

für sprechen, dass die sogenannte chemische Affinität schliesslich fast ganz in eine Elektricitätswirkung aufgehen wird. Vor Kurzem ist von W. Nernst¹⁾ gezeigt worden, dass die dissociirende Kraft eines Mediums mit dessen Dielektricitätsconstante parallel geht und jüngst hat H. Ebert²⁾ im Anschluss an die Vorstellungen von H. v. Helmholtz über »Valenzladungen« den überaus interessanten rechnerischen Nachweis geführt, dass zur Zerlegung einer Wasserstoff bezw. Jodmolekel in Atome wesentlich dieselbe Arbeit erforderlich ist, als wenn man die elektrischen Ladungen, welche die beiden Atome als negatives bezw. positives Ion haben, von einander trennen wollte. Wird man aber annehmen müssen, dass ein und dasselbe chemische Atom in einem Falle positiv, im anderen negativ geladen sein kann und möglicherweise sogar bei chemischen Reactionen Valenzladungen auf Kosten freiwerdender Energie ihr Vorzeichen ändern, so ergeben sich daraus ganz neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Isomerieerscheinungen und der gegenseitigen Beeinflussung der Atome.

Weitergehende Beobachtungen würden zur Zeit noch verfrüht sein. Eine elektrische Theorie der chemischen Verwandtschaft, wie sie H. von Helmholtz zu entwickeln versucht hat, begegnet nach den Auseinandersetzungen Ostwald's³⁾ erheblichen Schwierigkeiten, von denen man noch nicht weiss, ob sie überwindlich sein werden.

Zur Kenntniss der Umlagerung von Oximidoverbindungen werde ich später weiteres Beobachtungsmaterial mittheilen. Wenn ich im Vorstehenden darauf hingewiesen habe, dass die Umlagerung zum Theil auf katalytische Ursachen zurückzuführen sein wird und diesen erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden ist, so bin ich doch der Ansicht, dass man sich durch solche Betrachtungen nicht abhalten lassen soll, nach Zwischenproducten zu suchen und deren Bedeutung für die Entstehung des Endproductes festzustellen.

55. A. Kreichgauer: Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleis.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)
(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung hat Prof. Medicus zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Bleis im Bleiglanze vorgeschlagen⁴⁾. Nach beiden soll das Blei schliesslich als Superoxyd gewogen werden. Die erste Methode fällt elektrolytisch, die andere

¹⁾ Gött. Nachrichten 1893, No. 12.

²⁾ Wiedemann's Annalen (1893) 50, 255.

³⁾ Lehrbuch, 2 Aufl., II. 804, 1893.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2490.

fällt aus alkalischer Lösung mit Brom. Ich habe nun dessen Vorschläge eingehender ausgearbeitet und werde bald an anderer Stelle ausführlicher über die erhaltenen Resultate berichten. Hier sei einstweilen nur vorläufig über einen Theil derselben kurz berichtet und zwar besonders über den Einfluss der Concentration der Salpetersäure auf die elektrolytische Fällung.

Zunächst arbeitete ich mit einem Concentrationsverhältniss von 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf 5 Theile Wasser. Ich erhielt bei der Elektrolyse von reinem Bleinitrat (= 62.54 pCt. Pb) bei einmaligem Waschen mit ungefähr 20 ccm absolutem Alkohol folgende Resultate:

	Pb(NO ₃) ₂	Pb O ₂	entsprechend Pb in Procenten	Differenz
I.	0.177	0.1285	62.88	+ 0.32
	0.206	0.150	63.06	+ 0.52
	0.276	0.201	63.08	+ 0.54

Bei weiteren Versuchen wurden auf 1 Theil der Säure 6 Theile Wasser genommen und mit absolutem Alkohol einmal nachgewaschen.

