

als ein Gemenge von fein vertheiltem metallischen Silber mit Kobaltdioxydhydrat zu betrachten sei. Ich beabsichtige, in nächster Zeit nicht bloß diese Verbindung, sondern auch die von Rose untersuchten Verbindungen des Silberoxyduls mit Mangan- und Eisenoxyd einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Aachen, am 8. August 1891.

#### 445. G. Vortmann: Elektrolytische Bestimmung von Metallen als Amalgame.

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

(Eingegangen am 10. August.)

Bei der quantitativen Bestimmung der Metalle durch Elektrolyse ihrer Lösungen kommt es zunächst darauf an, dass das Metall als solches oder in Form einer Verbindung quantitativ abgeschieden wird, aber auch darauf, dass der erhaltene Niederschlag die als Elektrode benutzte Platinschale gleichmässig überzieht und an derselben so fest haftet, dass beim Abspülen mit Wasser und Alkohol kein Verlust entsteht; auch soll sich der Niederschlag während des Trocknens nicht verändern. Von den bisher auf elektrolytischem Wege mit Vortheil bestimmbaren Metallen werden das Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Zinn und Antimon als Metalle, das Mangan und Blei als Superoxyde abgeschieden. Einige der genannten Metalle bereiten bei der Elektrolyse insofern Schwierigkeiten, als sie nur dann einen gleichförmigen, an der Platinschale haftenden Ueberzug bilden, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, wie Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei und Mangan. Der Gedanke, bei solchen Metallen, welche bei der Elektrolyse leicht als schwammige Massen sich abscheiden, durch Zusatz von Quecksilber einen gleichförmigen, gut haftenden Ueberzug zu erzielen, scheint zuerst C. Luckow<sup>1)</sup> beschäftigt zu haben, welcher 1880 die Bildung von Amalgamen bei der gleichzeitigen Abscheidung von Quecksilber mit anderen Metallen beobachtete. Derselbe<sup>2)</sup> gab 1885 eine Vorschrift zur Abscheidung des Zinks als Amalgam und empfahl einen Zusatz von Quecksilber auch bei der Abscheidung des Silbers

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 1880, XIX, 15.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1885, IX, 338; durch Zeitschr. für analyt. Chem. 1886, XXV, 113.

aus salpetersaurer Lösung. Schon vor Luckow empfahl W. Gibbs<sup>1)</sup> 1883, auf den Boden eines die Metalllösung enthaltenden Becherglases eine gewogene Menge von Quecksilber zu bringen und dieses mit dem negativen Pole der elektrischen Batterie zu verbinden. Aus der Gewichtszunahme des Quecksilbers sollte sich die Menge des abgetrennten Metalls ergeben. Gibbs wandte diese Methode bei der Bestimmung des Quecksilbers, Kobalts und Zinns an und hielt es nicht für wahrscheinlich, dass sie auch für Antimon und Arsen anwendbar sei; auch hat er eigentlich nur die Benutzung des Quecksilbers als negative Elektrode an Stelle der Platinschale beabsichtigt.

Bei der Wichtigkeit, welche die so bequemen elektrolytischen Methoden für die Praxis besitzen, hielt ich es für angezeigt, Versuche über die Abscheidung aller jener Metalle in Form von Amalgamen anzustellen, welche bisher nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln auf elektrolytischem Wege bestimmbar waren<sup>2)</sup>. Ich wandte das Quecksilber nicht in metallischer Form an, sondern zog demselben das leichter abzuwägende und in reinem Zustande erhältliche Quecksilberchlorid vor, an dessen Stelle bei Elektrolyse saurer Lösungen auch das reine, durch Fällung dargestellte Quecksilberoxyd angewandt werden kann. Bei gleichzeitiger Abscheidung des Quecksilbers mit dem zu bestimmenden Metall wird das Amalgam auch viel gleichmässiger, als wenn dasselbe als Metall in die Schale gebracht wird, es sei denn, man habe es durch Elektrolyse niedergeschlagen und so gleichmässig in der Schale vertheilt. Die Fällbarkeit des Quecksilbers aus allen Lösungen kommt der Bestimmung der Metalle als Amalgame sehr zu statten; dass es aus sauren Lösungen, aus seiner Lösung in Cyankalium (E. Smith), ferner aus der mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzten Lösung des Natriumpyrophosphatdoppelsalzes (A. Brand) sich gut abscheiden lässt, ist hinlänglich bekannt. Wie ich unten zeigen werde, kann es auch aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes, ferner aus der Lösung seiner Salze in Jodkalium, in Schwefelnatrium, in Ammoniak bei Gegenwart von Weinsäure gut abgeschieden werden.

Alle Niederschläge wurden nach beendigter Elektrolyse zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und, während die Schale in der flachen Hand erwärmt wurde, durch leichtes

<sup>1)</sup> Chem. News 42, 291; durch Zeitschr. für analyt. Chem. 1883, XXII, 558.

<sup>2)</sup> Herr C. Luckow gab in seiner 1885 erschienenen Mittheilung an, dass wie das Zink und Silber, sich »verschiedene« Metalle aus saurer Lösung in Form von Amalgamen abscheiden lassen; da er aber darüber keine weitere Mittheilung veröffentlicht hat und auch in einem behufs Wahrung der Priorität veröffentlichten Briefe darüber nichts erwähnt hat, glaube ich mit der Veröffentlichung meiner Versuche nicht länger warten zu müssen. (Siehe »Chemiker-Zeitung« 1891, XV, No. 42 und 60.)

Anblasen getrocknet und dann in den Essiccator gebracht. Es ist nicht nothwendig, die abgeschiedenen Amalgame möglichst bald zu wägen, da auch nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator, ja selbst an freier Luft, kein Verlust durch Verflüchtigung von Quecksilber stattfindet.

