes und warmes Wasser wurden zum Auswaschen des gefällten Metalles benutzt und die Niederschläge direct in den Platinschalen erzeugt. Das in den Platinschalen abgesonderte Gold wurde sodann durch Eintragen einer verdünnten Cyankaliumlösung in die Platinfässer und Verbindung der letzteren mit der Anode einer schwachen Batterie aufgelöst<sup>1)</sup>.

Die Cyangold-Lösung wurde mittelst Königswasser zersetzt und das erhaltene Goldchlorid sorgfältig auf Palladium geprüft. Es liess sich jedoch kein Palladium nachweisen.

#### Gold von Kupfer.

Die früher angegebene Trennung des Silbers von Kupfer<sup>2)</sup> liess vermuthen, dass Gold sich vielleicht mit derselben Leichtigkeit von Kupfer trennen lassen würde, da zum vollständigen Niederschlagen des Goldes kein wesentlich stärkerer Strom nothwendig ist als zum Niederschlagen des Silbers. Die Trennung erwies sich bei den unten angegebenen Verhältnissen als erfolgreich:

<sup>1)</sup> Journ. Frank. Inst. 131, 300 und Journ. Analyt. Chem. 5, 205.

<sup>2)</sup> Journ. Frank. Inst. 129, S. 241.

Gold vorhanden in Grammen	Cyan- kalium vorhan- den in Gram- men	Total- ver- dün- nung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Kupfer vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Differenz von der Theorie in Procenten
1) 0.1725	1½	150	0.8	0.1250	0.1725	—
2) »	3	»	»	»	0.1736	+ 0.63
3) »	3½	»	0.4	»	0.1735	+ 0.50
4) »	»	»	»	»	0.1720	— 0.29
5) »	»	»	»	»	0.1728	+ 0.17

Kupfer liess sich in dem abgesonderten Metalle nicht nachweisen. Die zum Niederschlagen verwandte Zeit, das Auswaschen und Trocknen wurden auf dieselbe Weise vorgenommen wie bei der Trennung des Goldes von Palladium.

#### Gold von Kobalt.

Bei der elektrolytischen Trennung des Quecksilbers von Kobalt und bei der des Silbers von Kobalt<sup>1)</sup> wurde bemerkt, dass zufriedenstellende Resultate nur dann erhalten werden können, wenn die vorhandene Menge von Cyankalium auf drei Gramm reducirt wird. Obgleich eine Vergrösserung dieser Menge nicht die Schwierigkeiten im Gefolge hatte, welche bei den Trennungen der obenerwähnten Metalle einzutreten pflegen, wurde in den folgenden Trennungen dennoch die oben angegebene Menge von drei Gramm Cyankalium beibehalten. In dem vorliegenden Falle ergaben sich ohne besondere Schwierigkeiten zufriedenstellende Resultate:

Gold vorhanden in Grammen	Cyan- kalium vorhan- den in Gram- men	Total- ver- dün- nung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Kobalt vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Differenz in Procenten
1) 0.1792	3	150	0.6	0.15—0.20	0.1789	— 0.11
2) »	»	»	»	»	0.1799	+ 0.49
3) »	»	»	»	»	0.1794	+ 0.11
4) »	»	»	»	»	0.1799	+ 0.49

<sup>1)</sup> Journ. Frank. Inst. 129, 239, 244.

Der Strom wirkte während der Nacht auf die zugesetzten Cyanalkalien ein.

### Gold von Nickel.

Diese Trennung kann ohne Schwierigkeit ausgeführt werden, wie die vier hier angeführten Versuche beweisen.

Gold vorhanden in Grammen	Cyankalium vorhanden in Grammen	Totalverdünnung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Nickel vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Differenz in Procenten
1) 0.1725	2 $\frac{1}{2}$	150	0.5	0.1373	0.1724	— 0.05
2) »	3	»	1.0	»	0.1718	— 0.49
3) 0.1467	2 $\frac{1}{2}$	»	0.5	»	0.1462	— 0.34
4) »	»	»	»	»	0.1460	— 0.48

Die elektrolytische Trennung des Zinks in Cyankaliumlösung von Quecksilber, Cadmium und Silber ging ohne Schwierigkeit von statten. Der zur Zersetzung des Zinkcyankaliums erforderliche Strom muss zum wenigsten 2—3 ccm elektrolytisches Gas in der Minute erzeugen; besondere Vorsichtsmaassregeln in Betreff des Stromes brauchen nicht getroffen zu werden.

