

## 271. Wilhelm Böttger: Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode.

[Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

1. Diese Mitteilung ist durch eine Bemerkung veranlaßt, welche sich in der Dissertation des Hrn. Arthur Beyer<sup>1)</sup> über die aus dem Laboratorium des Hrn. E. F. Smith hervorgegangene Quecksilberkathode für elektroanalytische Zwecke findet. Dort (S. 30) ist mit Bezug auf die Abscheidung von Zink an Quecksilber gesagt, daß der Vorschlag von E. F. Smith kaum praktische Bedeutung gewinnen dürfte, weil die Methode zu umständlich sei und ungenaue Werte liefere, besonders wegen der Schwierigkeit, das entstandene Amalgam hinreichend weit und ohne Verlust zu trocknen.

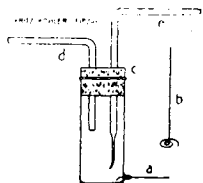
Übrigens sind auch von anderen Seiten<sup>2)</sup> ungünstige Erfahrungen gemacht worden. Und da auch ich zu niedrige Resultate erhielt, so lange ich die von Smith angegebene Arbeitsweise befolgt habe — freilich ohne die Technik zu beherrschen —, sehe ich mich veranlaßt, eine Abänderung des Verfahrens bekannt zu geben, durch die ich die anfänglichen Schwierigkeiten bald und völlig überwunden habe. Die Brauchbarkeit des hier zu beschreibenden Verfahrens wird nicht allein durch die weiter unten mitgeteilten Analysenergebnisse belegt, sondern nicht minder durch die Tatsache, daß es seit mehreren Monaten durch eine ganze Anzahl jüngerer Mitarbeiter für verschiedene Metalle mit gutem Erfolge angewendet worden ist. Und da es keine außergewöhnliche Geschicklichkeit erfordert und weniger Zeit in An-

<sup>1)</sup> Dissertation, Dresden 1906.

<sup>2)</sup> Hr. A. Fischer schreibt (Chem.-Ztg. 31, 26 [1907]): »Die auch für die Rotationselektrolyse empfohlene Quecksilberkathode hat sich nach den Versuchen von Hensen (Diplomarbeit, 1906) als außerordentlich unzuverlässig und unhandlich für die Praxis herausgestellt«. — Hr. T. Slater Price erkennt dagegen in einer Mitteilung mit G. H. B. Judge (Trans. of the Faraday Soc. 2, 85 [1906]) die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode ohne Einschränkung an. Es wird aber gleichzeitig ein bequemerer Elektrolysiergefäß beschrieben, das freilich nach einer zweiten Mitteilung (ebenda 3, 88 [1907]) auch nur in geübten Händen verläßliche Resultate gibt. — In neuester Zeit ist die Angelegenheit auch in Amerika diskutiert worden, nämlich von Lily G. Kollock und Edgar F. Smith einer- und A. Harold Porter und Francis C. Frary andererseits (ref. Ztschr. f. angew. Chem. 22, 166, 167 [1909]), ohne daß eine völlige Klärung der Meinungen erzielt worden wäre.

spruch nimmt, als die bisher geübte Arbeitsweise<sup>1)</sup>, hege ich die Erwartung, daß sich mein Vorschlag bald allgemein einbürgern wird.

Die Abänderung der Arbeitsweise bezieht sich auf die Unterbrechung der Elektrolyse und auf die Behandlung des Amalgams nach beendeter Abscheidung. Ich unterbreche die Elektrolyse in der Weise, daß ich zu der Flüssigkeit eine geeignete (etwas mehr als die äquivalente bis mehrfache) Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Natriumacetat gebe, nach Durchmischen der Flüssigkeit den Rührer, dann den Strom abstelle und danach die Flüssigkeit abhebere. Das Amalgam wird mehrere Mal mit Wasser und dann nach einander mit Alkohol und Äther gewaschen. Der nicht abheberbare Äther wird mit fidibusartig gebrochenem Filtrierpapier aufgesaugt und der Rest durch Überleiten von Luft mittels der beistehend abgebildeten Vorrichtung während einiger (wenigstens 10) Minuten verdampft. Das Gefäß kann direkt gewogen werden. Wenn es mit reinen und trocknen Fingern angefaßt worden ist, braucht es nicht einmal abgewischt zu werden, sofern es nur zu Beginn eines Versuchs gesäubert worden ist.



