

Künnmann, Otto, } Labor. für angew. Chemie, München
 Beermann, Heinr., } (durch C. Mai und R. Weinland);
 Gerichten, E. E. Heinr., Chem. Inst., Göthestr., Strass-
 burg i. E. (durch R. Fittig und Fr. Fichter).

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

387. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(XI. Abhandlung.)

(Eingegangen am 28. Juni.)

I. Ueber das Messen der Stromstärke.

Die Chemiker haben es bekanntlich bislang vorgezogen, die chemischen Wirkungen des Stromes zur Messung desselben zu benutzen und die Stromstärke in Cubikcentimeter Knallgas auszudrücken. Ich habe bereits an anderer Stelle¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass das zu diesem Zwecke benutzte Knallgasvoltmeter zu wissenschaftlichen Messungen unbrauchbar ist und dass die Spannung, welche das Instrument für sich verlangt, grösser sein kann, als die des Versuches. Ferner habe ich darauf hingewiesen, dass vergleichende Angaben mit dem Knallgasvoltmeter (bei Strommessung ohne Einschaltung der Zelle) nur dann denkbar sind, wenn stets Schwefelsäure von derselben Concentration angewendet wird und die Platinelektroden gleiche Form und gleichen Abstand besitzen. Parallelversuche mit zwei Apparaten verschiedener Construction zeigten²⁾, dass die Werthe Differenzen von 25 pCt. und mehr aufwiesen. Zur Messung der Stromstärke wurde nun bislang in der Art verfahren, dass die Messung vor Einschaltung und nicht, wie es selbstverständlich ist, unter gleichzeitiger Einschaltung der Zersetzungszelle in den Stromkreis geschah. Obwohl diese Art der Messung erfahrungsgemäss nicht ganz zu verwerfen ist, wenn genaue Angaben über Form und Abstand der Elektroden von einander und Concentration der Flüssigkeiten gemacht werden³⁾, ist dieselbe dennoch als unzweckmässig zu bezeichnen, weil man

¹⁾ Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 53.

²⁾ Classen, Diese Berichte 21, 2896.

³⁾ Classen, Analyse durch Elektrolyse, S. 53.

bei Wiederholung der Versuche Anderer genöthigt ist, die Angaben entweder genau zu befolgen, was nicht immer durchgeführt werden kann — da bald schalen-, tiegel- oder kegelförmige Elektroden etc. vorgeschlagen werden (nach Geschmack und Belieben) — oder erst die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter welchen die Methoden für Elektroden abweichender Gestalt angewendet werden können. Die Literatur der letzten Jahre weist nun über Strommessungen Angaben auf, welche geradezu unglaublich erscheinen. So giebt ein Autor¹⁾, welcher sich die Aufgabe gestellt hatte, die Methoden Anderer einer kritischen Prüfung zu unterziehen, die Stromstärke bald mit einem Knallgasvoltmeter, ohne Angabe über Form und Concentration der Säure, bald mit einem Ampèremeter von ganz verschiedenem Widerstand (indess ohne jede bezügliche Angabe) und endlich in Anzahl der angewendeten Elemente an. Der Strom, dessen Intensität für die meisten Fälle ganz unzureichend war, wurde nun vom Genannten in die Zelle geschickt, welche bald Tiegel-, bald Schalen- oder Kegelform, sämmtlich von unbekannter Oberfläche, besass. Das Fehlschlagen von Versuchen erklärte sich dann einfach dadurch, dass die Methoden, um deren Bestätigung es sich handelte, unausführbar, bzw. von dem Erfinder mit falschen Analysen-Resultaten ausgeschmückt waren. Wenn die bislang beliebte Art der Strommessung, bei Mangel an Sachkenntniss, zu derartigen Auswüchsen und Verwirrungen führen kann, so dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, mit diesem System endgiltig zu brechen und in der Folge nur noch das Verhältniss der Stromstärke zur Polfläche der Elektrode, aus welcher die Abscheidung erfolgt, die Stromdichte, $N. D_{100}$, bezogen auf 100 qcm Elektrodenoberfläche und die Spannung anzugeben, deren Kenntniss die Anwendung einer Methode für jede beliebige Elektrodenform ermöglicht. Derartige Angaben liegen bereits von verschiedenen Autoren vor²⁾. Wendet man bei der Strommessung ein Knallgasvoltmeter oder Ampèremeter an und schaltet an Stelle des Messinstrumentes die Zelle mit dem Elektrolyten ein, so geht selbstverständlich nicht mehr der ursprünglich gemessene Strom durch die Zelle, sondern ein anderer, dem Widerstand des Elektrolyten entsprechender.

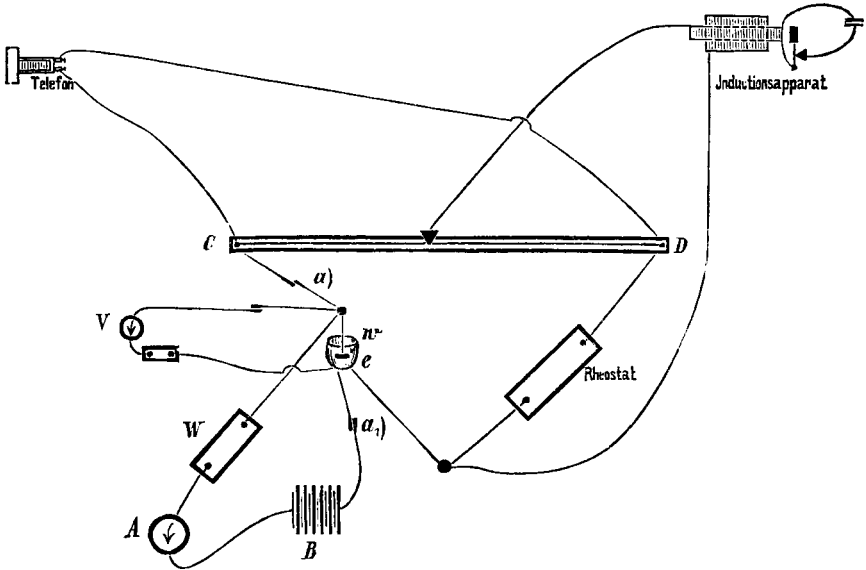
Ueber den Widerstand und die Polarisirung einiger Metallsalzlösungen während des Processes der quantitativen Abscheidung, hat Hr. Engelmann einige Versuche ausgeführt. Damit die erhaltenen Angaben einen Vergleich gestatten, wurden gleich geformte Platinschalen

¹⁾ Rüdorff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 3, 197, 695; 1893, 450.

²⁾ Vergleiche v. Miller-Kiliani's Handbuch der analyt. Chemie, 2. Aufl. Classen, Elektrolyse, 3. Aufl. Oertel, Chem.-Zeit. 1893, S. 94. Classen, diese Berichte 27, 163.

und gleiche Flüssigkeitsmengen angewendet und gleiche Stellung der Anode eingehalten. Die Ausführung der Analyse geschah mit Hilfe der Akkumulatorenbatterie B Fig. 1, unter Einschaltung eines Ampèremeters A und eines Widerstandskastens W. Während der Elektrolyse

Fig. 1.



wurde die Wheatstone'sche Brücke C—D bei a) ausgeschaltet und, während der Widerstandsmessung, die Akkumulatoren bei a₁. Zur Ermittlung der Klemmenspannung wurde das Voltmeter V mit der Platinschale in Verbindung gesetzt. Bei den nachfolgenden Angaben bezeichnet: A = Stromstärke im Ampèremeter, V = die Spannung in Volt an den Elektroden, W = Zuschalte-Widerstand zur Elektrolyse in Ohm, w = innerer Widerstand des Elektrolyten in Ohm, e = die Polarisation in Volt, t die Temperatur.

I. Kupfer als oxalsaures Ammoniumdoppelsalz. Methode Classen. 0.72 g Kupfervitriol, 100 ccm Flüssigkeit. Während der Elektrolyse wurde die Lösung mit Oxalsäure sauer gehalten¹⁾.