Was die Stromstärke anbetrifft, so verfuhr ich stets in der Weise, dass ich dieselbe ganz nach dem Gange der Analyse regelte. Zu Beginn der Elektrolyse liess ich einige Minuten lang einen etwa 6 bis 8 ccm Knallgas pro Minute gebenden Strom durch die Flüssigkeit gehen; sowie die Metalle sich abzuschneiden begannen, reduzierte ich die Stromstärke auf etwa 2—3 ccm Knallgas pro Minute und verstärkte sie während der Analyse wieder ganz allmählich, so dass letztere in der Regel mit einem Strom, welcher etwa 6—8 ccm Knallgas pro Minute gab, beendigt wurde.

### Bestimmung des Quecksilbers.

1. Abscheidung des Quecksilbers aus Ammoniumoxalat-lösung. Versetzt man eine Quecksilberchloridlösung mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, so bleibt dieselbe klar; bei der Elektrolyse scheidet sich das Quecksilber leicht ab. Diese Methode hat, wie die Abscheidung des Quecksilberchlorids aus saurer Lösung, den Uebelstand, dass sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein dünnes Häutchen von Calomel bildet, welches erst nach ziemlich langer Zeit reduziert wird.

Angewandt	Gefunden		Berechnet
HgCl <sub>2</sub>	Hg	Hg	Hg
0.7473 g	0.5517 g	73.83 pCt.	73.85 pCt.
0.2632 »	0.1942 »	73.78 »	—

2. Abscheidung des Quecksilbers aus ammoniakalischer Lösung. Die Lösung des Quecksilberchlorids in Wasser wurde mit Weinsäure, hierauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und dann elektrolysiert.

Angewandt	Gefunden	
HgCl <sub>2</sub>	Hg	Hg
0.7192 g	0.5308 g	73.80 pCt.
0.4748 »	0.3500 »	73.72 »
0.3210 »	0.2367 »	73.73 »

Das Quecksilber scheidet sich nach diesem Verfahren gut und schnell ab; die Prüfung, ob die Fällung beendigt war, geschah mit Schwefelammonium.

3. Abscheidung des Quecksilbers aus Schwefelnatriumlösung. Das Quecksilberchlorid wurde in Wasser gelöst und mit einer Natriumhydroxyd enthaltenden Schwefelnatriumlösung so lange versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich vollständig aufgelöst hatte. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt

und der elektrische Strom hindurchgeleitet. Die Lösung des Quecksilbersalzes in Schwefelnatrium ist nicht immer vollkommen klar; bisweilen ist eine leichte Trübung bemerkbar, welche vermuthlich von fein vertheiltem metallischen Quecksilber herrührt, aber übrigens die Elektrolyse nicht beeinträchtigt. Die Abscheidung des Quecksilbers erfolgt leicht und vollständig und ist beendet, wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz von Chlorammonium klar bleibt. Zu Beginn der Elektrolyse überzieht sich die positive Elektrode mit einer schwarzen Schicht von Schwefelquecksilber, welche jedoch allmählich verschwindet. In der Regel ist auch die Abscheidung des Quecksilbers beendet, wenn die positive Elektrode nur mit einer gelben Schicht von Schwefel bedeckt und der schwarze Anflug verschwunden ist.

Angewandt	Gefunden	
HgCl <sub>2</sub> g	Hg g	Hg pCt.
0.7858	0.5800	73.81
0.7730	0.5695	73.67
0.7366	0.5433	73.76* <sup>1)</sup>
0.5457	0.4034	73.92

Das aus Schwefelnatriumlösung abgeschiedene Quecksilber überzieht die Schale gleichmässig als spiegelnder, zum Theil aus Tröpfchen bestehender Ueberzug<sup>2)</sup>.

4. Abscheidung des Quecksilbers aus Jodkaliumlösung. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Quecksilberchlorid in überschüssiger Jodkaliumlösung scheidet sich das Quecksilber leicht und gleichförmig ab, während an der positiven Elektrode Jod frei wird, welches schliesslich in Form eines blasigen Klumpens auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt; wenn eine Probe der letzteren, nachdem man sie mit Natriumsulfit entfärbt hat, auf Zusatz von Schwefelammonium keine Braunfärbung giebt, ist alles Quecksilber abgeschieden. Man giesst nun in die Schale, ohne den elektrischen Strom zu unterbrechen, einige Kubikcentimeter concentrirte Natronlauge, mischt die Flüssigkeit durch Auf- und Abbewegen der positiven Elektrode, bis das Jod vollständig gelöst ist und lässt den etwas verstärkten Strom noch eine Stunde durch die Flüssigkeit hindurchgehen, um etwaige Spuren von Quecksilber, welche bei Berührung mit dem festen Jod sich gelöst haben könnten, wieder zu fällen. Wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium eine rein weisse, milchige Fällung (in Folge Schwefelabscheidung durch das Alkalijodat) giebt, giesst man die alkalische Flüssigkeit ab und

<sup>1)</sup> Die mit einem Sternchen bezeichneten Analysen liess ich von verschiedenen Praktikanten im hiesigen Laboratorium ausführen.

<sup>2)</sup> Edg. F. Smith hat vor Kurzem ebenfalls die Abscheidung des Quecksilbers aus Schwefelnatriumlösung vorgenommen (siehe Chemiker-Ztg. (1891) XV, Rep. 143; vergl. auch meine Mittheilung Chemiker-Ztg. (1891) XV, 399).

wäscht das Quecksilber in der oben angegebenen Weise. Ist die Menge des ausgeschiedenen Jods gering, so kann man die jodhaltige Flüssigkeit direct abgiessen, das Quecksilber zuerst rasch mit Natriumsulfidlösung, dann mit Wasser, Alkohol und Aether waschen.

