

weitere Mengen dieses Reactionsproducts und eventuell auch noch Phenylformazyl gewonnen werden.

Bei der Ausführung dieser und der in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche hatte ich mich der geschickten Assistenz des Herrn Dr. Kuhlemann zu erfreuen.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. eidgen. Polytechnicums.

31. Alex Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Zehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.

Die Abscheidung des Bleies als Superoxyd erfordert bekanntlich die genaue Einhaltung verschiedener Bedingungen. Nach den Angaben, welche wir Luckow verdanken, ist zur vollständigen Oxydation zu Superoxyd zunächst eine gewisse Menge von Salpetersäure erforderlich. Die letztere richtet sich, wie zuerst im elektrochemischen Laboratorium der Münchener technischen Hochschule festgestellt wurde, nach der Temperatur der Flüssigkeit und der anzuwendenden Stromdichte. Bezüglich der letzteren wurde ermittelt, dass dieselbe abhängig ist von der Beschaffenheit der Anode; bei sehr glatter Oberfläche darf dieselbe nur 0.05 Ampère (pro 100 qcm Elektrodenoberfläche), sonst 0.5 Ampère betragen.¹⁾ Selbst bei Einhaltung der Bedingungen ist die Menge von Blei, welche man als Superoxyd festhaftend niederschlagen kann, eine relativ geringe.²⁾ Die rasche Abscheidung von grösseren Mengen von Bleisuperoxyd, vollständig festhaftend wie ein Metall, gelingt nun ohne weiteres, wenn man die als Anode dienende Platinschale auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattirt.³⁾ Bei Anwendung dieser Schalen ist es möglich, innerhalb wenig Stunden, Mengen bis 4 g Bleisuperoxyd, auf 100 qcm Oberfläche, mit einem Strome von 1.5 Ampère niederzuschlagen. Zur Ausführung der Blei-

¹⁾ Die näheren Angaben sind in meinem Handbuch der Elektrolyse (S. 89) enthalten.

²⁾ Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen beträgt dieselbe im Maximum 0.15 g PbO₂ pro 100 qcm Oberfläche, während nach den Mittheilungen von Dr. Cohen (Chem.-Ztg. 1893, No. 98) bis 0.3 g abgeschieden werden können.

³⁾ Die Platinschmelze von G. Siebert in Hanau hat auf meine Veranlassung die Mattirung in gedachter Art tadellos ausgeführt. Derartig mattirte Schalen sind selbstverständlich zu jeder anderen elektrolytischen Bestimmung verwendbar.

bestimmung fügt man nach erfolgter Lösung des Bleisalzes 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.35—1.38) hinzu, verdünnt mit Wasser auf circa 100 ccm, erwärmt auf 50—60° und elektrolysiert mit einem Strom von $N. D_{100} = 1.5 - 1.7$ Ampère. Setzt man das Erwärmen während der Elektrolyse fort, so ist die Fällung, bei Mengen bis 1.5 g Bleisuperoxyd, schon nach etwa 3 Stunden, bei grösseren Mengen nach 4—5 Stunden beendet. Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich durch Zusatz von circa 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benutzten Elektrodenoberfläche. Der Niederschlag wird, wenn eine Schwärzung nach 10—15 Minuten nicht sichtbar ist, nach erfolgter Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 180—190° getrocknet.¹⁾ Der Rückstand ist wasserfreies Superoxyd. Die Spannung der Stromquelle beeinflusst die Beschaffenheit des Bleisuperoxyds nicht; bei den Versuchen variierte dieselbe zwischen 4—8 Volt.

Wenn es sich darum handelt, Blei und Kupfer nebeneinander zu bestimmen, so verdünnt man die 20 ccm Salpetersäure enthaltende Lösung auf nur 75 ccm, elektrolysiert die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère (entsprechend $N. D_{100} = 1.5$ bis 1.7 Ampère) und unterbricht die Elektrolyse bereits nach einer Stunde; die grösste Menge des vorhandenen Bleies (98—99 pCt., wenn bis 0.5 g Blei in Lösung ist) ist als Superoxyd ausgeschieden, während die Kathode noch kein Kupfer aufweist. Man unterbricht nun den Strom und überträgt die Flüssigkeit in eine andere tarirte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser aus, welches der Kupferlösung zugefügt wird und bestimmt nach dem Trocknen dessen Gewicht. Zur elektrolytischen Fällung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte tiefblaue Kupferlösung entsteht und fügt alsdann etwa 5 ccm Salpetersäure hinzu. Die Platinschale verbindet man nunmehr mit dem negativen Pol der Stromquelle und wendet als Anode, zur Aufnahme des Restes von Bleisuperoxyd, die von mir früher beschriebene durchlöcherter Platinblech- oder Eimerelektrode²⁾ ebenfalls mattirt, an, deren Gewicht vorher ermittelt wurde. Nach völligem Erkalten der auf 120—150 ccm verdünnten Flüssigkeit elektrolysiert man mit einem Strom von $N. D_{100} = 1$ bis 1.2 Ampère.

Nach 3 bis 4 Stunden ist das Kupfer (bei circa 0.25 g Kupfer) und der Rest von Blei ausgeschieden.

Die Abänderung dieser, besonders für die Technik wichtigen Methode, gestattet nicht nur weit raschere Ausführung (4—5 Stunden

¹⁾ Die von anderer Seite zum Trocknen des PbO_2 empfohlene Temperatur von 110° bezw. 130° ist, wie vergleichende Versuche ergaben, zu niedrig.

²⁾ Handbuch der Elektrolyse S. 56.

gegen 14 Stunden und mehr), sondern auch sichere und quantitative Abscheidung beider Metalle, unabhängig von den Mengenverhältnissen derselben.

Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Producte macht sich das durch Oxydation entstehende Bleisulfat in unliebsamer Weise bemerkbar, dessen Auflösung in Salpetersäure, je nach der dichten Beschaffenheit, oft mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Analyse selbst.

Ist nun infolge Oxydation von Schwefel, oder durch Doppelumsetzung zwischen Bleinitrat und Kupfersulfat, Bleisulfat entstanden, so versetzt man zunächst mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Minuten. Hierdurch wird das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd umgesetzt. Diese Flüssigkeit giesst man nach und nach in die Platinschale, welche circa 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält und rührt beständig mit der Elektrode um. Das sich zurückbildende Bleisulfat löst sich nun entweder sofort (es hängt dies von der Menge ab) oder zum grössten Theil, sodass der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäss, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und alsdann mit Wasser gereinigt.

Die oben beschriebene Abänderung ermöglicht nun weiter die Abscheidung grösserer Mengen von Mangansuperoxyd, sowie die Fällung einzelner Metalle, welche, wie beispielsweise das Antimon, bislang nur in geringer Quantität abgeschieden werden konnten. Die sichere und rasche Abscheidung von Superoxyden in grösserer Menge ist weiter werthvoll zur Trennung derselben von anderen Metallen. Ueber diesbezügliche Versuche, sowie über einige andere Neuerungen in der Elektrolyse, hoffe ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Piloty (Berliner Universitäts-Laboratorium) berichten zu können.

Aachen. Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule, Januar 1894.

32. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. December.

Durch fortgesetzte Methylierung entsteht, wie ich früher gezeigt habe, aus dem Acetalamin als Endproduct ein Salz des β -Acetaltrimethylammoniumhydroxyds und dieses verwandelt sich beim Abdampfen mit starker Salzsäure in den entsprechenden Aldehyd.¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 26, 468.