Zeit 10 Uhr	1 Uhr	2 Uhr
t = 50° C.	50°	45°
A = 0.3	0.3	0.4
V = 6.5	6.5	6.5
W = 7	7	7
w = 0.74	0.79	0.86
e = 5.28	5.27	5.15

¹⁾ Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 78.

Kupfer, Methode Luckow. 0.653 g Kupfervitriol, 20 ccm Salpetersäure, 165 ccm Flüssigkeit.

2 Uhr	4 Uhr
t = 20°	23°
A = 1	1
V = 2.45	2.6
W = 4.5	3.5
w = 0.51	0.48
e = 1.94	2.12

Nickel aus Nickelammoniumoxalat, Methode Classen. 0.7455 g Nickelammoniumsulfat, 150 ccm Flüssigkeit.

9 Uhr	11 Uhr	1 Uhr
t = 40°	35°	35°
A = 0.85	0.8	0.82
V = 3.2	3.25	3.5
W = 4.5	4	3.5
w = 0.8	0.92	0.96
e = 2.94	2.95	3.16

Zink aus Zinkammoniumoxalat, Methode Classen. 0.8185 g Sulfat. Während der Elektrolyse mit Weinsäure sauer gehalten (siehe weiter unten.) 150 ccm Flüssigkeit.

2 ³⁰ Uhr	2 ⁴⁰ Uhr	3 ³⁰ Uhr	4 Uhr	4 ³⁰ Uhr
t = 19°	20.8°	23°	25°	60°
A = 0.8	0.8	0.82	0.8	0.82
V = 4.0	3.92	3.59	4	3.15
W = 3.5	3.5	0	1	0
w = 1.13	1.2	1.4	1.3	0.88
e = 3.09	2.96	2.44	2.94	2.43

Blei aus salpetersaurer Lösung, Methode Luckow. 0.973 g Bleinitrat, 30 ccm Salpetersäure, 150 ccm Wasser.

4 ¹⁵ Uhr	6 Uhr	6 ⁴⁵ Uhr
t = 21°	21°	22°
A = 0.5	0.45	0.5
V = 2.0	2.3	2.4
W = 2	0	0
w = 0.55	0.51	0.52
e = 1.72	2.07	2.08

Silber in Cyankalium, Methode Luckow. 0.4848 g Silbernitrat, 100 ccm Flüssigkeit.

3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr	7 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
t = 17.1°	17.3°	30.4° ¹⁾	31.2°	33°	—	20°
A = 0.4	0.56	0.59	0.6	0.8	—	0.4

1) Eintritt der Farbenänderung der Flüssigkeit.

3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr	7 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
V = 2.4	1.8	4.16	4.18	4.2	—	3.95
W = 9.5	4	0.5	0.5	0.5	—	5.0
w = 1.68	1.7	1.6	1.72	1.75	—	2.46
e = 1.73	0.8	3.2	3.15	2.8	—	2.96

Cadmium in Cyankalium, Methode von Beilstein. 0.5368 g
Cadmiumsulfat, 100 ccm Flüssigkeit.

11 Uhr	12 Uhr	1 Uhr	2 Uhr	3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr
t = 22.5 ⁰	26.8 ⁰	29.1 ⁰	26.8 ⁰¹)	27.2 ⁰	27.3 ⁰	27.2 ⁰	27.2 ⁰
A = 0.4	0.5	0.5	0.44	0.43	0.42	0.41	0.41
V = 4.94	4.95	4.9	4.75	4.71	4.75	4.75	4.75
W = 1	1	1	2	2	2	2	2
w = 2.88	2.88	2.81	1.56	1.54	1.56	1.56	1.56
e = 3.79	3.51	3.49	4.06	4.05	4.1	4.1	4.1

Kupfer und Quecksilber in Cyankalium. 0.0818 g Kupfer-
sulfat + 0.391 Quecksilberchlorid, 100 ccm Flüssigkeit.

6 ³⁰ Uhr	7 Uhr	7 ³⁰ Uhr	8 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
t = 16.8 ⁰	21.3 ⁰	23.4 ⁰	24 ⁰	—	25 ⁰
A = 0.5	0.5	0.48	0.48	—	0.39
V = 3.32	3.33	3.4	3.4	—	3.9
W = 5	5	5	5	—	8.5
w = 0.82	0.74	0.74	0.76	—	1.03
e = 2.91	2.96	2.98	2.99	—	2.50

Diese Versuche beweisen u. A., dass die Widerstände der Elektrolyten in Cyankaliumlösungen grösser sind als die in oxalsauren Salzen und bestätigen dieselben, dass zur Ermittlung der Stromstärke, welcher durch die Zelle geht, das Messinstrument in den Stromkreis einzuschalten ist.

II. Einrichtung zum Messen der Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. C. Rüst.

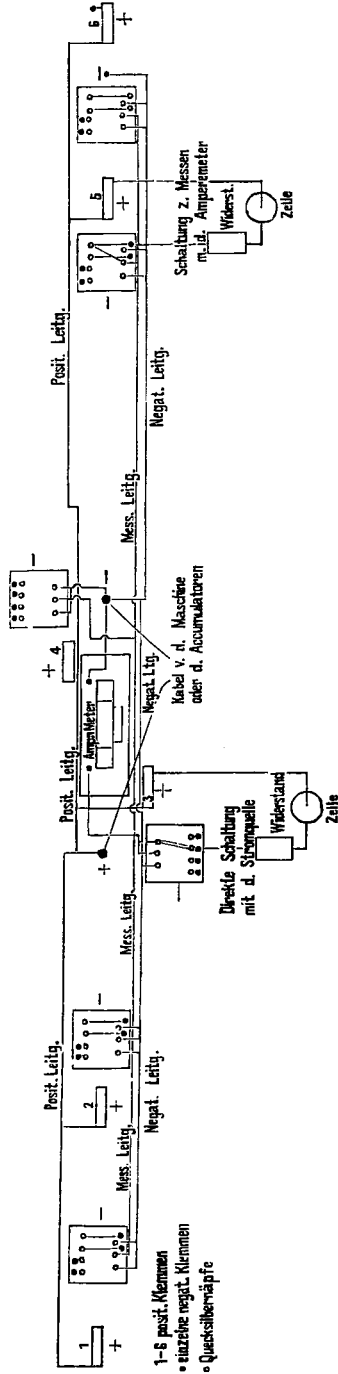
Die vorhin erwähnte Art der Strommessung würde für jeden Versuch ein Messinstrument verlangen, eine Bedingung, welche sich schwer erfüllen liesse, wenn eine grössere Anzahl von Elektrolysen gleichzeitig auszuführen sind. Ich glaube meinen Fachgenossen, welche die elektrolytischen Methoden einzuführen gedenken, einen Dienst zu erweisen, wenn ich im Nachfolgenden eine Einrichtung beschreibe, welche nur ein einziges Messinstrument verlangt und gestattet, sich zu jeder Zeit von der Stromstärke innerhalb einer der Zellen zu überzeugen. Diese Einrichtung hat sich im hiesigen Laboratorium seit einigen Jahren bewährt und ist dieselbe inzwischen vielfach in andere Laboratorien übergegangen.

Die Schaltungseinrichtung ergibt sich aus Fig. 2.

1) Eintritt der Farbenänderung.

Fig. 2.

Schaltungseinrichtung zum Messen der Stromstärke in jeder einzelnen. Schale mit nur einem Amperemeter.