Angewandt	Gefunden	
HgCl <sub>2</sub> g	Hg g	Hg pCt.
0.6483	0.4787	73.83
0.5323	0.3930	73.83
0.3705	0.2728	73.63

Die Lösung des Quecksilberchlorids in Jodkalium kann bekanntlich mit Kali- oder Natronlauge in beliebiger Menge versetzt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aus einer solchen alkalischen Lösung lässt sich das Quecksilber ebenfalls leicht auf elektrolytischem Wege vollständig abscheiden; es darf jedoch nur mit reinem Wasser gewaschen werden, da sich beim Abspülen mit Alkohol stets kleine Mengen in Form eines grauen Häutchens ablösen. Aehnliches hat auch Edg. F. Smith bei dem aus Cyankaliumlösung abgeschiedenen Quecksilber beobachtet.

Das auf irgend eine Art elektrolytisch gefällte Quecksilber braucht nicht unbedingt möglichst bald nach dem Trocknen gewogen zu werden; es ist luftbeständig und sein Gewicht ändert sich auch nach 15 stündigem Aufbewahren im Exsiccator nicht.

#### Bestimmung des Zinks.

C. Luckow empfahl 1885 die Abscheidung des Zinks als Amalgam; nach seiner Vorschrift wird es aus schwach schwefelsaurer Lösung abgeschieden. Ich kann die Richtigkeit seiner Angabe bestätigen; ein grosser Ueberschuss an freier Säure kann aber die Abscheidung vollständig verhindern. Ich zog es daher vor, die Fällung des Zinks aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes oder aus ammoniakalischer Flüssigkeit vorzunehmen.

1. Abscheidung des Zinks aus Ammoniumoxalatlösung. Das Zinksalz wurde mit einer gewogenen Menge Quecksilberchlorid in der Platinschale in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat (etwa 3—5 g) versetzt. Bei der Elektrolyse schied sich das Zinkamalgam als silberweisser Ueberzug auf der Platinschale ab und konnte gut ohne Verlust gewaschen werden. Die Prüfung, ob die Fällung beendet war, geschah in einer Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium. Das Quecksilber darf im Verhältniss zum Zink in keinem gar zu grossen Ueberschusse (auf 1 Th. Zink höchstens 2—3 Th. Quecksilber) vorhanden sein, da sich das Zink sonst zum Theil in schwammiger Form abscheidet, wenn es auch dabei hinlänglich fest haftet, um ohne Verlust ausgewaschen zu werden. Da

sich das Zink übrigens auch ohne Quecksilber gut abscheidet, hat der Zusatz des letzteren nur den Zweck, die Entfernung desselben von der Platinschale zu erleichtern. Das Zinkamalgam braucht ebensowenig wie die anderen Amalgame möglichst rasch auf die Waage gebracht zu werden, da es sich im Exsiccator auch nach längerem Stehen nicht oxydirt oder durch Verflüchtigung von Quecksilber an Gewicht abnimmt.

Die nachfolgenden Beleganalysen wurden mit Zinkammoniumsulfat  $[\text{Zn}(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ausgeführt; dieses Salz enthält 16.208 pCt. Zink.

A n g e w a n d t			G e f u n d e n		
Zinksalz g	HgCl <sub>2</sub> g	= Hg g	Hg + Zn g	Zn g	Zn Procent
2.1926	1.1297	0.8343	1.1853	0.3510	16.01
1.4476	0.2290	0.16912	0.4017	0.2326	16.07*
0.8905	0.3130	0.23115	0.3743	0.14315	16.07*
0.8269	0.6151	0.45425	0.5881	0.13385	16.18*
0.8223	0.1642	0.12126	0.2545	0.1333	16.21*
0.4993	0.3280	0.24223	0.3225	0.08027	16.07
0.4738	0.4392	0.32435	0.4005	0.07615	16.07
0.3969	0.1817	0.13418	0.1985	0.06432	16.206

2. Abscheidung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung. Die Fällung des Zinks als Amalgam aus Weinsäure enthaltender ammoniakalischer Lösung geht wie die aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes gut vor sich; man muss jedoch eine grössere Menge Quecksilberchlorid anwenden (auf 1 Theil Zink mindestens die dreifache Menge Quecksilber), da das Amalgam sonst abblättert. Ein grosser Ueberschuss an Quecksilber schadet in diesem Falle nicht.

A n g e w a n d t			G e f u n d e n		
Zinksalz g	HgCl <sub>2</sub> g	= Hg g	Hg + Zn g	Zn g	Zn Procent
1.0305	0.4803	0.35470	0.5223	0.1676	16.26
1.1015	1.2305	0.90872	1.0860	0.17728	16.09

Sowohl das aus Ammoniumoxalatlösung, wie das aus ammoniakalischer Flüssigkeit gefällte Amalgam wird von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst; es hinterbleibt ein auf der Platinschale haftendes, aber durch Abreiben leicht zu entfernendes schwarzes Pulver, welches aus Platinschwarz besteht. Wägt man nach Auflösung des Zinkamalgams

die mit Alkohol und Aether abgespülte und im Exsiccator getrocknete Schale, so besitzt dieselbe ihr ursprüngliches Gewicht oder wiegt nur 1—2 mg mehr als vor der Elektrolyse. Nach Entfernung des schwarzen Pulvers, dessen Menge mitunter ganz erheblich ist, beträgt der Gewichtsverlust der Schale manchmal nur Milligramme, bisweilen jedoch bis zu 5 Centigrammen. Wegen dieses Gewichtsverlustes der Schalen kann ich die Abscheidung des Zinks als Amalgam nicht empfehlen und ist die bisherige Methode, nach welcher die Platinschale vorher mit Kupfer oder Silber überzogen wird, vorzuziehen.

