

118. Edgar F. Smith und D. L. Wallace: Elektrolytische Trennungen.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In früheren Mittheilungen ¹⁾ unseres Laboratoriums wurde nachgewiesen, dass Gold aus seinen Doppelcyanlösungen mittelst des Stromes vollständig ausgeschieden wird, und ferner, dass dasselbe mit gleichem Erfolge aus einer Lösung von Goldnatriumsulfid niedergeschlagen werden kann. In letzterer Form kann Gold auf elektrolytischem Wege von Arsen, Wolfram, Molybdän u. s. w. getrennt werden ²⁾.

Im Laufe des vergangenen Jahres wurden Versuche gemacht, um festzustellen, ob die Trennung obiger Metalle von Gold mit demselben Erfolge in Gegenwart eines Ueberschusses von Cyankalium herbeigeführt werden könne. Die Bedingungen, unter welchen diese Trennungen günstig verlaufen, sind in Folgendem angegeben:

Die Temperatur der Luft scheint auf die Schnelligkeit, mit welcher das aufgelöste Gold abgeschieden wird, einen bedeutenden Einfluss auszuüben.

Es stellte sich z. B. heraus, dass in einer Reihe von Platinschalen, welche sich, während kalter Witterung, in der Nähe eines Fensters befanden, diejenigen einen Niederschlag des Metalles an ihrer Innenseite aufwiesen, welche am weitesten vom Fenster entfernt waren. In keinem der angeführten Fälle war jedoch die Trennung eine vollständige.

Da die Frage, bis zu welchem Grade die Abscheidung dieses Metalles durch wechselnde Kältegrade beeinflusst wird, von höchstem Interesse ist, wurde dieselbe zum Gegenstand einer speciellen Untersuchung ausersehen, und die bevorstehenden Resultate werden demnach das Thema eines späteren Berichtes bilden.

Trennung von Gold und Arsen.

Viele Versuche erwiesen sich als nothwendig, ehe es gelang, günstige Bedingungen für die erfolgreiche Trennung dieser Metalle in Cyankaliumlösung festzustellen. Grössere Mengen von Cyankalium verzögern das Abscheiden des Goldes, und sobald ein stärkerer Strom verwandt wird, um das Metall völlig niederzuschlagen, bilden sich Flecken von Arsen auf der ganzen Oberfläche des Goldes.

1. Zu 10 ccm Goldchlorid (= 0.1240 g Gold) wurden 10 ccm Arseniklösung (= 0.1000 g Metall) hinzugefügt, sowie 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 13, 417.

²⁾ Proceedings, Chem. Sec. Fr. Inst. 3, 20.

Ein Strom, welcher 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte vierzehn Stunden lang auf die Lösung ein. Das Gewicht des niedergeschlagenen Goldes betrug 0.1248 g. Dasselbe enthielt kein Arsen.

2. Zu einer Lösung von 10 ccm Goldchlorid (= 0.1027 g Gold) wurden 10 ccm einer Arseniklösung (= 0.1000 g Metall), 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser gegeben. Der Strom, welcher diese Lösung passirte, erzeugte 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das Ausscheiden wurde eben so lange als in dem oben angeführten Versuch fortgesetzt. Das Gold enthielt kein Arsen und wog 0.1027 g.

3. In diesem Versuch waren die Bedingungen genau dieselben wie die unter 2 angegebenen. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1020 g.

Diese Resultate sind für allgemeine Analysen genau genug und beweisen, dass die Trennungen bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften wohl ausführbar sind.

Trennung von Gold und Molybdän.

Diese Trennung ging glatt von Statten, da das Molybdän nicht im geringsten die Neigung zeigte, sich mit dem Golde zugleich auszuscheiden. Ein stärkerer Strom kann bei dieser Trennung mit Vortheil verwandt werden, wiewohl die in den folgenden Versuchen angegebenen Stromstärken vollauf genügen, um eine vollständige Trennung des Metalles im Laufe einer Nacht herbeizuführen.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte auf folgende Lösung ein: 10 ccm Goldchloridlösung (= 0.1027 g Gold), 10 ccm molybdänsaures Ammoniak (= 0.1000 g Molybdän), 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1024 g.

2. Ein dem unter 1 angegebenen gleicher Strom wirkte auf eine ähnliche zusammengesetzte Lösung ein, — nur mit dem Unterschied, dass das gelöste Gold 0.1277 g betrug. Das erhaltene Gold wog 0.1275 g.