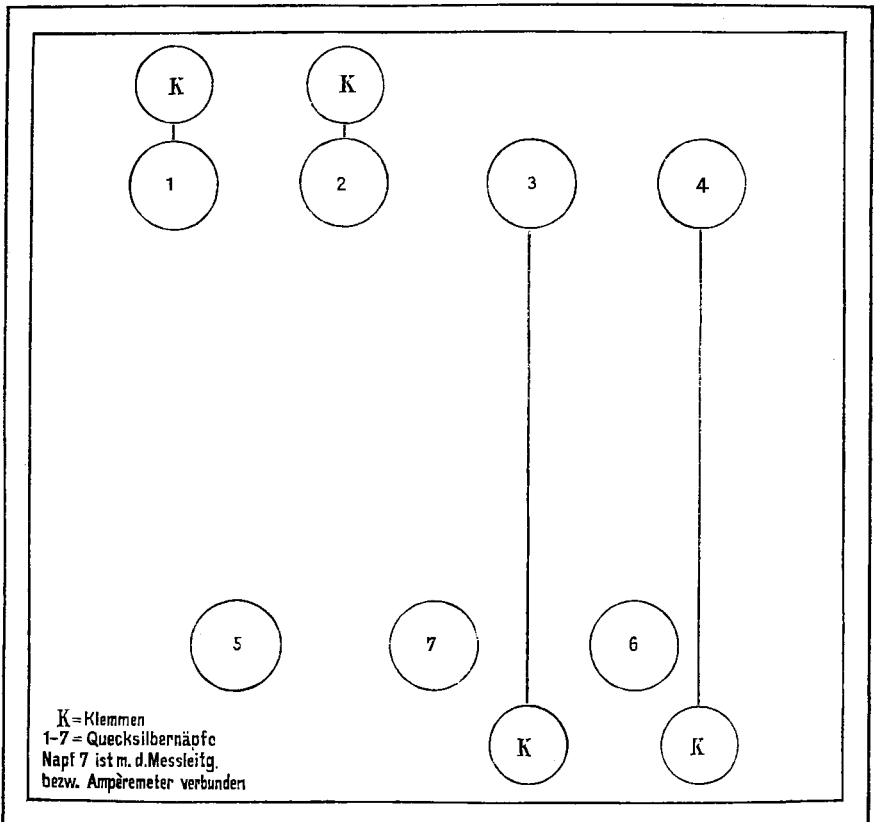
Elektrifiziert im anorgan. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Gießen.

Antzeichts-Laboratorium.

Der Anschluss der Zellen mit der positiven Leitung der Stromquelle (Accumulatoren) wird bewirkt durch sechs Klemmschrauben (mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 bezeichnet), welche mit dem positiven Ende der Kabelleitung, die den Strom von 4 Accumulatoren zum Elektrolysentisch führt, verbunden sind. Zur Verbindung der Zellen mit dem negativen Pol der Stromquelle dienen Bretter mit einzelnen Klemmen (auf der Zeichnung 6 Stück) und Quecksilbernapfen. Fig. 3 zeigt die Einrichtung eines solchen Brettes.

Fig. 3.

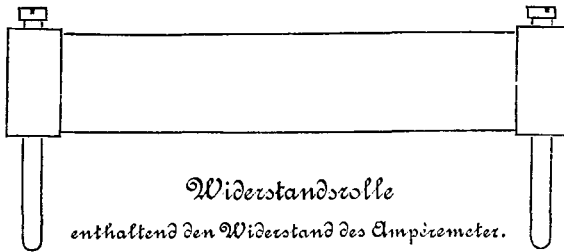
Brett mit Klemmen und Quecksilbernapfen
mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden.



Die Napfchen, bezeichnet 1, 2, 3, 4, sind mit vier Klemmen K, die mit 5 und 6 bezeichneten Napfchen mit der negativen Leitung der Stromquelle und Napf 7 mit der Messleitung bzw. dem Ampère-

meter verbunden. Die Verbindung der Quecksilbernäpfchen unter sich geschieht entweder durch einen Kupferbügel, im Falle der Strom in der Zelle gemessen wird, oder mit Hilfe eines Bügels, auf welchem ein Widerstand, übereinstimmend mit dem Widerstand des Messinstrumentes aufgerollt ist. Dieser Bügel (Widerstandsrolle) ist in Fig. 4 besonders abgebildet. Zum Messen der Stromstärke dient ein,

Fig. 4.



von Hartmann und Braun (Bockenheim-Frankfurt a/M.) construirtes Instrument, welches für den Elektrolysentisch des Unterrichtslaboratoriums auf beiden Seiten mit Scalen und dementsprechend mit zwei Zeigern versehen ist, um von jedem Punkte des Tisches beobachtet werden zu können. Der Zeiger des Ampèremeters spielt vor einer Scala, welche einen Radius von 16 cm besitzt. Das Instrument gestattet die Messung eines Stromes bis 2 Ampère in Abtheilungen von 0.05 Ampère. Mit Hilfe eines Vorschaltewiderstandes lässt sich der Messbereich auf ein Mehrfaches (10 Ampères) erweitern. Der Widerstand des Ampèremeters selbst beträgt 0.32 Ohm. Genau derselbe Widerstand ist in der Widerstandsrolle enthalten.

Zur Messung des Stromes in der Zelle verfährt man in folgender Weise. In dem eingeschalteten Rheostaten W ¹⁾ schaltet man vorerst einen hohen Widerstand ein, beispielsweise 60 Ohm, verbindet dann den Draht einer positiven Klemme mit der Anode und den Leitungsdraht einer der negativen Klemmen, z. B. 4, auf Fig. 3, durch den Rheostaten mit der Kathode. Die Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es erübrigt nun noch die Verbindung zwischen den Quecksilbernäpfen 4 und 7 (letzterer mit dem Ampèremeter verbunden) herzustellen, was durch einen Kupferbügel bewirkt wird. Bei Einschaltung von 60 Ohm wird das Ampèremeter nur einen geringen Ausschlag zeigen, welcher durch Verminderung des Widerstandes im Rheostaten auf den erforderlichen Werth gebracht werden kann. Ist letzteres der Fall, so legt man eine Widerstandsrolle in die Näpfe 4 und 6 und entfernt den zwischen 4 und 7 eingeschalteten Kupferbügel, wodurch

¹⁾ Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 43.

die Verbindung mit dem Galvanometer aufgehoben ist. Da der Widerstand, welcher im Ampèremeter ist, mit dem Widerstand der Rolle übereinstimmt, so circulirt auch der mit dem Ampèremeter ermittelte Strom in der Zersetzungszelle. Zur Controlle des Stromes während der Elektrolyse legt man den Kupferbügel in die Nöpfe 4 und 7 und entfernt darauf die Widerstandsrolle. Man ist demnach im Stande, die Messung des Stromes, ohne Stromunterbrechung in der Zelle, jederzeit vorzunehmen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, gestattet die Einrichtung des Elektrolysentisches 24 Elektrolysen gleichzeitig auszuführen. Wendet man mindestens 4 Accumulatoren mit einer Spannung von ca. 8.5 Volt an, so können eine grössere Anzahl von Versuchen gleichzeitig ausgeführt werden, ohne dass die Versuche sich gegenseitig stören.

Die Einrichtung des Privatlaboratoriums ist aus Fig. 5 ohne Weiteres verständlich. Es besteht eine besondere Leitung zur directen Benutzung des Stromes der Dynamomaschine, wie zum Arbeiten mit 8 Accumulatoren. Zur Reduction des Maschinenstromes zum Laden der Accumulatoren, sowie zur directen Benutzung derselben, dient der in meiner Elektrolyse beschriebene Drahtsieb-Widerstand. Vom Privatlaboratorium aus führt die Leitung von Maschinen- oder Accumulatorenstrom zum Elektrolysentisch des Unterrichtslaboratoriums. Ein aufgestelltes Ampèremeter F_2 zeigt den dort zum Verbrauch gelangenden Strom an, während das Ampèremeter F_1 zur Controlle des zum Laden der Accumulatoren dienenden Stromes bestimmt ist. Die ganze Disposition der Einrichtung geht aus Fig. 6 hervor.

Dass Accumulatoren die geeignetste Stromquelle zur Ausführung von Elektrolysen bilden, dürfte heute wohl ausser Frage sein¹⁾. Diese Apparate sind, da auch Thermosäulen zum Laden dienen können, selbst für kleine Laboratorien vortheilhafter und weit zweckmässiger als Batterien, welche entweder nicht genügenden oder nicht constanten Strom liefern.