### Gold von Zink.

Gold vorhanden in Grammen	Cyankalium vorhanden in Grammen	Totalverdünnung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Zink vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Differenz in Procenten
1) 0.1792	3	150	0.5	0.2000	0.1796	+ 0.22
2) »	»	»	0.6	»	0.1797	+ 0.27
3) »	»	»	»	»	0.1790	— 0.11
4) »	»	»	»	»	0.1798	+ 0.33

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dass der Goldgehalt entweder in geringem Ueberschuss gefunden wurde oder ganz unbedeutend von dem theoretisch sich ergebenden Betrage abwich. Dieser Umstand kann nicht der unvollständigen Niederschlagung oder dem Mitniederfallen der übrigen in der Doppelcyanlösung anwesenden Metalle zugeschrieben werden, denn bei jedem der angeführten Versuche wurden alle anwesenden Metalle sorgfältig nachgewiesen. Die

Abweichungen von der theoretischen Berechnung müssen daher einer andern Ursache zugeschrieben werden. Die Niederschläge wurden in Platingefässen erzeugt, welche im Gewicht zwischen 60 und 71 g variirten. Das Abwägen wurde weder zu einer bestimmten Tageszeit vorgenommen, noch das Trocknen etc. nach einer feststehenden Regel ausgeführt.

Die zum Niederschlagen des Goldes verwandte Batterie bestand aus 6 bis 10 »Crowfoot«-Zellen. Die Pole waren während der Niederschlagung des Metalles  $1\frac{1}{2}$  Zoll von einander entfernt. Die elektrolytischen Lösungen wurden mit Uhrgläsern bedeckt, um Verlust zu verhüten und Staub abzuhalten. Gegenwart von Staub veranlasst leicht ein Zusammenballen des gefällten Metalles in kleinen schlammigen Massen, welche sich jedoch beim Waschen ohne Schwierigkeit ablösen.

Um festzustellen, ob das Gold vollständig niedergeschlagen war, wurde das Niveau der Flüssigkeit in dem Platingefässe durch Zufügen von destillirtem Wasser erhöht. Vor endgültiger Abschliessung des Stromes wurden die Pole einander näher gebracht und die elektrolytische Einwirkung dadurch eine halbe bis eine Stunde lang verlängert. Es ist besser, auf diese Weise zu verfahren, als einen Theil der Flüssigkeit zu reserviren, um ihn einer Specialprüfung zu unterwerfen.

Selbstverständlich ist das Niederschlagen des Metalles beendet, sobald die Oberfläche eines frisch eingeführten Platinbleches unverändert bleibt.

Der in den vorhergehenden Experimenten angewandte Strom von erwähnter Stärke, welcher in unserem Laboratorium bei Ausführung zahlreicher Versuche als zweckentsprechend befunden wurde, schlägt Platin weder aus kalten noch aus warmen Lösungen von Platincyankalium nieder. In dieser Beziehung verhält sich Platin ähnlich wie Palladium. Dieses Verhalten veranlasste uns, die im Folgenden angegebenen Versuche, und zwar mit gutem Erfolge, auszuführen.

#### Gold von Platin.

Gold vorhanden in Grammen	Cyankalium vorhanden in Grammen	Totalverdünnung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Platin vorhanden in Grammen	Gold gefunden in Grammen	Differenz in Procenten
1) 0.1467	$2\frac{1}{2}$	150	1	0.2433	0.1474	+ 0.48
2) »	»	»	»	»	0.1474	+ 0.48
3) »	»	»	»	»	0.1468	+ 0.05
4) »	»	»	»	»	0.1461	- 0.40

Das Gold wurde auf eine Platinschale niedergeschlagen.