2. Es ist zunächst zu belegen, daß Quecksilber bei völlig gleicher Behandlung wie beim Waschen des Amalgams nicht an Gewicht verliert, daß also die Tara einer Quecksilberkathode mit gleicher Sicherheit festgestellt werden kann wie die einer Platinkathode.

Ein mit rund 64.5 g Quecksilber beschicktes Gefäß wog vor dem Waschen 86.1863 g; nachdem es nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in der beschriebenen Weise behandelt worden war, betrug das Gewicht: 86.1862 g und nach 10 Min. langem Stehen auf der Wage 86.1865; nach wiederholter Behandlung in gleicher Weise:

	86.1861 g	resp.	86.1864 g,
ebenso	86.1861 »	»	86.1864 »
	» 86.1863 »	»	86.1863 ».

Für das Stehenlassen des Gefäßes unter der Wage liegt, wie man sieht, kein besonderer Grund vor. Die Summe der Abweichungen vom Gewicht vor dem Waschen beträgt bei den ersten Wägungen  $-0.5$  mg, bei den zweiten Wägungen  $+0.5$  mg. Ich habe daher bei den späteren Versuchen immer nur das Gewicht unmittelbar nach dem Durchleiten von Luft festgestellt. In der 3. Kolumne der beiden Tabellen wird man weitere Bestätigungen dafür finden, daß in der Tat die Tara einer Quecksilberkathode auf diese Weise mit einer den

<sup>1)</sup> s. Edgar F. Smith, *Electro-Analysis* 1907, S. 78 oder die Übersetzung von A. Stähler 1908, S. 78.

üblichen Anforderungen entsprechenden Genauigkeit festgestellt werden kann.

Daß 10 Minuten langes Durchleiten von Luft ausreicht, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. In einem Falle wurde nach Waschen und Behandeln wie sonst zunächst nur 2 Minuten lang Luft über das Quecksilber geleitet.

Gewicht: 40.1063, schwacher Geruch nach Äther bemerkbar; nachdem weitere 3 Minuten Luft durchgeleitet war: 40.1054 und nach weiteren 5 Minuten 40.1053. Vor dem Waschen wog das Gefäß 40.1056. Die letzte Abnahme um 0.1 mg ist wahrscheinlich nicht auf weitere Verdampfung von Äther zurückzuführen, denn sogar der schwerer flüchtige Methylalkohol, der sich ebenfalls zum Trocknen von Amalgamen benutzen läßt, ist schon nach 10 Minuten völlig abgedunstet (s. Abschnitt 4).

Man kann übrigens das Abdunsten des Äthers resp. Methylalkohols sehr wirksam befördern durch zeitweiliges Neigen des am besten in eine Klammer eingespannten Gefäßes so, daß alle Teile des Bodens von Zeit zu Zeit freigelegt werden. Der Abstand des verengten und etwas umgebogenen Röhrchens, durch welches die Luft eintritt, ist natürlich so zu bemessen, daß das Quecksilber resp. Amalgam nicht damit in Berührung kommt.

Aus der Tatsache, daß der Unterschied der letzten Wägung gegen die anfängliche  $-0.3$  mg beträgt, darf nicht etwa geschlossen werden, daß Quecksilber verdampft sei. Das wird einmal durch die bereits angeführten und durch die späteren Versuche widerlegt. Ich habe mich zum Überfluß aber noch ausdrücklich davon überzeugt<sup>1)</sup>, daß man 30, ja sogar 100 Minuten lang Luft über Quecksilber bei Zimmertemperatur leiten kann, ohne daß man mit Bestimmtheit eine Abnahme des Gewichtes feststellen kann, die größer wäre als die Schwankungen der Tara (etwa  $\pm 0.3$  mg) infolge des Umstandes, daß Glas zu verschiedenen Zeiten nicht mit einer gleich dicken Feuchtigkeitsschicht bedeckt ist. Trotzdem habe ich das Abwischen des Gefäßes vor dem Wägen nicht angenommen, weil nach meinen Erfahrungen damit nicht viel, ja womöglich nichts, gewonnen wird. Dagegen kann man die Schwankungen dadurch einschränken, daß man das Gefäß nicht direkt mit den Fingern, sondern mittels Filtrierpapiers anfaßt.