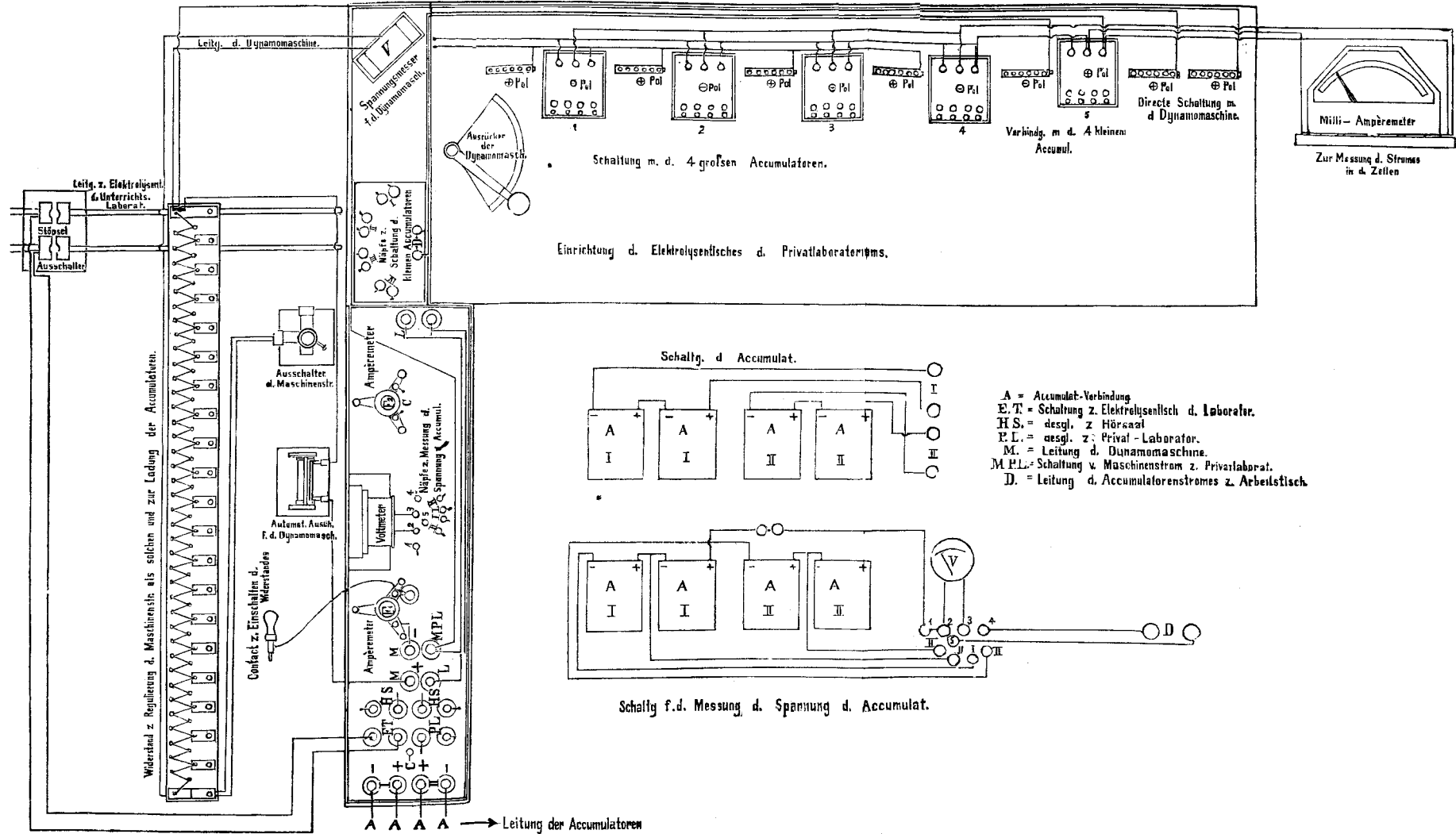
III. Einrichtung zur Messung der Spannung in den Zellen mit einem einzigen Voltmeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. H. Thomälen.

Zur Messung der Elektrodenspannung diente im hiesigen Laboratorium bislang das Torsionsgalvanometer. Da die Kenntniss der Spannung von grosser Bedeutung für die Beschaffenheit der Metallniederschläge selbst, wie zur Trennung von mehreren Metallen ist, so muss man in der Lage sein, die Spannung wie die Stromstärke

¹⁾ Hr. Rüdorff macht neuerdings den Vorschlag (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, Juliheft), zur Abscheidung eines Metalls zunächst eine Meidinger'sche Batterie und zur vollständigen Ausscheidung desselben eine Thermosäule anzuwenden!!

Fig. 5.



Schaltungseinrichtung zur Elektrolyse mit Maschinen- und Accumulatoren-Strom.
Privat-Laboratorium.

Fig. 6.

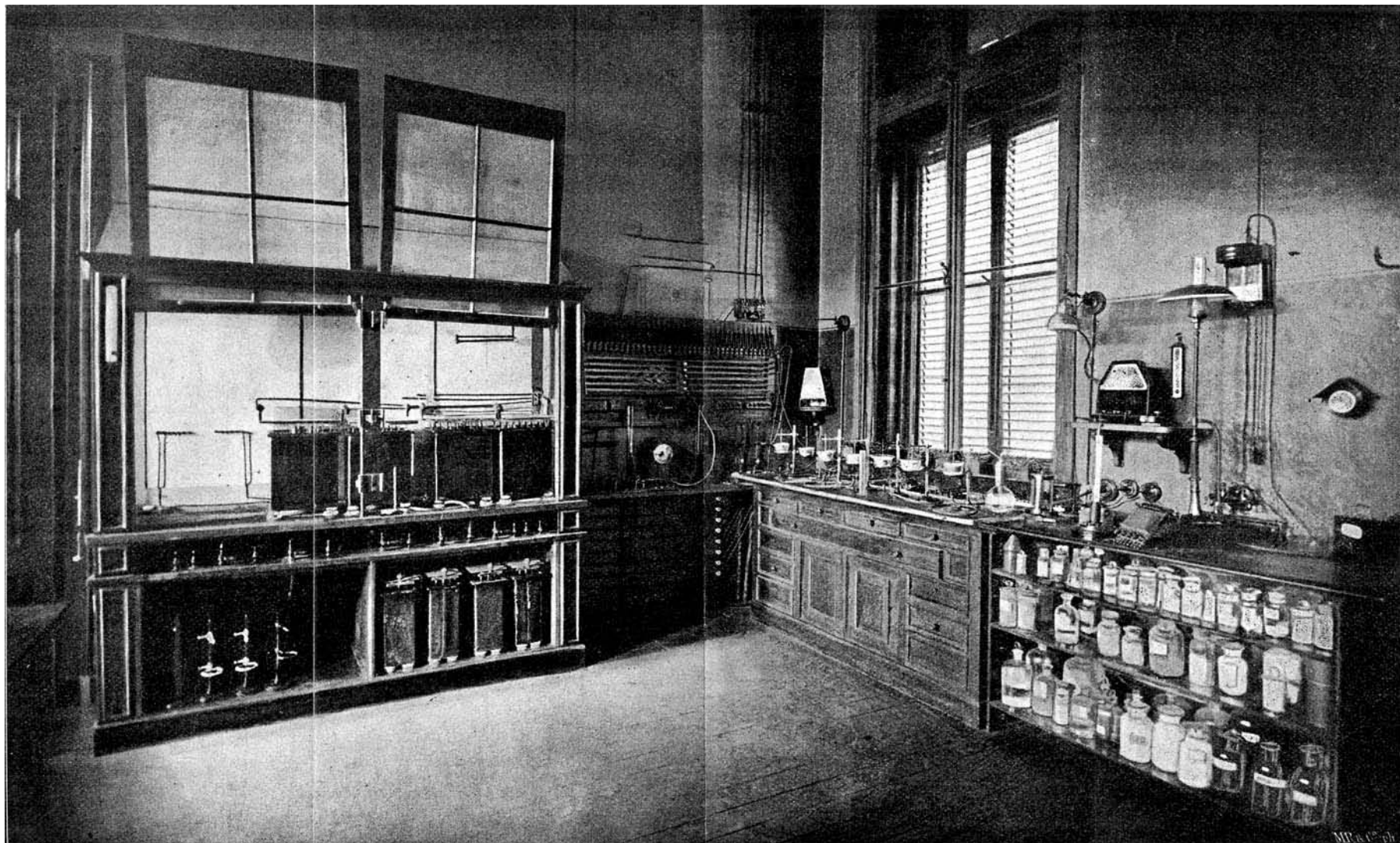
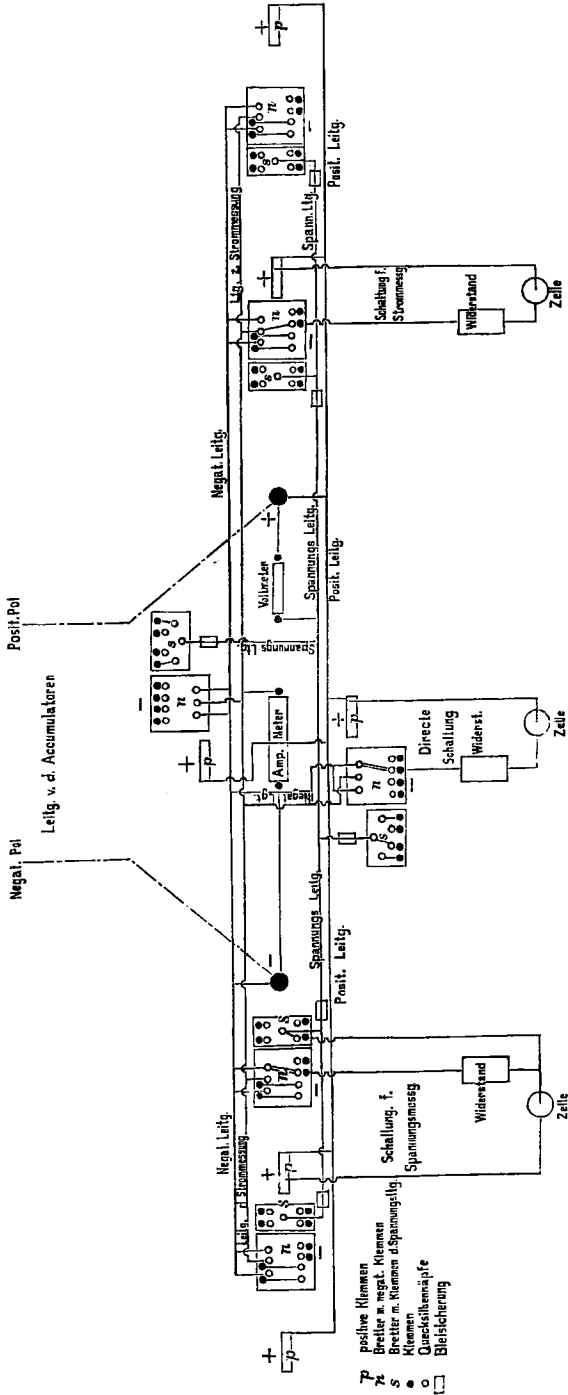