#### Bestimmung des Cadmiums.

Das Cadmium kann wie das Zink sowohl aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes, wie auch aus ammoniakalischer Lösung als Amalgam abgeschieden werden; letzteres wird gleichförmiger, wenn das Quecksilber in grossem Ueberschuss vorhanden ist (auf 1 Theil Cadmium mindestens 4 Theile Quecksilber); ist wenig Quecksilber vorhanden, so scheidet sich das Amalgam zum Theil in krystallinischer Form ab und haftet nicht hinlänglich an der Platinschale, so dass es nur schwer ohne Verlust ausgewaschen werden kann. Enthält das Amalgam auf 1 Theil Cadmium 4—6 Theile Quecksilber, so ist es so hart, dass man es mit dem Finger reiben kann, ohne dass etwas sich ablöst; beträgt die Menge des Quecksilbers 8mal so viel wie die des Cadmiums, so ist das Amalgam zum Theil flüssig. Es oxydirt sich an der Luft nicht und kann mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne dass sein Gewicht sich ändert. Verdünnte Salpetersäure löst es leicht auf, in der Regel ohne Hinterlassung von Platinschwarz, nur selten ist ein leichter schwarzer Anflug zu bemerken.

Da das Cadmiumammoniumoxalat in Wasser weniger löslich ist als das entsprechende Zinksalz und auch eine grössere Menge Quecksilberchlorid gelöst werden muss, eignet sich die Oxalatmethode nur zur Abscheidung geringer Cadmiummengen (etwa 0.2—0.3 g).

Man versetzt die das Cadmiumsalz und Quecksilberchlorid enthaltende Lösung mit etwa 5 g Ammoniumoxalat, rührt um und verdünnt so weit als möglich mit Wasser. Die Lösung des Ammoniumoxalats muss in der Kälte vorgenommen werden, da in concentrirter Lösung beim Erwärmen ein Niederschlag von Quecksilberchlorür entstehen kann.

Beträgt die Menge des zu fällenden Cadmiums mehr als 0.3 g, so ist eine ammoniakalische Lösung anzuwenden. In diesem Falle versetzt man die Lösung des Cadmium- und Quecksilbersalzes mit etwa 3 g Weinsäure, hierauf mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, verdünnt sie mit Wasser und leitet den elektrischen Strom hindurch, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelammonium klar bleibt.

Die Beleganalysen wurden zum Theil mit Cadmiumnitrat ( $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), zum Theil mit Cadmiumsulfat ausgeführt; ersteres enthält 36.346, letzteres 43.73 pCt. Cadmium.

Angewandt			Gefunden		
Cadmiumsulfat	$\text{HgCl}_2$	= Hg	Hg + Cd	Cd	Cd
g	g	g	g	g	Procent
0.7045	1.0386	0.7670	1.0228	0.2558	36.31
0.5099	1.4026	1.03582	1.2212	0.18538	36.356
0.5069	0.9456	0.6983	0.8823	0.1840	36.29
0.4518	0.8575	0.63326	0.7972	0.16394	36.286
0.4204	0.8575	0.63326	0.7856	0.15234	36.23
0.3370	1.0873	0.80297	0.9246	0.12163	36.09
0.2762	1.1170	0.8249	0.9256	0.1007	36.46
Cadmiumsulfat					
0.3606	1.1402	0.84204	0.9996	0.15756	43.694
0.2455	0.7914	0.58445	0.6915	0.10705	43.605
Aus ammoniakalischer Lösung:					
Cadmiumnitrat					
1.5743	1.6193	1.19585	1.7700	0.57415	36.47
0.9153	1.3530	1.99919	1.3325	0.3333	36.49

### Bestimmung des Bleis.

#### 1. Abscheidung des Bleis aus sauren Lösungen.

Die Bestimmung des Bleis als Amalgam machte mir insofern Schwierigkeiten, als das Blei sich stets zum Theil als Superoxyd auf der positiven Elektrode abschied und durch Reductionsmittel schwer oder gar nicht von demselben entfernt werden konnte; Weinsäure, Oxalsäure, Aethylalkohol, Jodkalium waren nur von geringer Wirkung. Am besten gelang mir die Entfernung des Bleisuperoxyds durch salpetrige Säure. Ich löste das Bleisalz und Quecksilberchlorid in Wasser, setzte 3—5 g Natriumacetat, ferner einige Cubikcentimeter concentrirte Kaliumnitritlösung hinzu, wobei ein weisser Niederschlag entstand, und löste diesen in Essigsäure auf. Hierbei erhielt ich eine vollkommen klare, gelb gefärbte Lösung, welche der Elektrolyse unterzogen wurde. So lange die Flüssigkeit salpetrige Säure enthielt, bildete sich überhaupt kein Bleisuperoxyd; erst gegen Ende der Analyse zeigte sich auf der positiven Elektrode ein brauner Anflug, welcher durch Zusatz einiger Tropfen Kaliumnitritlösung rasch zum Verschwinden gebracht wurde. Als eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelammonium keine Braunfärbung mehr gab, wurde



die Flüssigkeit abgegossen. das Bleiamalgam rasch mit Wasser, Alkohol und Aether abgespült, durch Anblasen der durch die Hand erwärmten Schale rasch getrocknet und hierauf in den Exsiccator gebracht. Die nachfolgenden Analysen wurden mit Bleinitrat ausgeführt, für welches die Rechnung 62.51 pCt. Blei ergibt.

Angewandt			Gefunden		
Bleisalz g	HgCl <sub>2</sub> g	Hg g	Hg + Pb g	Pb g	Pb Procente
1.4400	1.2243	0.90145	0.8046	0.90045	62.53
0.6833	0.4645	0.34303	0.7705	0.42747	62.56
0.6413	0.7335	0.54169	0.9428	0.40111	62.54
0.5122	0.5663	0.41821	0.7380	0.3198	62.44
0.3023	0.3198	0.23617	0.4248	0.18863	62.398
0.2215	0.1883	0.13906	0.2773	0.13824	62.41

Das Bleiamalgam ist in trockenem Zustande luftbeständig und verändert beim Aufbewahren im Exsiccator auch nach 24 Stunden sein Gewicht nicht. In feuchtem Zustande oxydirt es sich hingegen leicht; man darf es daher nach dem Abspülen mit Wasser nicht lange liegen lassen, sondern das letztere möglichst rasch durch Abspülen mit Alkohol und Aether entfernen. Die Oxydation geht immerhin nicht so rasch vor sich, dass die Bestimmungen ungenau ausfallen würden; es bleibt das Amalgam in feuchtem Zustande innerhalb fünf Minuten noch vollkommen unverändert, dann verliert es allmählich den Glanz und überzieht sich mit einem gelblichweissen Häutchen. In Salpetersäure ist es leicht löslich und hinterlässt auf der Platinschale häufig einen ganz schwachen Anflug von Platinschwarz.