Der Luftstrom zum Absaugen des Äthers wird so geregelt, daß auf dem Quecksilber vor dem längeren Röhrchen eine periodisch auftretende Wellebewegung entsteht. Durch zu lebhaftes Absaugen des Äthers können merkliche Verluste an Quecksilber herbeigeführt

<sup>1)</sup> Über weitere Anhaltspunkte für die Beurteilung der Flüchtigkeit des Quecksilbers s. E. W. Morley, Ztschr. f. physik. Chem. 49, 95 [1904], und F. Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. 9, 11 [1903].

werden. Auch im übrigen ist, was schon Hr. Ralph G. Myers<sup>1)</sup> betont hat, zu beachten, daß Quecksilber schon bei leichten Erschütterungen in Gestalt sehr kleiner Tröpfchen verspritzen kann. Darum sollte das Gefäß stets mit einem Uhrglase bedeckt werden, wenn man es über eine größere Strecke zu tragen hat. Auch beim Einfüllen des Quecksilbers findet leicht Verspritzen statt, wenn ungeschickt verfahren wird. Dies ist freilich nur dann von Belang, wenn auch an die Außenwand Tröpfchen gelangen, die bei den weiteren Operationen, z. B. beim Anfassen des Gefäßes, abgewischt werden könnten, ohne daß es bemerkt würde.

Da von einer Seite auch die Möglichkeit erwogen worden ist, daß beim Aufsaugen des Äthers Amalgam am Filtrierpapier hängen bleiben könne, habe ich versucht, das Aufsaugen des Äthers ganz zu umgehen und allen nicht abheberbaren Äther durch Überleiten von Luft abzudunsten. Dabei hat sich zwar herausgestellt, daß dies wohl möglich ist. Indessen bin ich bald davon abgekommen, weil die letzten Reste Äther schwerer fortzubringen sind. Es entstehen nämlich, wenn der Äther keine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht mehr bildet, Tröpfchen, die unter Umständen in Bewegung geraten und ganz unverkennbar langsamer verdampfen, offenbar, weil sie im sphäroidalen Zustand (Leidenfrostsches Phänomen) sind. — Übrigens kann ich nach meinen Erfahrungen nur sagen, daß die Verluste an Quecksilber oder Amalgam beim Aufsaugen des Äthers unschwer zu vermeiden sind. Ich habe, um diese Fehlerquelle zu umgehen, das gefaltete Filtrierpapier an der zum Aufsaugen benutzten Seite glatt abgeschnitten und nur ein Stück der unteren Kante mit dem Quecksilber resp. Amalgam in lose Berührung gebracht. Auf diese Weise gelingt es leicht, den Äther resp. Methylalkohol bis auf eine dünne Haut zu entfernen.

3. Versuche mit Zinksulfat. Die weiteren Versuche, die für diese Publikation angestellt worden sind, beziehen sich auf die Abscheidung von Zink aus Zinksulfatlösung. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen sind aber auch bei anderen Metallen erprobt und bestätigt worden. Das Zinksulfat war durch Umkrystallisieren eines Merckschen sogenannten »analysenreinen« Präparats und Fällen mit Alkohol bei Zimmertemperatur gewonnen und getrocknet worden. Die richtige Zusammensetzung desselben war durch elektrolytische Bestimmung des Zinkgehalts (auf andere Weise) wiederholt kontrolliert und bestätigt worden. Außerdem wurde der Gehalt an Krystallwasser bestimmt:

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1124 [1904].