Fig. 7.



stets ermitteln zu können. Wie dies bei Ausführung mehrerer Versuche gleichzeitig, in Verbindung mit der sonstigen Leitung des Elektrolysentisches geschehen kann, erhellt aus der Skizze Fig. 7.

Bei Benutzung dieser gemeinschaftlichen Leitung ist zu beachten, dass der Rheostat zwischen der Zelle und der negativen Klemme eingeschaltet wird, weil sonst die Spannung der Accumulatoren gemessen wird. Zur Ausführung der Messung ist nur die Kathode mit der Klemme der Spannungsleitung zu verbinden, wenn ein Ausschlag am Voltmeter erfolgen soll. Die Art der Schaltung der Zelle ist aus der Skizze leicht ersichtlich. Da die Spannungen sich gegenseitig beeinflussen, wenn gleichzeitig mehrere Messungen ausgeführt werden, so muss man sich zunächst überzeugen, dass das Voltmeter nicht von anderer Seite auch benutzt wird.

IV. Angaben über Stromdichte zur quantitativen Abscheidung von Metallen und Trennungen derselben nach den von mir angegebenen Methoden.

Gemeinschaftlich mit Herren Dr. Neumann, Eisenberg u. Heydenreich ¹⁾.

Zu den Versuchen wurden sowohl polirte als mit dem Sandstrahlgebläse mattirte Platinschalen ²⁾ angewendet, um die Brauchbarkeit der letzteren für Metallabscheidungen (ich schlug dieselben zur Abscheidung von Superoxyden vor) festzustellen. Diese mattirten Schalen haben sich auch für genannten Zweck durchaus bewährt und sind dieselben für einzelne Metalle, z. B. für Quecksilber, noch vorzuziehen. Zur Reinigung der Schalen werden dieselben von Zeit zu Zeit mit saurem Kaliumsulfat ausgeschmolzen. Die nachfolgenden Versuche bestätigen durchaus meine früheren Angaben über Stromstärke und Genauigkeit der Methoden. Die Versuche zeigen, dass in den meisten Fällen die Stromstärke in weiten Grenzen schwanken kann, sodass, da auch ein Plus oder Minus an oxalsauren Salzen keine Rolle spielt, selbst ein wenig geschickter Analytiker Resultate erhalten muss. Misserfolge sind in keinem Falle den Methoden, sondern nur der Art der Ausführung zur Last zu legen.

K u p f e r

aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes bei Gegenwart freier Oxalsäure ³⁾.

Angewendet 1 g Kupfersulfat, 4 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

¹⁾ Die auf Bestimmung von Antimon, Cadmium, Zinn, Zink, sowie auf Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel, Cobalt bezüglichen Neuerungen führte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Piloty (I. Chemisches Universitätslaboratorium Berlin) aus.

²⁾ Classen, diese Berichte 27, 163. ³⁾ Classen, diese Berichte 21, 2891.

Stromdichte ¹⁾ Ampère	Elektroden- spannung ²⁾ Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.0—0.8	2.8—3.2	58—59 ^{0 3)}	2 St.	0.2531 g	0.2529 g
0.45—0.35	2.5—2.8	58—60 ⁰	2½ St.	0.2528 g	0.2529 g

Kupferniederschläge hellroth.

C a d m i u m.

Die Abscheidung dieses Metalls in dichter glänzender Beschaffenheit war, nach unseren Versuchen, nach keiner der vorgeschlagenen Methoden möglich. Dieselbe gelingt nun ebenso vollkommen als rasch durch Elektrolyse einer heissen Lösung des oxalsauren Doppelsalzes, welche man während der Elektrolyse mit Oxalsäure (man wendet kalt gesättigte Lösung an) sauer hält. Zur Bildung des Doppelsalzes löst man die Cadmiumverbindung in der Platinschale, unter Erwärmen in 20—25 ccm Wasser, fügt eine heisse Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in 80—100 ccm Wasser (welche event. vorher zu filtriren ist) hinzu und elektrolysiert mit einem Strome von $ND_{100} = 0.5-1.5$ Ampère. Sobald der Strom einwirkt, giesst man auf das die Schale bedeckende Uhrglas einige Cubikcentimeter Oxalsäure und hält die Flüssigkeit während der Elektrolyse schwach sauer. Das Metall wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen⁴⁾.

Angewendet 0.3—0.4 g Cadmiumsulfat, 10 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.6—0.5	2.75—3.4	72—76 ⁰	3½ St.	0.1472 = 49.07 pCt.
1—0.8	3.0—3.4	68—73 ⁰	3 St.	0.1474 = 49.13 »

Niederschläge glänzend hell.

Z i n k.

Auch dieses Metall wird aus schwach angesäuerter Lösung vollkommen metallisch mit der charakteristischen blauweissen Farbe ausgeschieden. Hierzu verfährt man analog wie vorhin, löst das Zinksalz in einem Becherglase auf, fügt etwa 4 g Kaliumoxalat oder eine gleiche Menge Ammoniumoxalat hinzu und bringt die Lösung in eine mit Kupfer

¹⁾ ND_{100} bezogen auf 100 Quadratcentimeter Elektrodenoberfläche.