3. Unter denselben Bedingungen wie in 2 und bei einer Stromstärke von 1.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute wog das ausgeschiedene Metall 0.1274 g.

Der bei der Trennung von Arsen erhaltene Niederschlag hatte eine hellgelbe Farbe, während das metallische Gold bei der Trennung von Molybdän stets eine tiefgelbe, — nahezu orangefarbene, — Schattirung zeigte. Der Niederschlag haftete in beiden Fällen an den Seiten der Gefäße, war aber rau und glanzlos. —

Trennung von Gold und Wolfram.

Zu dieser Trennung wurde das Wolfram zuerst als Wolframsäure abgewogen, in Natronhydrat oder Kalihydrat aufgelöst und dann dem Doppelsalz von Goldcyan zugefügt.

Wenn dieses Verfahren eingehalten wurde, stellte sich stets heraus, dass das Metall bei Einwirkung des Stromes nur sehr langsam ausgeschieden wurde, und in jedem Falle war der Niederschlag unvollständig. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wurde die Wolframsäure in einem bestimmten Volumen von Cyankaliumlösung aufgelöst und in dieser Form in die Goldlösung eingetragen.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte während eines Zeitraumes von vierzehn bis sechzehn Stunden auf folgende Mischung ein: 10 ccm Goldchlorid (0.1027 g Gold), 0.1 g Wolfram, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1020 g.

Bei einer Stromstärke von 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute und folgender Zusammensetzung: 0.1277 g Gold, 0.1200 g Wolfram, 0.75 g Cyankalium, wog das niedergeschlagene Gold 0.1285 g.

3. Unter ähnlichen Verhältnissen wie in 2 und bei einer Stromstärke von 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute betrug das Gewicht des niedergeschlagenen Goldes 0.1280 g.

Zwei Versuche, während welcher der einwirkende Strom nur 1.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, ergaben, dass eine bedeutende Quantität Gold in Lösung blieb. Das niedergeschlagene Gold hatte eine tiefgelbe Farbe. Obgleich der Niederschlag rau und glanzlos war und grösstentheils an den Schalen haftete, zeigte er dennoch eine Neigung zu schwammiger Consistenz.

Die oben angeführten Versuche beweisen, dass die Elektrolyse der Cyanlösung bei der Trennung des Goldes von Arsen, Wolfram und Molybdän angewandt werden kann und uns damit eine zweite Methode zur Trennung dieser Metalle auf elektrolytischem Wege geboten ist. Die Schnelligkeit jedoch, mit welcher Gold aus einer alkalischen Sulfidlösung niedergeschlagen werden kann, und die weitläufigen Bedingungen, unter denen diese Trennung vor sich geht, empfehlen seine Anwendung bei der Trennung des Goldes von den erwähnten Metallen.

Trennung von Gold und Osmium.

Zu den folgenden Trennungen wurde Osmium als Osmiamid verwandt. Unter den später angegebenen Bedingungen stellten sich keine Schwierigkeiten ein.

1. Ein Strom, welcher 2.4 ccm elektrolytisches Gas in der Minute erzeugte, wirkte zwölf Stunden lang auf: 0.1277 g Goldchlorid, 0.1500 g

Osmium, 0.75 ccm Cyankaliumlösung und 150 ccm Wasser ein. Der Goldniederschlag wog 0.1278 g.

2. Eine zweite Schale, welche 0.1275 g Gold, 0.1500 g Osmium, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser enthielt, wurde der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 2.2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1275 g.

3. Unter gleichen Verhältnissen wie in 2, jedoch unter Einwirkung eines Stromes, welcher 2.8 ccm in der Minute entwickelte, wog das erhaltene Gold 0.1276 g.

Der bei diesen drei Versuchen erhaltene Goldniederschlag war glänzend und zusammenhängend.

Da die Metalle Cadmium, Silber und Quecksilber ohne besondere Schwierigkeit aus Lösungen der Doppelcyanide niedergeschlagen werden, wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob die Abscheidung derselben von Osmium ebenso erfolgreich bewerkstelligt werden könne. Die folgenden Versuche beweisen endgültig die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Trennung von Cadmium und Osmium.

1. Ein Strom, welcher 2.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte über Nacht auf eine bis auf 150 ccm verdünnte Lösung ein, welche 0.1713 g Cadmium, 0.1500 g Osmium und 1.5 g Cyankalium enthielt. Der Cadmiumniederschlag fiel nach Wunsch aus und wog 0.1696 g.