	I	II
Salz . . . . .	1.0032 g	0.6206 g
abgegeben. H <sub>2</sub> O . . . . .	0.4399 »	0.2718 »
H <sub>2</sub> O . . . . .	43.85 %	43.80 %, gegen 43.86.

Die Elektrolysiergefäße hatten die üblichen Dimensionen, nämlich einen Durchmesser von rund 3 cm und eine Höhe von 5.3 cm (Nr. II) resp. 7.5 cm (Nr. III, IV und V). Für die einzelnen Gefäße ergaben sich etwa die folgenden Querschnitte und demgemäß Oberflächen der Quecksilberkathode: 7.5 qcm für II, 6.6 für III und 7.1 für IV und V. Am Boden sind die Gefäße, wie man in der Figur sieht, mit kleinen Füßchen versehen. Der eingeschmolzene Platindraht ist 0.8 mm stark. Dünnerer Draht eignet sich weniger gut, da er leichter abbricht. Die Gefäße II und III waren schon längere Zeit in Gebrauch, IV und V wurden für diese Untersuchung zum ersten Male verwendet. Auf diesen anscheinend unwesentlichen Umstand wird in Abschnitt 5 nochmals eingegangen werden.

Bei jedem Versuch wurden 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (etwa 0.13 g) zugesetzt und unmittelbar vor Unterbrechung der Elektrolyse 10 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. Natriumacetatlösung. Wenn anders verfahren wurde, findet sich in Kolumne 10 der Tabelle auf S. 1830—1831 ein entsprechender Vermerk. Die zum Lösen des Salzes angewendete Menge Wasser ist in Kolumne 5 angegeben. Die Menge des Quecksilbers schwankte zwischen 49.98 und 62.10 g.

Wie man aus Kolumne 3 ersieht, ist das Quecksilber vor der Elektrolyse immer zweimal oder noch öfter gewaschen und getrocknet worden, damit man ein sicheres Urteil über die Genauigkeit gewann, mit der sich die Tara feststellen läßt. Auch das Amalgam ist zweimal, in einzelnen Fällen sogar dreimal nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen worden. Die dabei gewonnenen Zahlen (in Kolumne 6) geben Aufschluß über die Beständigkeit des Amalgams (siehe Abschnitt 6).

Die schraubenförmige Anode wurde in einem Abstände von etwa 2 cm von der Quecksilberkathode mit 500—800 Touren in der Minute bewegt. Nur bei einigen Versuchen war der Abstand dem kleineren Flüssigkeitsvolumen entsprechend etwas kleiner. Auf die Angabe der Spannung ist verzichtet worden. Es wurde mit 10 Volt gearbeitet. Damit wurde eine anfängliche Stromstärke von 0.5—1 Amp. erzielt. In dem Maße wie infolge der Abscheidung von Zink an der Kathode und von Sauerstoff an der Anode die Konzentration an Wasserstoffionen zunahm, stieg die Stromstärke auf mehrere Ampere an. Durch Einschaltung von Widerstand wurde die Stromstärke bei den meisten Versuchen auf 2 Amp., bei den letzten (Nr. 22—24) auf 1 Amp. ein-

gestellt. Dem entspricht je nach dem Durchmesser des Gefäßes eine Stromdichte von 30.3—26.5 resp. 15.1—13.2 Amp. auf 100 qcm. Die Angaben in Kolumne 4 unter Zeit bedeuten Stromstärken. Mit Hilfe der sonstigen Daten lassen sich die jeweiligen Stromdichten ohne weiteres ermitteln. Die übrigen Angaben verstehen sich von selbst. Nur mit Bezug auf die in Kolumne 6 angegebenen Gewichte ist noch zu sagen, daß der Wert von der 1. Waschung angenommen worden ist, wenn die Wägung nach der 2. Waschung einen um mehr als 0.3 mg niedrigeren Wert ergeben hat. Sonst ist mit dem Mittel gerechnet.