²⁾ Mattirte Platinschale.

³⁾ Gleichmässiges Erwärmen der Platinschalen erzielt man am sichersten durch Einsetzen derselben in Nickelschalen, von geringerem Durchmesser als die ersteren.

⁴⁾ Bezüglich aller Einzelheiten der Manipulation beziehe ich mich auf mein Lehrbuch der Elektrolyse.

überzogene¹⁾ gewogene Platinschale. Man elektrolysiert mit einem Strom von $ND_{100} = 0.5-1$ Ampère (und darüber) und achtet darauf, dass die heisse Lösung stets sauer bleibt. Zum Ansäuern benutzt man Weinsäure (3:50). Das Metall wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Angewendet 1.8—2 g Zinksulfat, 4 g Kaliumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.5—0.55	3.5—4.0	55—60°	2 St.	16.44 pCt.
0.9—1	4.7—4.8	60°	1 St. 50 M.	16.42 »

Niederschläge metallisch, schön hellblau.

Eisen.

Angewendet 2.1—2.5 g Mohr'sches Salz, 6—7 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1—1.5	3.85—4.3	20—40°	2 St. 15 M.	14.21 pCt.
1—1.05	3.6—4.2	36°	3 » 50 »	14.21 »
1—1.08	3.05—3.52	65°	2 » 30 »	14.28 »
0.5—0.55	2.0—2.3	50—52°	3 » 30 »	14.24 »

Angewendet 2.6—2.8 g Kaliumeisenoxyd $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 3 K_2C_2O_4 + 6 H_2O$, 6—7 g Ammoniumoxalat.

1.5—1.7	3.55—4.25	35—40°	2 St. 54 M.	11.39 pCt.
1.0—1.1	3.9—4.0	30—40°	3 » 15 »	11.35 »
0.5—0.8	2.4—2.8	50°	6 » 15 »	11.25 »

Niederschläge hell metallisch.

Die günstigsten Bedingungen für die Fällung von Eisen sind $ND_{100} = 1.5$ Ampère und gewöhnliche Temperatur.

Nickel.

Angewendet 1.2—2.1 g $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

¹⁾ Den Kupferüberzug kann man dicht und hell innerhalb 1—2 Minuten erhalten, wenn man eine gesättigte Kupfersulfatlösung mit Ammoniumoxalat, zur Doppelsalzbildung versetzt, mit Oxalsäure ansäuert und durch die heisse Flüssigkeit einen Strom von 1 Ampère hindurchschickt. Es ist zu empfehlen, die Bildung des Doppelsalzes in einem Becherglase zu bewerkstelligen und die heisse klare Flüssigkeit in die Platinschale überzuführen.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.9—1	3.1—2.9	65—70°	2 St. 50 M.	15.13 pCt.
0.5—0.6	3.38—3.4	17°	5 St.	15.11 »
0.9—1	4.09—4.35	15—30°	3 St. 35 M.	15.05 »
0.5—0.53	2.7—2.85	60—65°	4 St.	15.17 »

Die Beschaffenheit des Niederschlages war am besten, bei Elektrolyse in der Wärme 60—70°, bei einem Strom von $ND_{100} = 1$ Ampère.

Cobalt.

Angewendet 2.2—2.6 g $CoSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1—1.1	3.1—3.78	60—65°	2 St. 15 M.	13.46 pCt.
0.5—0.52	2.7—2.95	60—65°	3 » 30 »	13.49 »
1—1.2	3.9—4.1	15—35°	4 » 30 »	13.43 »
0.5—0.53	3.46—3.9	15—27°	6 » 35 »	13.25 »

Für das Kobalt gelten zur Erzeugung schön metallischer Niederschläge dieselben Bedingungen wie beim Nickel.

Quecksilber.

Angewendet 0.4—0.41 g Quecksilberchlorid, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2	2.6—3.7	23—30°	5 St. 15 M.	73.74 pCt.
1.0	4.05—4.7	29—37°	1 » 30 »	73.63 »

Silber¹⁾.

Angewendet 0.8—0.87 g Silbersulfat, ca. 3 g käufliches Cyankalium, sogenanntes puriss., 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2—0.4	3.3	20—24°	Nacht	68.91 pCt. ²⁾

Versuch mit reinem Cyankalium (durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kali dargestellt).

0.2—0.3	3.7—3.72	25°	5 St.	69.1 pCt. ³⁾
0.5	4.6—4.8	20—30°	1 St. 40 M.	68.98 »

¹⁾ Versuch über Nacht.

²⁾ Die abgegossene Flüssigkeit war braun und enthielt einen braunen Niederschlag suspendirt.

³⁾ Silber schön matt.

Zinn.

Angewendet 0.9—1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, 120 ccm gesättigte Lösung von saurem Ammoniumoxalat.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2—0.3 schliesslich verstärkt auf 0.5	2.7—3.8	25°	8 St. 5 M.	32.06 pCt.
0.3—0.6	2.8—3.8	30—35°	9 » 45 »	32.00 »

Bei Anwendung grösserer Substanzmengen ist man in Folge Zersetzung des sauren Ammoniumoxalats und Eintreten alkalischer Reaction genöthigt, von Zeit zu Zeit saures Ammoniumoxalat hinzuzufügen. Nach neueren Versuchen lässt sich die Zinnbestimmung auch in der Art ausführen, dass man mit neutralem Ammoniumoxalat das Doppelsalz bildet und nun mit Essigsäure ansäuert, welche, bei Anwendung von Chloriden, auch das auftretende Chlor bindet. Man fügt etwa 100 ccm gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat zu der Lösung des Zinnsalzes und säuert mit ca. 25 ccm Essigsäure, spec. Gew. 1.0615 (ca. 50 pCt.), an. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, wenn man die Elektrolyse längere Zeit sich selbst überlässt (über Nacht). Die Beschaffenheit des Niederschlages ist im Gegensatz zu der aus saurem Ammoniumoxalat erhaltenen strahlig-krySTALLINISCH. Das Zinn haftet auf den mattirten Schalen besser wie auf den polirten. Die folgenden Versuche beziehen sich auf diese modificirte Methode.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.3 auf 0.5 verstärkt	} 3.2—3.8	25°	6 St. 15 M.	32.0 pCt.
0.5 auf 1.0 verstärkt				
	} 3.6—4.2	25—30°	5 » 45 »	32.01 »

Bei letzterem Versuch erschien das Zinn in der polirten Schale krystallinisch hell, in der mattirten silberglänzend.

Antimon.

Bekanntlich lässt sich auf polirter Platinoberfläche nur relativ wenig Antimon festhaftend abscheiden, und ist man dabei noch genöthigt, schwache Ströme anzuwenden. Unter diesen Umständen nehmen die Bestimmungen 14—16 Stunden in Anspruch. Neuere Versuche beziehen sich auf Anwendung der von mir vorgeschlagenen mattirten Platinschalen, welche die Abscheidung grösserer Mengen, 0.6—0.9 g und mehr, und die Anwendung starker Ströme zulässt, sodass die Bestimmung dieses Metalls nunmehr in 2—3 Stunden ausgeführt werden kann. Die nachfolgenden Versuche werden unter den verschiedensten Verhältnissen ausgeführt.

Angewendet 0.8—2.1 g Brechweinstein, ca. 80 ccm gesättigte Schwefelnatriumlösung, spec. Gew. 1.13—1.15.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Tem- peratur	Dauer	Gefunden
0.3	1.7—1.06	25—30°	17 St. 30 M.	37.84 pCt.

Beschaffenheit des Antimons: metallisch glänzend und festhaftend.

1—1.2	1.5—1.25	55—60°	2 St.	37.64 pCt.
-------	----------	--------	-------	------------

Niederschlag: metallisch. Nach Stromunterbrechung abgegossen.

1—1.25	1.35	60—70°	2 St. 15 M.	37.45 pCt.
--------	------	--------	-------------	------------

Auch dieser Niederschlag (metallisch) wurde nach Stromunterbrechung ausgewaschen. Da die beiden letzten Werthe zu niedrig sind, so ist der Verlust wohl auf Einwirkung der heissen Schwefelnatriumlösung auf das ausgeschiedene Metall zurückzuführen.