II. a)	0.223	0.1615	62.72	+ 0.18
	0.265	0.192	62.87	+ 0.33
	0.4285	0.310	62.66	+ 0.08

Bei zweimaligem Waschen mit Alkohol und gleicher Concentration der Säure wurde erhalten:

b)	0.208	0.150	62.46	— 0.08
	0.7442	0.5372	62.52	— 0.02

Schliesslich ergaben 1 Theil Säure und 7 Theile Wasser folgende Resultate:

III. a)	ohne Waschen mit Alkohol			
	0.244	0.177	62.83	+ 0.29
	0.4565	0.3312	62.84	+ 0.3
b)	mit einmaligem Waschen			
	0.1495	0.108	62.57	+ 0.03
	0.666	0.4821	62.55	+ 0.01
	1.022	0.7371	62.47	— 0.07
c)	mit Alkohol zweimal nachgewaschen			
	1.5695	1.132	62.47	— 0.07
	1.6165	1.165	62.42	— 0.12

Es scheint sonach die Anwendung eines Salpetersäuregemisches von 1 Theil Säure (spec. Gew. 1.4) und 7 Theilen Wasser und zweimaliges Waschen mit Alkohol das Richtigeste zu sein.

Ferner ergaben die angestellten Nebenversuche Folgendes:

1. hinsichtlich der Art des Trocknens.

Das nicht mit Alkohol gewaschene Bleisuperoxyd ist nach viertelstündigem Trocknen wägefertig und es ist völlig gleichgültig, ob man auf 110° oder 200° erhitzt.

Das mit Alkohol gewaschene Superoxyd ist, 5 Minuten lang bei 120° getrocknet, zur Wägung geeignet. Auch hier hat ein längeres Erhitzen bei höheren Temperaturen keinen Einfluss. Daraus ist ersichtlich, dass nicht die Art des Trocknens (s. Miller und Kiliani), sondern das Verhältniss der Säure zum Wasser (man vergleiche die Analysen I, IIa und IIIb) und die Behandlung des Superoxyds mit Alkohol die Analysenresultate beeinflusst (IIa und IIb, ferner IIIa, b und c).

2. wurden die Versuche längere Zeit in Gang gehalten, da »zu lange Dauer der Analyse Blei wieder auflösen sollte« (Bericht des Münchener Laboratoriums).

Die Analysen IIIa und die erste von IIIb wurden 40, 42 und 48 Stunden einem Strome ausgesetzt, gleich 0.2 ccm Knallgas pro Minute. In der Lösung war kein Blei nachzuweisen. Es wurde

3. die Grösse der Wasseranziehung beobachtet.

Wie schon aus 1 ersichtlich, hat die Behandlung des elektrolytisch gefällten Bleisuperoxyds mit absolutem Alkohol zur Folge, dass die Wasseranziehung des Niederschlages — und mithin der Fehler bei der Elektrolyse — kleiner wird, wenn man zweimal mit Alkohol wäscht (IIa und IIb). Sie ist fast Null bei den Analysen unter IIIc.

Die Gewichtszunahme des Superoxyds war (je nach der relativen Luftfeuchtigkeit) nach 6—15 Minuten bei den Analysen sub II und IIIb beendigt. Das Maximum bei IIIa und IIa war nach 45 Minuten erreicht, selbst dann, wenn man die Platinschale im Wagekasten (in dem sich Calciumchlorid befindet) stehen liess. Bringt man nach Erreichung des Gewichtsmaximums die Schale aus dem Wagekasten und lässt sie 12—20 Stunden im offenen Zimmer stehen, dann bleibt das Gewicht gewöhnlich constant, manchmal nimmt es um einige Zehntel-Milligramm ab.

Was aber am meisten auffällt, ist dies, dass die Wasseranziehung nicht von der abgeschiedenen Menge Bleisuperoxyd abhängt. Sie beträgt z. B. bei den unter IIb angeführten Analysen im Maximum 1 mg, obwohl im einen Falle 0.15, im anderen 0.5372 g Bleisuperoxyd vorlagen. Ja die unter IIIb zuletzt angeführte Analyse nahm überhaupt nur um 0.5 mg zu.