## Silber von Platin.

Bei den ersten Versuchen zur Trennung des Goldes von Platin waren die zum Niederschlagen verwandten Gefässe mit einer dicken Lage von metallischem Silber überzogen, und als die das Platin enthaltende Doppelcyankalium-Lösung in diesen Gefässen elektrolysiert wurde, schlug sich das Platin als Metall auf dem Silber nieder. Die Absonderung war aber durchaus unvollständig und ausserdem ging Silber in Lösung. Unter solchen Umständen war von diesem Verfahren zur Trennung des Silbers von Platin nur wenig zu erwarten. Nachdem jedoch bestimmte Mengen der beiden Metalle in einem Ueberschusse von Cyankalium gelöst worden waren, wurde diese Lösung direct elektrolysiert, wobei das Silber sich völlig frei von Platin auf dem Gefäss niederschlug. Ein stärkerer Strom als der in den erwähnten Versuchen angegebene sondert Spuren von Platin ab. Dasselbe zeigt sich in schwarzen über die weisse Silberoberfläche vertheilten dunklen Flecken. In solchen Fällen wird sich beim Auflösen des niedergeschlagenen Silbers in verdünnter Salpetersäure stets ein schwarzer, wenn auch höchst geringer Rückstand bilden. Die folgenden Resultate wurden erhalten:

Silber vorhanden in Grammen	Cyan- kalium vorhan- den in Gram- men	Total- ver- dün- nung in ccm	Strom in ccm Knallgas i. d. Minute	Platin vorhanden in Grammen	Silber gefunden in Grammen	Differenz der Theorie in Procenten
1) 0.0770	2½	150	1	0.2433	0.0772	+ 0.25
2) »	»	»	»	»	0.0768	- 0.25

## Cadmium von Platin.

Aus einer früheren Mittheilung von Smith und Frankel<sup>1)</sup> ergibt sich, dass es ihnen nicht gelang, Silber und Cadmium von Palladium auf elektrolytischem Wege zu trennen. Die Trennung des Silbers von Platin gelingt unter den in dem vorhergehenden Beispiel angegebenen Bedingungen, aber die Trennung des Cadmiums von Platin gab negative Resultate, obwohl der Strom bis auf 0.2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute reducirt wurde. Das niedergeschlagene Cadmium war niemals frei von Platin. Es ergab sich auch, dass, wenn die Platingefässe mit einem Cadmiumniederschlag bedeckt waren und das Doppelcyankalium in diesen Gefässen elektrolysiert wurde,

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Inst. 12, S. 428.

das Platin sich metallisch, und zwar ganz schnell, niederschlug; das Cadmium löste sich jedoch jedesmal auf. Das Verhalten war dem bei der versuchten elektrolytischen Trennung des Cadmiums von Palladium und von Nickel beobachteten ähnlich.

Platin, Palladium und Nickel zeigen grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten, wenn die Doppelcyankaliumlösungen derselben elektrolysiert werden.

#### Quecksilber von Platin.

Quecksilber ist leicht trennbar von Nickel und Palladium durch Zersetzung der Doppelcyankaliumlösungen vermittelt der elektrolytischen Methode. Bei der Trennung des Quecksilbers von Platin erwarteten wir ein ähnliches Verhalten. Die Resultate beweisen, dass unsere Voraussetzung begründet war. Die Trennung geht ohne Schwierigkeit vor sich. Das Metall erwies sich als frei von Platin.

Quecksilber vorhanden in Grammen	Cyan- kalium vorhan- den in Gram- men	Total- ver- dün- nung in cem	Strom in cem Knallgas i. d. Minute	Platin vorhanden in Grammen	Queck- silber gefunden in Grammen	Differenz in Procenten
1) 0.1902	2 $\frac{1}{2}$	150	0.2	0.2433	0.1900	— 0.10
2) »	»	»	»	»	0.1904	+ 0.10
3) »	»	»	»	»	0.1905	+ 0.15
4) »	»	»	»	»	0.1910	+ 0.41

Die Trennungen von Gold, Silber und Quecksilber von Platin wurden in der Kälte ausgeführt. Die Niederschläge wurden in denselben Platingefässen hergestellt, welche bei den im ersten Theile dieses Berichts angegebenen Versuchen angewandt wurden. Die niedergeschlagenen Metalle wurden, wie schon früher angegeben, behandelt. Das Niederschlagen dauerte 14—16 Stunden.

Philadelphia (Pennsylvanien).

Chem. Laboratorium der Universität von Pennsylvanien.