Die Abscheidung des Bleis als Amalgam kann auch aus der wässrigen mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Lösung vorgenommen werden, welche man, um die Bildung von Bleisuperoxyd zu verhindern, mit etwas Kaliumnitrit versetzt; da die Menge des letzteren, welche eine freie Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit ohne stürmisches Entweichen der salpetrigen Säure aufzunehmen vermag, eine geringe ist, bildet sich bei der Elektrolyse an der positiven Elektrode auch eine dickere Schicht von Bleisuperoxyd, als in einer essigsauren Lösung, und muss man dasselbe durch öfteren Zusatz einiger Tropfen Kaliumnitritlösung wieder in Lösung bringen. Die Analyse dauert in diesem Falle auch länger, als bei Anwendung der essigsauren Lösung, und muss so lange fortgesetzt werden, bis sich an der positiven Elektrode kein Bleisuperoxyd mehr ansetzt und in der Flüssigkeit mit Schwefelammonium kein Blei nachweisbar ist.

Die Bestimmung des Bleis als Amalgam hat vor der bis jetzt gebräuchlichen den Vortheil, dass sie auch bei grösseren Mengen des Metalls anwendbar ist.

## 2. Abscheidung des Bleis aus alkalischen Lösungen.

Das Blei lässt sich auch aus alkalischer Lösung quantitativ als Amalgam abscheiden. Löst man das Bleisalz mit Quecksilberchlorid in Wasser auf, setzt einige Gramm Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher auf Zusatz von Jodkalium sich leicht auflöst. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser so weit, als die Grösse der Schale es zulässt, und leitet den elektrischen Strom hindurch. Das Blei scheidet sich vollständig ohne Superoxydbildung als Amalgam ab; wenn eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelammonium eine rein weiss gefärbte milchige Trübung gibt, ist die Elektrolyse beendigt.

Das Amalgam darf nur mit Wasser gewaschen werden, da, wie ich bereits oben erwähnte, das aus rein alkalischer Lösung gefällte Quecksilber nicht ohne Verlust mit Alkohol abgespült werden kann. Um das Amalgam möglichst rasch zu trocknen, wäscht man es einige Male mit heissem Wasser ab, lässt es abtropfen und bläst es trocken; da es sich in feuchtem Zustande leicht oxydirt, erhält man in der Regel zu hohe Resultate, so dass ich dieses Verfahren nicht zur Bestimmung, wohl aber zur Trennung des Bleis von anderen Metallen (z. B. Zinn und Arsen) empfehlen möchte.

Angewandt			Gefunden		
Bleinitrat	HgCl <sub>2</sub>	Hg	Hg + Pb	Pb	Pb
g	g	g	g	g	Procente
0.3287	0.7850	0.57972	0.7849	0.2052	62.43
0.4460	0.4738	0.3499	0.6300	0.2801	62.80
0.6761	0.4247	0.31364	0.7413	0.42766	63.25

Zur Trennung des Bleis von anderen Metallen (Zinn, Antimon, Arsen) wird sich voraussichtlich auch dessen Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung sehr gut eignen, trotzdem es sich hierbei zum Theil als Superoxyd abscheidet. Ich versetzte die Lösung von Bleinitrat und Quecksilberchlorid mit Weinsäure, dann mit Ammoniak im Ueberschuss und leitete den elektrischen Strom durch die Flüssigkeit, bis eine Probe derselben auf Zusatz von Schwefelammonium klar blieb. Das Blei schied sich zum grössten Theil als Amalgam ab, eine geringe Menge befand sich als Superoxyd auf der positiven Elektrode; ich goss nun die Flüssigkeit ab, spülte beide Elektroden mit Wasser ab, brachte in die Platinschale eine mit Kaliumnitrit versetzte und

mit Essigsäure angesäuerte Natriumacetatlösung und leitete den elektrischen Strom durch dieselbe, bis in der Flüssigkeit kein Blei mehr nachweisbar war, dann wurde das Amalgam in der oben angegebenen Weise gewaschen und getrocknet.

Bei Anwendung von 0.8555 g Bleinitrat und 1.7470 g Quecksilberchlorid (= 1.2902 g Quecksilber) wurden 1.8232 g Bleiamalgam erhalten, mithin wurden 0.5330 g oder 62.303 pCt. Blei erhalten.

Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung hatte sich das Bleiamalgam zum Theil in schwammiger Form, aber festhaftend abgeschieden; bei der Elektrolyse der essigsäuren Lösung verschwand die schwammige Masse allmählich vollständig und schliesslich bildete das Amalgam eine gleichförmige spiegelnde Fläche. Es zeigt dieser Versuch deutlich, dass, um ein gleichförmiges Amalgam zu erhalten, bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Flüssigkeit die Menge des vorhandenen Quecksilbers eine grössere sein muss, als bei Anwendung einer sauren Lösung. Dasselbe wurde auch bei der Abscheidung des Zinks und des Wismuths beobachtet.