Aus den in Tabelle 1 (S. 1830—1831) mitgeteilten Versuchen geht zweifellos hervor, daß man Zink in sehr befriedigender Weise durch Abscheidung an Quecksilber bestimmen kann. Auf diese Frage wird in Abschnitt 5 noch näher eingegangen, nachdem zunächst noch weitere Unterlagen mitgeteilt sind.

Bei dem zweimaligen Waschen des Amalgams wurde bemerkt, daß mechanisch Verluste herbeigeführt wurden — sofern das Amalgam sich nicht wie bei Versuch 5 durch besondere Beständigkeit auszeichnete —, wenn zur Verdrängung des Wassers mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen wird. Es löst sich dabei ein zusammenhängender, meistens aber zu feinem Pulver zerfallender, sehr dünner Überzug ab. Falls man dann beim Abhebern der Flüssigkeit nicht mit entsprechender Vorsicht verfährt, sind Verluste unvermeidlich. Die Größe derselben hängt ganz von der Beständigkeit des Amalgams ab, wie ein Vergleich der Werte bei Versuch 2 und 4 erkennen läßt.

Es lag daher nahe, zu versuchen, ob das Waschen mit Alkohol und Äther nicht ganz umgangen werden könne. Es wurden zunächst entsprechende Versuche über das Trocknen von Quecksilber gemacht. Dabei wurde konstatiert, daß man durch 30—40—50' langes Durchleiten von Luft alles nicht mittels Filtrierpapiers aufsaugbare Wasser ohne störende Verluste an Quecksilber verdampfen kann, wenn man das Quecksilber mit Wasser von 50—60° gewaschen hat. Wegen der recht beträchtlichen Verlängerung der Versuchsdauer habe ich die Versuche nicht weiter nach dieser Richtung verfolgt. Um aber eine Bestätigung dafür zu haben, daß man wenigstens auf das Waschen mit Äther verzichten kann, will ich hier das Ergebnis von einem Versuche (Nr. 12) anführen, bei welchem das Amalgam mehreremal mit Wasser von 40° und einmal mit Alkohol gewaschen worden war. Das Durchleiten von Luft war im ganzen 65' fortgesetzt worden; nach 50' war jedoch bereits alle Feuchtigkeit verdampft. Die gegebene Menge Zink betrug 0.2341 g, gefunden wurden 0.2335 g. Differenz 0.6 mg = 0.26 %.

Tabelle 1. Das Amalgam wurde nach

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuches	Nr. des Gefäßes	Tara	Dauer Stromstärke	Wasser g	Gewicht nach der Elektrolyse g
1	III	73.9799 a) 73.9799 b) 73.9804 c) 73.9804 <u>73.9802</u>	30' 1.8—4.2 Amp.	11.6	1. 74.2127 2. 74.2125 <u>74.2126</u>
2	IV	73.1552 a) (73.1559) b) 73.1554 c) 73.1554	42' 0.4—1.5 Amp.	33.1	1. 73.3842 2. 73.3807 3. 73.3771
3	V	72.6012 a) 72.6012 b) 72.6014	33' 0.8—2.7 Amp.	22.7	1. 72.5716 2. 72.5686
4	III	74.4197 a) 74.4193 b) 74.4196 c) 74.4197 <u>74.4196</u>	29' 0.8—2 Amp.	18.1	1. 74.6501 2. 74.6498 3. (74.6496) <u>74.6500</u>
5	II	a) 75.3972 b) 75.3973	31' 1—2 Amp.	11.5	1. 75.4922 2. 75.4923
6	III	83.5246 a) 83.5247 b) 83.5245	36' 0.6—2 Amp.	22.0	1. 83.9798 2. 83.9790
7	IV	73.5299 a) 73.5297 b) 73.5299 <u>73.5298</u>	32' 0.8—2.0 Amp.	19.1	1. 73.7641 2. 73.7632
8	V	72.7867 a) 72.7868 b) 72.7866	30' 0.9—2 Amp.	15.7	1. 73.0205 2. 73.0184
16	III	76.2600 a) 76.2598 b) 76.2596 <u>76.2597</u>	30' 0.6—2 Amp.	23.2	1. 76.4925 2. 76.4916
17	II	72.7009 a) 72.7009 b) 72.7011	35' 0.9—1.5 Amp.	14.3	1. 72.7017 2. 72.7012

einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

7	8	9	10
Zink gef.	Zink angew.	Fehler	Bemerkungen
g	g		
0.2324	0.2329	- 0.5 mg - 0.22 %	
0.2288	0.2275	+ 0.1 mg + 0.57 %	Amalgam unbeständig. Eingedampfte Waschflüssigkeit gibt Reaktion auf Zn <sup>++</sup> mit Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>'''</sup> .
—	0.2326		Amalgam hatte sich gebildet; ob die Ab- scheidung von Zn <sup>++</sup> vollständig war, wurde nicht festgestellt. Später wurde bemerkt, daß die Anode mit Hg bedeckt war.
0.2304	0.2303	+ 0.1 mg + 0.04 %	Amalgam silberglänzend; zeigt wenig Neigung zur Zersetzung. Fl. + NH <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S keine Reaktion.
0.0950	0.0949	+ 0.1 mg + 0.1 %	Amalgam beständig.
0.4552	0.4556	- 0.4 mg - 0.1 %	Amalgam silberglänzend; zeigt beim Waschen Neigung zur Zersetzung.
0.2343	0.2342	+ 0.1 mg + 0.05 %	Amalgam silberglänzend; beim 2. Waschen sichtbare Verluste. Gefäß vorher 1 Stunde ausgedämpft.
0.2338	0.2332	+ 0.6 mg + 0.26 %	Amalgam gut; die 2. Waschung erst nach Stehen über Nacht; Gefäß war zuvor 1 Stunde ausgedämpft.
0.2328	0.2332	- 0.4 mg - 0.17 %	Nur 5 ccm Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> zugesetzt; Amal- gam glänzend weiß. Mittels K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> in allen Waschflüssigkeiten Zn <sup>++</sup> nach- weisbar.
0.0007	0.0012	- 0.5 mg 40 %	Trotz des geringen Gehalts an Zn zeigt das Amalgam Neigung zur Zersetzung.



4. Versuche mit Methylalkohol zur Verdrängung des Wassers. Auf Vorschlag von Hrn. stud. Heinrich Jantsch, dem ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung danken möchte, habe ich bei den folgenden Bestimmungen zum Verdrängen des Wassers Methylalkohol (reinen! von Kahlbaum) benutzt. Wegen der völligen Mischbarkeit mit Wasser und der leichten Verdampfbarkeit (Siedepunkt 66°) schien er dazu besonders geeignet. In der Tat haben sich die geghegten Erwartungen durchaus erfüllt. Schon nach 10' langem Durchleiten von Luft ist die Feuchtigkeit vollständig verdampft, wie folgender Versuch lehrt. Vor dem Waschen wog das Gefäß mit Quecksilber 77.5560 g. Nach der ersten Waschung mit Wasser und darauf Methylalkohol wurde zunächst 10' Luft durchgeleitet. Das Gewicht betrug 77.5559 g und, nachdem weitere 15' getrocknet war: 77.5559 g. Nach der 2. Waschung wurde gefunden 77.5560 g. Über die Bestimmungen in Tabelle 2 (S. 1833) ist nur zu bemerken, daß sowohl (Quecksilber wie Amalgam nach einander mit Wasser und Methylalkohol (wegen des ziemlich hohen Preises mit zwei Portionen zu nur 5 g) gewaschen wurden.

5. Diskussion der Resultate. Wenn man die in den beiden Tabellen mitgeteilten Resultate überblickt, so ist zunächst zu sagen, daß auch das Verdrängen des Wassers durch Methylalkohol sich durchaus bewährt. Freilich viel ist mit dem Ersatz des Äthers durch Methylalkohol nicht gewonnen. Nach Tabelle 1 beträgt die durchschnittliche Differenz (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen) 0.4 mg und 0.3 mg nach Tabelle 2<sup>1)</sup>. Dazu ist noch zu bemerken, daß die kleinsten Abweichungen (im Durchschnitt) bei den Versuchen 22—24 erzielt worden sind, wo mit kleinerer Maximalstromstärke und zum Teil etwas länger elektrolysiert wurde. Demgemäß ist ein Teil des günstigeren Erfolges sicher auf diese Umstände zurückzuführen. Es erscheint daher richtiger, zu sagen, daß man das Wasser mit gleich gutem Erfolge durch Methylalkohol wie durch Alkohol und Äther verdrängen kann.