1.5—0.95	1.7—1.1	60—65°	2 Std.	0.3764 g anstatt 0.3773 g
1.05—0.5	1.0—0.85	58—65°	3 »	0.3770 » » 0.3773 »
1.0—1.1	1.85—1.7	21—33°	7 »	0.3775 » » 0.3773 »
0.5—0.65	1.8—1.3	19—27°	10 »	0.3767 » » 0.3773 »

Die Antimonniederschläge waren metallisch glänzend. Das Metall wurde jedesmal ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Blei.

Ueber die Möglichkeit der sicheren Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd behufs quantitativer Bestimmung des Bleis habe ich bereits in dieser Zeitschrift 27, 163, berichtet. Die nachfolgenden Versuche bezweckten die Ermittlung der Elektrodenspannung. Angewendet wurde Bleinitrat, in 100 ccm Wasser gelöst, auf Zusatz von 20 ccm Salpetersäure.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1.55—1.45	2.43—2.4	60—65°	1 St. 5 M.	72.20 pCt.
1.6 —1.58	2.48—2.43	60—65°	1 » 10 »	72.19 »
1.6 —1.65	2.41—2.36	60—65°	1 » 5 »	72.20 »

Mangan.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen ist keine der bislang gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung dieses Metalls als Superoxyd verwendbar. Man nimmt an, dass das bei etwa 68° getrocknete Superoxyd die Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$, eine Angabe, welche ich nicht bestätigen kann. Sucht man das wasserhaltige Superoxyd durch andauerndes Trocknen bei höherer Temperatur in wasserfreies überzuführen, so resultirt eine stark hygroskopische Substanz, welche auf der Wage rasch an Ge-

wicht zunimmt. Man ist daher genöthigt, das erhaltene trockne Superoxyd durch Glühen in Manganoxyduloxyd überzuführen, eine Manipulation, welche leicht und sicher gelingt. Nachdem ich die Bedingungen zur Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd ermittelt hatte, war ich versucht, anzunehmen, dass das Mangan sich analog wie Blei verhalte. Die bezüglichen Versuche überzeugten mich indess bald, dass starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, die vollständige Abscheidung verzögern bezw. unmöglich machen. Von den organischen Säuren bewährte sich nur die Essigsäure, jedoch ist die Fällung grösserer Mengen, auch bei Anwendung mattirter Schalen, ausgeschlossen, da festhaftende Niederschläge nicht zu erhalten sind. Wie ich früher berichtete, gelingt die Abscheidung von Blei, bei Gegenwart von Salpetersäure, auch bei Anwesenheit anderer Metalle. Die Hoffnung, dass Mangan in essigsaurer Lösung sich auch bei Gegenwart von Eisen abscheiden bezw. bestimmen liess, erfüllte sich indess nicht. Zahlreiche, unter den verschiedensten Verhältnissen unter Anwendung der verschiedensten Substanzen ausgeführte Versuche haben noch keine Resultate geliefert. Mit Rücksicht auf die grosse Wichtigkeit, welche eine Methode zur directen Bestimmung des Mangans neben Eisen etc. besitzt, sollen die Versuche noch fortgesetzt werden.

Angewendet circa 0.5 g $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in circa 75 ccm Wasser gelöst und auf Zusatz von 25 ccm Essigsäure, spec. Gew. 1.069 (20°), elektrolysirt wurde.

Strom- dichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.3—0.3	4.4—4.9	50—68°	3 St.	0.1035 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 14.94$ pCt.
0.3—0.35	4.3—4.6	56—62°	3 »	0.1045 » » = 15.04 »

Die vorstehende Methode besitzt vor allen bisherigen den Vorzug der raschen Ausführbarkeit.

Trennung des Bleies von Kupfer.

Zur Ausführung wurde das früher von mir mitgetheilte Verfahren¹⁾ eingeschlagen. Angewendet Bleinitrat und Kupfersulfat, von jedem circa 1 g, 20 ccm Salpetersäure.

Strom- dichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.		Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
	Anfang	Ende				
1.1 — 1.1	1.4	1.4	60—63°	1 St.	0.7266 g PbO_2	0.7260 g
1.55—1.45	1.4	1.4	66—72°	1 »	0.7310 » »	0.7303 »

¹⁾ Diese Berichte 27, 124.

In der vom Bleisuperoxyd abgegossenen Flüssigkeit wurde das Kupfer nach vorherigem Hinzufügen von Ammoniak (bis zur alkalischen Reaction) und Ansäuern mit 5 ccm Salpetersäure gefunden.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.1—1.0	2.2 —2.5	25—30°	5 St.	0.2490 g Cu	0.2495 g
1.0—0.95	2.25—2.3	30—32°	5 »	0.2505 » »	0.2510 »

Antimon von Arsen.

Angewendet circa 1 g Brechweinstein, circa 1 g Natriumarseniat, 80 ccm Schwefelnatriumlösung, spec. Gew. 1.13—1.15, 2.5 g Natriumhydroxyd.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.55—1.5	1.75—1.1(Ende)	54—57°	3 St. 30 M.	0.3778 g Sb	0.3773 g
1.6 —1.5	2.1 —1.45 »	25—38°	6 St.	0.3770 » »	0.3773 »
0.5 —0.4	1.75—0.8 »	21—24°	über Nacht	0,3770 » »	0.3773 »

Antimon von Zinn.

Nach den früheren, im Lehrbuch der Elektrolyse enthaltenen Vorschriften durfte zur Fällung des Antimons neben Zinn nur eine geringe Stromdichte (0.2 — 0.3 Ampère), angewendet werden, sodass die quantitative Fällung des Antimons 14—17 Stunden in Anspruch nahm. Neuere Versuche haben ergeben, dass zur Fällung des Antimons, bei Gegenwart von Zinn, in der Wärme, die Stromdichte $N. D_{100} = 1.5$ Ampère betragen kann, sodass die Scheidung in circa 2 Stunden vollzogen ist. Die folgenden Versuche beziehen sich auf Fällung des Antimons neben Zinn in der Wärme, sowie bei gewöhnlicher Temperatur.

Angewendet wurden circa 1 g Brechweinstein, eine gleiche Menge $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, 80 ccm Schwefelnatrium¹⁾, circa 2 g Natriumhydroxyd.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.5—1.45	0.9—0.8	57—67°	2 St.	0.3790 Sb	0.3780 Sb
1.5—1.5	0.8—0.9	58—60°	2 St.	0.3781 »	0.3780 »
0.4—0.2	0.7—0.55	30—24°	15 St.	0.3775 »	0.3780 »

Die Antimon-Niederschläge waren glänzend-grau, zinnfrei.

Kupfer von Eisen.

Angewendet Kupfervitriol und Mohr'sches Salz, von jedem ca. 1 g, 6 g Ammoniumoxalat. Gesamtflüssigkeit 120 ccm. Während der Elektrolyse wurde der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit eine gesättigte

¹⁾ Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl., S. 202.

Lösung von Oxalsäure oder Weinsäure (3 : 50) oder verdünnte Essigsäure hinzugefügt. Das Kupfer wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.1—1.0	2.95—3.5	51—62°	3 St.	0.2525 g Cu	0.2528 g Cu
0.7—0.7	3.2—2.85	62°	3 St.	0.2532 »	0.2530 »

Zur Bestimmung des Eisens wurde in der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit zunächst die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt.

1.4—1.3	3.0—3.2	68—70°	2½ St.	0.1431 g Fe	0.1435 g Fe
1.0—0.9	3.1—3.3	30—40°	3 St.	0.1425 »	0.1429 »

2. Dieselbe Trennung bei Gegenwart von 5 ccm Salpetersäure. Concentrationsverhältnisse wie vorhin.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.0—0.9	3.0—3.3	19—32°	4 St.	0.2518 g Cu	0.2528 g Cu
1.1—1.0	2.6—3.2	18—32°	3½ St.	0.2430 »	0.2450 »

In der abgegossenen Flüssigkeit wurde die freie Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt und 8 g Ammoniumoxalat hinzugefügt.