#### Bestimmung des Wismuths.

Die Abscheidung des Wismuths als Amalgam geht am besten vor sich bei Anwendung saurer Lösungen; das Ammoniumoxalatdoppelsalz eignet sich nicht sehr zur Bestimmung desselben, weil das Wismuthoxalat in Ammoniumoxatlösung viel zu wenig löslich ist. Um bei Anwendung saurer Lösungen die Fällung basischer Salze zu verhindern, muss stets ein ziemlicher Ueberschuss an freier Säure vorhanden sein, welcher wieder aus verschiedenen Gründen vermieden werden muss, denn bei Anwesenheit einer grossen Menge freier Salpetersäure bildet sich an der positiven Elektrode auch eine grössere Menge von Wismuthsuperoxyd und geht die vollständige Abscheidung der Metalle schwerer vor sich, auch müssen diese womöglich ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen werden. Bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure findet an der positiven Elektrode eine starke Entwicklung von unterchloriger Säure statt, welche dem Arbeitenden sehr lästig wird. Ich vermied die Anwendung einer grossen Salzsäuremenge durch Zusatz von Jodkalium, indem sich das zuerst entstehende Wismuthjodid im Ueberschusse des letzteren zu einer orange-gelb gefärbten, klaren Flüssigkeit löst, welche ohne Abscheidung basischer Salze mit Wasser verdünnt werden kann. Eine zweite Art, bei Anwendung einer salzsauren Lösung einen zu grossen Ueberschuss an freier Säure zu vermeiden, besteht darin, die Flüssigkeit statt mit Wasser, mit Aethylalkohol zu verdünnen, denn sowohl Quecksilberchlorid, als auch Wismuthchlorid sind in Alkohol leicht löslich und bleibt die Lösung auch bei Zusatz einer grossen Menge Alkohol vollkommen klar.

Zu den Beleganalysen diente reines Wismuthoxyd (berechnet: 89.69 pCt. Wismuth), welches ich mir theils durch Glühen von reinstem

basischen Wismuthnitrat, theils durch Oxydation von metallischem Wismuth mit Salpetersäure darstellte; Hr. Prof. Dr. A. Classen hatte die Freundlichkeit, mir reinstes Wismuthmetall, welches er auch bei der Atomgewichtsbestimmung benutzt hatte, zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

1. Abscheidung des Wismuths aus Jodkaliumlösung. Das Wismuthoxyd wurde mit einer gewogenen Menge Quecksilberchlorid in der Platinschale in Salzsäure gelöst; hierauf setzte ich Jodkaliumlösung hinzu, bis der durch letztere erzeugte Niederschlag sich wieder gelöst hatte und verdünnte so weit als möglich mit Wasser. Bei der Elektrolyse dieser Flüssigkeit schied sich das Wismuthamalgam sehr gut ab, während sich das freie Jod in Form einer blasigen Masse an der Oberfläche derselben ansammelte. Als eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium vollkommen klar blieb, goss ich, wie ich oben bei der Bestimmung des Quecksilbers angegeben habe, ohne Unterbrechung des Stromes einige Kubikcentimeter concentrirte Natronlauge in die Schale, mischte durch Auf- und Abbewegen der positiven Elektrode, bis das Jod ganz gelöst war und liess den verstärkten elektrischen Strom noch eine Stunde hindurchgehen, bis eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von Natriumsulfit (zur Reduction des Jodats) und Schwefelammonium keine Braunfärbung mehr gab; das Amalgam wurde dann in gewohnter Weise gewaschen und getrocknet.

Das Wismuthamalgam ist, wenn nicht zu wenig Quecksilber genommen wurde, silberweiss metallglänzend; war die Menge des Quecksilbers zu gering, so ist es mit einem braunschwarzen Ueberzuge von amorphem Wismuth versehen, welcher aber hinlänglich festhaftet, sodass bei vorsichtigem Abspülen nichts verloren geht. Das Amalgam ist luftbeständig; sein Gewicht ändert sich auch bei mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator und selbst an freier Luft nicht; auch nach dreistündigem Erhitzen im Luftbade auf 90° verändert sich weder sein Gewicht, noch sein Aussehen.

Angewandt			Gefunden		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgCl <sub>2</sub>	Hg	Hg + Bi	Bi	Bi
g	g	g	g	g	g
0.6968	1.8352	1.3553	1.9790	0.6237	89.51
0.4213	0.9317	0.68806	1.0653	0.37724	89.54
0.4098	1.1258	0.83140	1.1992	0.3678	89.75
0.3589	0.8332	0.61532	0.9369	0.32158	89.60
0.2760	0.8408	0.62093	0.8681	0.2472	89.565
0.2154	1.0210	0.75401	0.9470	0.19299	89.59

2. Abscheidung des Wismuths aus salzsaurer mit Alkohol versetzter Lösung. Das Gemenge von Wismuthoxyd und Quecksilberchlorid wurde in Salzsäure gelöst; die Lösung versetzte ich mit etwa 50 ccm 96procentigen Alkohols, mischte durch Umrühren mit der positiven Elektrode und setzte nun allmählich und unter Umrühren soviel Wasser hinzu, dass die Oberfläche der Flüssigkeit mindestens 1 cm vom Rande der Schale entfernt war, worauf der elektrische Strom eingeleitet wurde. Es ist nicht vortheilhaft, die Lösung der Chloride ausschliesslich mit Alkohol zu verdünnen, weil die alkoholische Lösung grosse Neigung hat, zum Theil über den Rand der Schale hinauszukriechen, wodurch ein Verlust entsteht. Bei Anwendung einer Mischung von Alkohol mit seinem doppelten Raumtheil Wasser findet kein Herauskriechen der Flüssigkeit statt. Das Wismuthamalgam scheidet sich sehr gleichmässig als spiegelnder Ueberzug ab, während sich an der positiven Elektrode Acetaldehyd und dessen Chlorsubstitutionsproducte bilden. Wenn eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium klar bleibt, giesst man die Flüssigkeit ab und wäscht das Amalgam rasch in üblicher Weise ab. In einigen Fällen habe ich auch die freie Säure, wie bei der Jodkaliummethode das freie Jod, durch Zusatz von Natronlauge neutralisirt und dann erst die Flüssigkeit vom Amalgam abgegossen; letzteres besitzt dieselben Eigenschaften, wie das aus Jodkaliumlösung erhaltene.