Im übrigen ist mit Bezug auf die erreichte und auch in anderen Fällen erreichbare Genauigkeit Folgendes hervorzuheben: Von den 17 Versuchen ist nur einer (Nr. 3) vollständig mißlungen. Unter Bemerkungen (Kolumne 10) ist bereits erwähnt, daß die schraubenförmige Anode dicht mit Quecksilbertröpfchen bedeckt war. Es hat also ganz offenbar eine so lebhafte Zersetzung des entstandenen Amalgams stattgefunden, daß das Quecksilber bis zur Anode geschleu-

<sup>1)</sup> Mit Berücksichtigung des Vorzeichens sind die durchschnittlichen Differenzen + 0.04 (resp. — 0.1 mit Fortlassung von Versuch 2) und — 0.24 mg.

Tabelle 2. Das Amalgam wurde nach einander mit Wasser und Methylalkohol gewaschen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nr. des Versuches	Nr. des Gefäßes	Tara	Dauer Stromstärke	Wasser g	Gewicht nach der Elektrolyse	Zink gef. g	Zink angew. g	Fehler	Bemerkungen	
18.	III	77.5559 a) 77.5559 b) 77.5560	30' 0.5—2 Amp.	24.0	1. 77.7824 2. 77.7822	0.2264	0.2271	— 0.7 mg — 0.31 %	Amalgam beständig; alle Waschflüssigkeiten mit $K_4Fe(CN)_6$ Reaktion auf Zn <sup>++</sup> .	
	III	71.4474 a) 71.4476 71.4476	35' 0.5—2 Amp.	—	1. 71.6796 2. 71.6791	0.2321	0.2321	—		Amalgam beständig; die Reaktion auf Zn <sup>++</sup> beim 1. Waschwasser sehr schwach. Nur 5 ccm $C_2H_3O_2.Na$ zugesetzt.
	II	70.6480 a) 70.6480 b) 70.6480 c) 70.6480	—	12.9	1. 70.8771 2. 70.8765	0.2291	0.2296	— 0.5 mg — 0.22 %		—
21.	III	80.6306 a) 80.6309 b) 80.6307	30' 0.6—2 Amp.	21.3	1. 80.8401 2. 80.8600	0.2294	0.2299	— 0.5 mg — 0.22 %	Alle Waschflüssigk. gab. mit $K_4Fe(CN)_6$ Reaktion auf Zn <sup>++</sup> , am schwächsten die bei der 1. Waschung abgeheberte wäßrige Flüssigkeit.	
	2.	76.7712 a) 76.7712 b) 76.7712	30' 0.5—2 Amp.	21.2	1. 77.0145 2. 77.0135	0.2433	0.2434	— 0.1 mg — 0.05 %		Amalgam gut; bei der 2. Waschung Verluste. 1. Waschflüssigkeit gab sehr schwache Reaktion mit $K_4Fe(CN)_6$ .
23.	III	71.3972 a) 71.3975 b) 71.3972	46' 0.6—1 Amp. 9.2—6.2 V	22.1	1. 71.6531 2. 71.6523	0.2559	0.2557	+ 0.2 mg + 0.08 %	Amalgam beständig; 1. Waschflüssigkeit sehr schwache Reaktion; bei der 2. Waschung Verluste.	
	24.	II	74.5622 a) 74.5622 b) 74.5622	46' 0.6—1 Amp. 9.2 V	11.5	1. 74.5634 2. 74.5628	0.0012	0.0013		— 0.1 mg — 7.8 %

dert worden ist. Nachdem dies erkannt war, habe ich die Stromstärke nur noch auf 2 Amp. ansteigen lassen, bei den letzten Versuchen sogar nur auf 1 Amp., um zu starkes Erwärmen der Flüssigkeit zu verhindern.