2. Unter genau denselben Bedingungen wie in dem vorhergehenden Versuche wog der Cadmiumniederschlag 0.1708 g.

3. In diesem Versuche betrug die verwandte Cyankaliummenge nahezu ein Gramm. Der Strom erzeugte 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Der Cadmiumniederschlag wog 0.1704 g.

4. Bei gleichen Bedingungen wie unter 3 und 4 und einer Stromstärke von 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute wog das niedergeschlagene Cadmium 0.1699 g.

Obwohl Cadmium mit geringer Schwierigkeit aus Cyankalium-Lösungen niedergeschlagen wird, ist es dennoch stets angebracht, die verwandte Cyankaliummenge soweit zu reduciren, dass die Abscheidung der verbundenen Metalle dadurch nicht beeinträchtigt wird. Der Cadmiumniederschlag sollte ohne Stromunterbrechung gewaschen werden, im Falle die letzten Metallspuren verlangt und eine genaue Bestimmung gewünscht wird.

Trennung von Silber und Osmium.

1. Ein Strom, welcher 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte während der Nacht auf eine Mischung von

0.1090 g Silber, 0.1500 g Osmium, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser ein. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1087 g.

2. Dieser Versuch differirte von dem vorhergehenden darin, dass ein Strom von 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute verwandt wurde. Das Gewicht des erhaltenen Silbers war 0.1096 g.

3. Bei diesem Versuche wurde der Strom bis auf 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute gesteigert, während die übrigen Bedingungen dieselben blieben. Die zur völligen Trennung des Silbers nothwendige Zeit belief sich auf sieben Stunden. Der Silberniederschlag wog 0.1088 g.

Trennung von Quecksilber und Osmium.

1. 10 ccm einer Quecksilberchlorid-Lösung (= 0.1927 g Quecksilber), 0.1500 g Osmium, 1.5 g Cyankalium und 150 ccm Wasser wurden der Einwirkung eines Stromes von 1.6 ccm elektrolytischen Gases sechzehn Stunden lang ausgesetzt. Der Quecksilberniederschlag wog 0.1931 g.

2. 10 ccm Quecksilberchlorid-Lösung (= 0.1927 g Quecksilber), 0.1500 g Osmium, 1.5 g Cyankalium und 150 ccm Wasser wurden sechzehn Stunden lang der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 0.7 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Der Quecksilberniederschlag wog 0.1930 g.

3. Unter denselben Bedingungen wie in 1 und 2, jedoch unter Einwirkung eines Stromes von 1.9 ccm elektrolytischen Gases in der Minute wog der ausgeschiedene Quecksilberniederschlag 0.1934 g.

Bei der Trennung des Goldes von Wolfram wurde die Thatsache hervorgehoben, dass, wenn die Wolframsäure in kaustischem Kali aufgelöst und diese Lösung der Goldlösung zugegeben wird, das letztere Metall sich nur unvollständig niederschlägt, selbst wenn alle anderen Bedingungen einer völligen Ausscheidung günstig sind. Dieses Verhalten des Goldes veranlasste uns zur Einführung einer bestimmten Menge kaustischen Kalis in Goldlösungen von bekannter Stärke und bekanntem Cyankaliumgehalt. So schlug z. B. ein Strom von 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute, welcher auf 0.1277 g Gold in Gegenwart von 0.75 g Cyankalium einwirkte, das Metall vollständig in sechzehn Stunden nieder. Eine ähnliche Lösung, zu welcher 2 g kaustisches Kali gegeben worden waren, setzte unter Einwirkung eines gleichen oder selbst stärkeren Stromes kein Metall ab. Selbst nach längerer Zeit war auf der verwendeten Schale nicht die geringste Spur von Gold sichtbar. Silber wurde dagegen unter denselben für Gold angegebenen Bedingungen bei Einwirkung eines Stromes von 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute völlig niedergeschlagen. Diese Thatsache ergibt sich aus dem folgenden Versuch, welcher nur ein Beispiel aus vielen von uns angestellten Zersetzungen ist:

Zu 10 ccm Silberlösung (= 0.1090 g Silber) wurden 0.75 ccm Cyankalium, 2 g Aetzkali und 150 ccm Wasser gegeben, während der verwandte Strom 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1085 g.