Angewandt				Gefunden	
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	HgCl	Hg	Hg + Bi	Bi	Bi
g	g	g	g	g	Procente
0.8330	2.1825	1.61178	2.3592	0.74742	89.726
0.6498	1.9420	1.43417	2.0175	0.58333	89.77
0.5247	1.3481	0.99557	1.4655	0.46993	89.56
0.3676	1.1845	0.87475	1.2045	0.32975	89.70
0.3453	1.1455	0.84595	1.1553	0.30935	89.58
0.1788	0.7210	0.53246	0.6927	0.16024	89.62
0.1614	0.5931	0.4380	0.5825	0.1445	89.52

Beide vorstehend beschriebenen Methoden geben gute Resultate, mag das Wismuth in geringer oder grösserer Menge vorhanden sein. Bei Anwesenheit von viel Wismuth wäre jedoch die zweite Methode vorzuziehen, da man bei der zuerst beschriebenen Methode auch eine grosse Menge von Jodkalium zur Bildung der Doppelsalze benöthigen würde, was eine Abscheidung einer unliebsam grossen Menge von Jod bei der Elektrolyse zur Folge hätte.

3. Abscheidung des Wismuths aus salpetersaurer und aus ammoniakalischer Lösung. Das Wismuth lässt sich auch aus salpetersaurer Lösung als Amalgam abscheiden, doch muss die Menge des Quecksilbers im Verhältniss zum Wismuth eine weit grössere sein (auf 1 Theil Wismuth mindestens 4 Theile Quecksilber), als bei den vorstehend beschriebenen Methoden. Die Bildung von Wismuth-superoxyd vermeidet man durch Zusatz von Weinsäure. Ich löste Wismuth- und Quecksilberoxyd in Salpetersäure, setzte Weinsäure hinzu und verdünnte die Lösung mit Wasser. Das bei der Elektrolyse erhaltene Amalgam wurde in bekannter Weise gewaschen und getrocknet. Das Quecksilberoxyd enthielt 92.076 pCt Quecksilber.

0.8140 g in Salpetersäure gelöst, ergaben bei der Elektrolyse 0.7494 g Quecksilber.

Angewandt			Gefunden		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	HgO g	Hg g	Bi + Hg g	Bi g	Bi Procente
0.4871	1.5426	1.42034	1.8562	0.43586	89.48
0.4903	2.2335	2.0564	2.4977	0.4403	89.80

Aus einer mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung kann das Wismuth ebenfalls vollständig als Amalgam abgeschieden werden, doch muss man auch hier, wie bei der Fällung aus salpetersaurer Lösung, viel Quecksilberchlorid anwenden, da sich das Wismuth sonst zum Theil in Form eines amorphen, braunschwarzen Pulvers abscheidet, welches schwer ohne Verlust mit Wasser abgespült werden kann. Ich möchte daher die Abscheidung des Wismuths als Amalgam aus ammoniakalischer Lösung nicht zur Bestimmung, sondern nur zur Trennung desselben von anderen Metallen (z. B. Zinn, Antimon und Arsen) anempfehlen.

#### Bestimmung des Antimons.

Es ist bekannt, dass die elektrolytische Bestimmung des Antimons besondere Schwierigkeiten bietet und dass man nur bei sorgfältiger Arbeit und nach Prof. Dr. Classen bei Anwesenheit von höchstens 0.16 g Antimon einen gut haftenden Niederschlag erhält. Die Löslichkeit des Quecksilbers in Schwefelnatriumlösung und die Leichtigkeit, mit welcher dieses Metall elektrolytisch gefällt wird, machten es von vornherein wahrscheinlich, dass die Bestimmung des Antimons als Amalgam gut vor sich gehen würde. In der That bietet dieselbe keine Schwierigkeiten. Auf 1 Theil Antimon müssen etwa 2 Theile Quecksilber in der Lösung vorhanden sein; eine grössere Menge von

Quecksilber schadet jedoch nicht und ist bei Anwesenheit von viel Antimon sogar vortheilhaft.

Die Beleganalysen wurden mit reinem Brechweinstein (enthaltend 36.24 pCt. Antimon) ausgeführt. Das Antimon muss, da Quecksilbersalze in alkalischer und sulfoalkalischer Lösung durch Antimonoxyd unter Abscheidung von metallischem Quecksilber reduziert werden, stets in Form von Pentoxyd vorhanden sein. Ich löste das in der Platinschale befindliche Gemenge von Brechweinstein und Quecksilberchlorid in warmem Wasser unter Zusatz von starkem Bromwasser, bis nach erfolgter vollständiger Lösung diese durch freies Brom gelb gefärbt war; hierauf setzte ich die von Prof. Classen angegebene mit Natriumhydroxyd versetzte Schwefelnatriumlösung hinzu, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hatte, verdünnte so weit als es die Grösse der Schale zuließ mit Wasser und leitete den elektrischen Strom durch die Flüssigkeit. Auch hier schied sich, wie bei der Bestimmung des Quecksilbers allein, an der positiven Elektrode eine geringe Menge von schwarzem Schwefelquecksilber ab, welches gegen Ende der Elektrolyse wieder verschwand, so dass die positive Elektrode schliesslich mit einer dünnen Kruste von gelbem Schwefel bedeckt war. Als eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine rein weisse milchige Fällung gab, wurde die Schwefelalkalilösung abgegossen, worauf das Amalgam in üblicher Weise ohne Verlust gewaschen und getrocknet werden konnte.