1.3—0.8	2.7—4.5	31—42°	3 St.	0.1416 g Fe	0.1406 g Fe
1.45—1.1	3.0—3.5	60°	3½ St.	0.1438 »	0.1425 »

3. Dieselbe Trennung bei Gegenwart von Schwefelsäure, von letzterer 3 ccm conc. Säure. Die Concentrationsverhältnisse blieben dieselben.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.05—1.2	3—2.85	22—30°	2 St. 10 M.	0.2534 g Cu	0.2539 g Cu
1.0—0.95	2.5—2.45	56—59°	2 St.	0.2504 »	0.2510 »

Die Bestimmung des Eisens geschah wie vorhin.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.55—1.32	3.4—3.8	33—40°	4 St.	0.1419 g Fe	0.1421 g Fe
1.6—1.4	3.0—3.5	61—64°	3 St.	0.1625 »	0.1675 »

Kupfer von Nickel.

Angewendet wurden ca. 1 g Eisen- und 1 g Nickelsalz und 6 g Ammoniumoxalat zur Ueberführung in Doppelsalze. Bei Anwendung grösserer Mengen von Eisen und Nickel ist auch die des Ammoniumoxalats zu vermehren.

Die Elektrolyse wird, wie vorhin, unter Erwärmen der Flüssigkeit ausgeführt und mit Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnter Essigsäure sauer gehalten. Die Trennung dieser Metalle gelingt nur unter der Voraussetzung, dass die Elektrodenspannung sich innerhalb der Grenzen 1.1 bis 1.3 Volt bewegt. Um die Spannung während des Versuchs constant zu halten, bezw. zu reguliren, wurde der von mir vorgeschlagene Siebwiderstand¹⁾ in den Stromkreis geschalten.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden
	1.11—1.3		3 St. 50 M.	0.2552 g Cu = 25.4 pCt.
	1.2 —1.3		3 St.	0.2559 » ²⁾ = 25.37 »
	1.2 —1.3		3 St. 30 M.	0.2591 » ³⁾ = 25.38 »
	1.34—1.45		3 St. 50 M.	0.2579 » ⁴⁾ = 25.45 »
	1.2 —1.6		3 St. 50 M.	0.2595 » ⁵⁾ = 25.33 »

Kupfer von Kobalt.

Hierzu sind dieselben Bedingungen einzuhalten, wie zur Trennung des Kupfers von Nickel.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden
	1.24—1.3		3 St. 50 M.	0.2602 g Cu = 25.36 pCt.
	1.2 —1.35		3 St. 30 M.	0.2531 » = 25.29 »
	1.2 —1.29		4 St.	0.2522 » = 25.28 »

Eisen von Aluminium.

Angewendet je ein Gramm $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ und 8 g Ammoniumoxalat. Gesamtflüssigkeit 120 cem.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.95—1.6	4.3 —4.4	31—42 ⁰	2 St. 35 M.	0.1143 g Fe	0.1135 g Fe
1.65—1.35	3.8 —4.1	30—48 ⁰	3 »	0.1159 » »	0.1150 » »
1.0 —0.84	3.55—3.8	31—36 ⁰	4 » 30 »	0.1138 » »	0.1135 » »
0.5 —0.42	2.75—3.1	30—32 ⁰	5 » 40 »	0.1139 » »	0.1135 » »

Um das Auftreten von Aluminiumhydroxyd (welches sich oft in kleiner Menge festhaftend auf das Eisen niederschlägt) zu verhüten, sind stärkere Ströme, welche die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen,

¹⁾ Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl., S. 44.

²⁾ mit Oxalsäure angesäuert.

³⁾ mit Weinsäure angesäuert.

⁴⁾ mit Essigsäure angesäuert. Das Kupfer war nickelhaltig.

⁵⁾ Das Kupfer war nickelhaltig.

zu vermeiden und die Elektrolyse selbst bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die obigen Versuche bestätigen den schädlichen Einfluss starker Ströme und hoher Temperatur.

Eisen und Chrom.

Angewendet je ein Gramm $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und 8 g Ammoniumoxalat. Verdünnung auf 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Dauer	Gefunden	Anstatt
2.0 — 1.6	3.4—3.6	62—68°	4 St.	0.1123 g Fe	0.1120 g Fe
1.6 — 0.95	3.2—3.8	66—68°	5 »	0.1135 » »	0.1135 » »
1.95—1.5	3.3—3.7	62—65°	3 »	0.1130 » »	0.1135 » »

Eisen und Kobalt.

Die von mir vorgeschlagene Methode besteht bekanntlich darin, dass beide Metalle aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes gefällt werden, die Summe beider bestimmt und das Eisen titrimetrisch ermittelt wird.

Angewendet: $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, von jedem Salz circa 1 g. 8 g Ammoniumoxalat. Gesamtflüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Dauer	Gefunden Fe + Co	Berechnet	Titriert
2.0 — 1.6	3.0 — 3.6	65—70°	1 St. 40 M.	0.2658 g	$\frac{0.1141 \text{ g Fe}^1)}{0.1517 \text{ » Co}}$ 0.2658 g	0.1140 g Fe
1.55—1.4	3.2 — 3.6	62—65°	1 » 20 »	0.2650 »	$\frac{0.1138 \text{ g Fe}}{0.1517 \text{ » Co}}$ 0.2655 g	0.1140 » »
1.0 — 0.85	2.85—3.1	60—65°	2 » 30 »	0.2585 »	$\frac{0.1137 \text{ g Fe}}{0.1451 \text{ » Co}}$ 0.2586 g	0.1140 » »
0.5 — 0.4	2.0 — 2.7	60—67°	4 »	0.2593 »	$\frac{0.1136 \text{ g Fe}}{0.1452 \text{ » Co}}$ 0.2588 g	0.1133 » »
0.5 — 0.45	2.35—2.7	58—62°	4 »	0.2617 »	$\frac{0.1139 \text{ g Fe}}{0.1477 \text{ » Co}}$ 0.2616 g	0.1141 » »

¹⁾ Die unter der Rubrik »Berechnet« aufgeführten Zahlen sind die Mengen von Eisen und Cobalt, welche in den beiden Salzen besonders elektrolitisch ermittelt wurden.

Eisen und Nickel.

Das Princip der Bestimmung beider neben einander ist dasselbe wie vorhin.

Angewendet $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, circa 1 g von jedem Salz. 8 g Ammoniumoxalat. Gesamtlüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Dauer	Gefunden Fe + Ni	Berechnet
2.2—1.75.	3.45—4.0	70—65°	2 St.	0.2760	0.1135 g Fe ¹⁾ 0.1622 » Ni <hr/> 0.2757 g
2.0—1.75	3.35—3.9	69—67°	2 »	0.2654	0.1135 g Fe 0.1527 » Ni <hr/> 0.2662 g
1.1—0.7	2.6 —3.1	65—71°	4 » 30 M.	0.2675	0.1135 g Fe 0.1550 » Ni <hr/> 0.2683 g
0.5—0.4	2.6 —3.0	68—71°	5 »	0.2664	0.2664 g

Da die Ausfällung der letzten Reste von Nickel langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, einen Strom von mindestens $\text{ND}_{100} = 1$ Amp. anzuwenden, bezw. denselben gegen Ende bis 1 Amp. zu verstärken.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Methoden anderer Autoren ausgedehnt.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule,
24. Juni 1894.

388. R. Zaloziecki: Ueber terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit habe ich anlässlich der Untersuchung einer Erdöltreinigungslauge²⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den Spaltungsproducten derselben Terpene oder deren Isomere anzunehmen sind. Gegenwärtig habe ich für diese Ansicht weitere Anhaltspunkte gewonnen, welche ich kurz im Folgenden wiedergeben will.

Nähere Aufschlüsse habe ich gewonnen bei der Verarbeitung einer Ligroïn-Abfalllauge aus der Fabrik der Gebrüder Schreier

¹⁾ Diese Zahlen sind wie bei Cobalt zu verstehen.

²⁾ Dingler's p. J. 1893, 290.