Was ist die Ursache davon? Ein minimaler Gehalt an Salpetersäure. Die Salpetersäure lässt sich durch Waschen mit Wasser nicht leicht und nur unvollständig entfernen. Beweis dafür ist, dass die unter IIIb angeführten Niederschläge selbst beim Erwärmen mit Wasser auf 50° keine Salpetersäurereaction mit Brucin gaben, während die Reaction deutlich wurde, nachdem mit Kaliumcarbonat erwärmt war.

Der Gehalt an Salpetersäure im Niederschlag ist also die Ursache davon, dass unter anscheinend gleichen Bedingungen ausgeführte Analysen ungleiche Resultate geben. Je kleiner demnach die Menge des Superoxydes ist, desto grösser kann der Fehler bei der Analyse werden. Bei einem Niederschlage von 0.15 g Bleisuperoxyd (IIb) beträgt die procentuale Zunahme + 0.42 pCt. und der Maximalfehler $0.42 - 0.08 = + 0.34$ pCt. an Blei, während bei einem Niederschlage von 0.5372 g anstatt der Differenz $- 0.02$ erhalten wird + 0.1 (IIb).

Zum Schlusse bin ich zu einer Erklärung darüber genöthigt, wie die hauptsächlich sub IIIb und IIIc enthaltenen Resultate erlangt wurden.

Es wurde die abgekühlte Schale auf die Waage gebracht, dann die Gewichte aufgelegt und der erste gleiche Ausschlag notirt.

Bei den besonders unter IIIc angegebenen Analysen kamen, den bisherigen Erfahrungen gegenüber, hohe Bleimengen zur Elektrolyse. Classen sagt in seiner quantitativen Elektrolyse, dass man auch über 0.2 g Bleisuperoxyd sicher zur Wägung bringen könne, während v. Miller und Kiliani noch 1 g Bleinitrat elektrolysiren lassen. Letzteres allerdings mit der Vorsichtsmaassregel, dass die abfallenden Theilchen von Bleisuperoxyd auf einem Filter gesammelt und eigens gewogen werden. Grösste Reinlichkeit — wie bei allen elektrolytischen Arbeiten — vorausgesetzt (Erwärmen der Platinschale vor der Analyse mit conc. Kalilauge und dann mit conc. Salpetersäure) lassen sich bei 139 qcm Oberfläche bis zu 1.8 g (1877) Bleisuperoxyd festhaftend niederschlagen. Ausserdem scheint der ständige Gebrauch einer Schale bei der Abscheidung des Bleis als Superoxyd sehr günstig zu sein. Von grösster Wichtigkeit aber bei der Analyse grösserer Mengen von Blei ist die Stellung der Elektrode zur Schale. In diesem Falle stellt man die Elektrode ungefähr in halbe Schalenhöhe — besser höher als tiefer — wodurch erreicht wird, dass man (was auch bei den andern Analysen geschah) nach beendigter Fällung das Bleisuperoxyd bequem und ohne Verlust mittels des Hebers und ohne Stromunterbrechung auswaschen kann. Selbstverständlich muss der Strom bei diesen Analysen verstärkt werden. (Stromquelle 4 Meidinger). Es genügen aber im Anfange 0.2 ccm, später 0.4 ccm Knallgas pro Min.

Die Analysen wurden meistens während der Nacht ihrem Gange überlassen. Dauer bis zu 14 Stunden. — Verwendet wurde die bekannte Classen'sche Schale mit Scheibenelektrode. Die Dimensionen derselben sind folgende: Höhe 4.5 cm, Durchmesser 10.1, Gewicht nahezu 50.0 g. Bei einem Abstände des Niederschlages vom Rande der Schale = 9 mm betrug die beiegte Oberfläche 138.6 qcm.

Ueber die Verwendung der elektrolytischen Fällung bei der Analyse des Bleiglanzes (über Einfluss des Antimons u. s. w.) soll später berichtet werden.