Angewandt			Gefunden		
Antimonsalz g	HgCl <sub>2</sub> g	Hg g	Hg + Sb g	Sb g	Sb Procente
2.6047	2.7837	2.05576	2.9944	0.93864	36.04
1.3597	1.2789	0.94447	1.4347	0.49023	36.05
1.0257	1.2268	0.90599	1.2765	0.37051	36.12
0.9123	0.3773	0.54184	0.8725	0.33066	36.24
0.6393	0.7759	0.57300	0.8045	0.2315	36.21
0.4983	0.5940	0.43667	0.6162	0.17953	36.03
0.4003	0.5995	0.44273	0.5870	0.14427	36.04

Das Antimonamalgam besitzt eine stahlgraue Farbe und ist luftbeständig; in einer Mischung von Weinsäure und verdünnter Salpetersäure löst es sich vollständig auf, hinterlässt auf der Schale zumeist einen ganz dünnen Anflug von Platinschwarz. Die Abscheidung des Antimons als Amalgam hat den Vortheil, dass beliebig grosse Mengen desselben abgeschieden werden können, vorausgesetzt, dass das Gefäss,

in welchem die Elektrolyse vorgenommen wird, auch genügend gross ist. Da Zinn, wenn es als Oxyd vorhanden ist, weder aus concentrirter alkalischer, noch aus sulfoalkalischer Lösung durch den elektrischen Strom abgeschieden wird, eignet sich die Amalgammethode voraussichtlich auch sehr gut zur Trennung des Antimons von demselben.

Wird eine mit Weinsäure versetzte ammoniakalische Antimonlösung der Elektrolyse unterworfen, so scheidet sich kein Antimon ab. Ich löste Brechweinstein und Quecksilberchlorid in Wasser, oxydirte mit Bromwasser, fügte Weinsäure, dann Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnte die Lösung mit Wasser; bei der Elektrolyse wurde nur das Quecksilber abgeschieden, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Angewandt			Gefunden	
Antimonsalz g	Hg Cl <sub>2</sub> g	Hg g	Hg g	Hg Procente
0.5022	0.9482	0.70024	0.7012	73.95
1.1335	1.7470	1.29016	1.2902	73.85

Die Nichtfällbarkeit des Antimons aus ammoniakalischer Lösung wird sich vermuthlich sehr gut zur Trennung desselben von Blei, Wismuth und anderen Metallen eignen.

#### Abscheidung des Arsens als Amalgam.

Meine Versuche, das Arsen ebenfalls als Amalgam auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, haben bisher noch keinen Erfolg gehabt. Das Arsen bietet aus dem Grunde Schwierigkeiten, weil es zum Theil oder ganz als Arsenwasserstoff entweicht. Eine Bestimmung des Arsens auf elektrolytischem Wege wird dann möglich sein, wenn es gelingen wird, das Entweichen desselben als Arsenwasserstoff vollständig zu verhindern, beziehungsweise das letztere im Augenblicke seines Entstehens zu zersetzen; ich beabsichtige, meine Versuche in dieser Richtung noch fortzusetzen. Vorläufig versuchte ich, die Abscheidung des Arsens aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid vorzunehmen und setzte der Flüssigkeit Jodkalium hinzu, in der Absicht, den Arsenwasserstoff durch das bei der Elektrolyse abgeschiedene Jod zu zersetzen. Meine Versuche hatten insofern Erfolg, als es mir thatsächlich gelang, den grössten Theil des Arsens als Amalgam abzuscheiden.

Bei Anwendung von 0.2662 g Arsentrioxyd und 0.6102 g Quecksilberchlorid (= 0.45063 g Quecksilber) wurden 0.6359 g Arsenamalgam erhalten, entsprechend 0.18527 g oder 69.59 pCt. Arsen (Arsentrioxyd enthält 75.78 pCt. Arsen).



Das Arsenamalgam besitzt eine braunschwarze Farbe mit bläulichem Schein, es lässt sich gut auswaschen und scheint sich an trockener Luft nicht zu verändern.

Vorstehend beschriebene Bestimmungsmethoden beabsichtige ich in nächster Zeit zur Trennung verschiedener Metalle von einander anzuwenden und möchte mir die Ausarbeitung der angedeuteten Trennungsmethoden vorbehalten.

Aachen, am 8. August 1891.

---

#### 446. Reinh. Blochmann und Rud. Blochmann: Vorlesungsversuch zum Nachweise der Dissociation des Salmiaks.

(Eingegangen am 14. August.)

Es fehlt nicht an Vorschlägen zum Nachweise der Dissociation des Salmiaks durch die Hitze, die wir L. Pebal<sup>1)</sup> und K. Than<sup>2)</sup>, C. Böttinger<sup>3)</sup>, D. Tommasi<sup>4)</sup> und A. Brenemann<sup>5)</sup> verdanken. Den Anforderungen eines Vorlesungsversuchs, sichere, schnelle und leichte Ausführung, entsprechen die beschriebenen Versuche nicht in gleichem Maasse.

In sehr einfacher Weise lässt sich die Dissociation des Salmiaks durch die Hitze folgendermaassen zeigen.

Ein unten zugeschmolzenes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase wird an seinem oberen Ende mit einer metallenen Klemme senkrecht an ein Stativ befestigt. Um die Hitze vom oberen Theile des Röhrchens möglichst abzuhalten, schiebt man ein Stück Drahtnetz von etwa 10 cm im Quadrat, in dessen Mitte sich ein kleines Loch befindet, von unten auf das Röhrchen bis unter die Klemme; dasselbe wird durch die federnde Wirkung der Drahtstückchen von selbst am Röhrchen festgehalten.

Das Erhitzen des Röhrchens erfolgt mit der vollen Flamme eines Bunsen-Brenners, den man so neben das Röhrchen stellt, dass die Spitze der inneren Verbrennungszone der Flamme mit dem Boden des Röhrchens in eine Horizontale fällt. Nach diesen Vorbereitungen

---

1) Ann. Chem. Pharm. 123, 199.

2) Ann. Chem. Pharm. 131, 131.

3) Diese Berichte XI, 1546.

4) Diese Berichte XIV, 353.

5) Diese Berichte XXIII, 560.