Nachdem das auffallend verschiedene Verhalten dieser beiden Metalle unter den angegebenen Bedingungen constatirt worden war, wurden Versuche angestellt, um festzustellen, welches Resultat sich ergeben würde, im Falle beide Metalle zusammen vorhanden sind. Die Trennungen gelangen jedoch nicht. Das Silber wurde häufig völlig weiss in Farbe ausgeschieden, jedoch ergab sich nach dem Wägen und Auflösen in Salpetersäure, dass es eine Lage Gold überdeckte. Bisweilen hatte der Niederschlag eine gelbe Farbe und bestand durchweg aus einer Mischung beider Metalle. Da sich als Resultat zahlreicher Versuche herausstellte, dass sich unter den angegebenen Bedingungen nahezu 0.0148 g metallisches Silber niederschlug, wurde der Ausscheidungsprocess einer genauen Beobachtung unterworfen. Nach Verlauf der zur völligen Trennung des Silbers berechneten Zeit wurde die Oberfläche der Flüssigkeit erhöht und die Einwirkung des Stromes noch zehn Minuten lang fortgesetzt. Sobald die Ausscheidung des Silbers aufhörte, wurde der Strom unterbrochen, der völlig weisse Niederschlag sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen. Er hatte ein Gewicht von 0.1090 g, welches Gewicht genau mit der theoretischen Silbermenge in der elektrolysirten Lösung correspondirte. Beim Auflösen des Niederschlages in Salpetersäure blieb eine Lage von Gold zurück. Andere Bedingungen ergaben keine günstigeren Resultate. Hierauf wurde die Trennung des Quecksilbers von Gold in Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalt an kaustischem Kali beobachtet. Wiederholte Versuche ergaben ungenügende Resultate und die weitere Untersuchung wurde daher aufgegeben.

Kaustisches Kali verhindert die elektrolytische Trennung des Cadmiums aus Doppelcyanlösungen nicht. Die von Smith und Fränke¹⁾ veröffentlichten Berichte ergeben, dass die elektrolytische Trennung des Cadmiums von Nickel in Cyankaliumlösung nicht gelang. Wir nahmen an, dass die Einführung kaustischen Kalis möglicherweise in diesem Falle von Nutzen sein könne. Die Resultate, welche in den unten beschriebenen Versuchen angeführt sind, beweisen die Richtigkeit dieser Annahme und dass diese Trennung zuverlässig und genau ist.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte während der Nacht auf 10 ccm einer Lösung schwefelsauren Cadmiums (= 0.1723 g Cadmium), 0.1600 g Nickel, 2 g kaustischen Kalis und 150 ccm Wasser ein. Der Cadmiumniederschlag wog 0.1723 g.

¹⁾ Proceedings Chem. Section, Fr. Inst., 2, 3.

2. Dieselben Bedingungen wie unter 1 wurden eingehalten, — der Strom erzeugte 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das niedergeschlagene Cadmium wog 0.1723 g.

3. Dieselben Bedingungen wie unter 1; der Strom jedoch gab 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das Cadmium wog 0.1725 g.

In diesen und anderen Versuchen wurden die Niederschläge sorgfältig auf Nickel geprüft, es fand sich jedoch nicht vor.

Es wurden auch Versuche gemacht, um Gold aus seiner Lösung in Schwefelammonium anzuscheiden, jedoch erwiesen sich sämtliche Resultate als zu niedrig. Die Trennung des Goldes von Zinn in Lösungen dieser Art missglückte ebenfalls. Beide Metalle waren stets in den Niederschlägen (metallischen) vorhanden und dies war auch dann der Fall, wenn der Strom auf 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute reducirt wurde.

Es ist kaum nöthig zu wiederholen, dass das ausgeschiedene Metall bei allen unseren Versuchen sorgfältig auf dasjenige Metall geprüft wurde, von welchem es getrennt werden sollte, noch scheint es nothwendig, unsere Methode des Auswaschens und Trocknens näher zu beschreiben, da dieselbe bereits in früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand in diesen Berichten und anderen Zeitschriften veröffentlicht wurde.

Universität von Pennsylvanien, den 10. Februar 1892.

119. E. Noelting: Ueber die Nitrirung der Butyltoluol- und Butylxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 1. März.)

In den Sulfonsäuren der Phenole werden bekanntlich durch Behandlung selbst mit verdünnter Salpetersäure die Sulfongruppen leicht abgespalten, und es entstehen im Allgemeinen nicht nitrierte Phenolsulfonsäuren, sondern nitrierte Phenole. So wird die Pikrinsäure z. B. im Grossen nicht durch Nitrirung von Phenol, sondern von Phenolsulfonsäure erhalten, das Martiusgelb, (Dinitronaphtol) wird aus 1.2.4. α -Naphtholdisulfonsäure erhalten u. s. w. In den Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist die Sulfongruppe