Bei den übrigen Bestimmungen haben in 9 Fällen die Abweichungen negatives Vorzeichen — im Durchschnitt fehlen 0.4 mg —; in 6 Fällen hat die Abweichung positives Vorzeichen (das Mehr beträgt im Durchschnitt 0.4 mg, ohne Versuch 2 aber nur 0.2 mg), und bei Versuch 19 ist die Differenz — zweifellos durch Zufall — null.

Wenn man erwägt, welche Umstände für die Hervorbringung eines Minus oder Plus in Betracht kommen, so kann es nicht weiter überraschen, daß negative Abweichungen häufiger sind.

Ein zu hohes Ergebnis könnte bedingt sein durch

1. Abscheidung von Natrium infolge Zugabe von Natriumacetat vor Unterbrechung des Stromes,
2. unvollständiges Entfernen des Natriumacetats,
3. ungenügendes Trocknen des Gefäßes nach der Bestimmung oder durch zu weit gehendes Trocknen bei Ermittlung der Tara.
4. unvollständiges Trocknen des Amalgams und
5. Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von Zinkoxyd.

Von diesen Fehlerquellen braucht nach den mitgeteilten Belegen mit der unvollständigen Trocknung des Amalgams nicht weiter gerechnet zu werden, wenn man in der beschriebenen Weise verfährt. Auch das Mitausfallen von Natrium kommt, wie in Abschnitt 6 begründet werden wird, nicht in Betracht. Daß das Amalgam nicht genügend gewaschen worden und deshalb mit Natriumacetat verunreinigt gewesen wäre, halte ich für ganz unwahrscheinlich, da in dieser Beziehung eher etwas zuviel geschehen ist. — Inwieweit durch Oxydation des Zinks eine positive Abweichung herbeigeführt sein kann, läßt sich nicht mit gleicher Sicherheit sagen. Besonders leicht oxydierbar ist das Zinkamalgame aber keinesfalls<sup>1)</sup>. Und in einem Falle, wo über getrocknetes Zinkamalgame 30' lang Luft geleitet wurde, fand eine Gewichtsabnahme um 0.1 mg statt. — Es ist übrigens auch versucht worden, die Flüssigkeit durch Überleiten von Wasserstoff zu verdunsten. Ich bin jedoch bald wieder davon abgekommen, da es viel einfacher ist, mittels der Saugpumpe eine geeignete Gasströmungsgeschwindigkeit einzustellen. Wo jedoch durch Aufnahme von Luft-sauerstoff ein Fehler herbeigeführt wird, könnte versucht werden, ihn so zu beheben. — Den unter 3 angeführten Einfluß möchte ich nicht höher als auf 0.6 mg veranschlagen, und auch dann nur so hoch,

<sup>1)</sup> W. Kerp u. W. Böttger, Zeitschr. für anorg. Chem. **25**, 54 [1900].

wenn bei der Feststellung der Tara und beim Wägen des Amalgams Fehler (aber natürlich im entgegengesetzten Sinne) gemacht werden. Durch ähnliche Vorkommnisse, nämlich, wenn die Tara zu hoch und die Wägung des Amalgams zu niedrig ausfällt, kann auch eine negative Abweichung veranlaßt werden. Für das häufigere Auftreten eines positiven oder negativen Fehlers aus diesen Anlässen liegt von vornherein keine größere Wahrscheinlichkeit vor.

Im übrigen können negative Abweichungen herbeigeführt werden durch:

1. unvollständige Abscheidung des Kations oder durch Zersetzung des Amalgams während der Berührung mit Wasser,
2. durch Verluste an Zink resp. Quecksilber beim Verdrängen des Wassers durch Alkohol und Äther oder Methylalkohol,
3. durch Verluste beim Aufsaugen des Äthers resp. Methylalkohols mittels Filtrierpapiers und beim Abdunsten der am Amalgam haftenden Flüssigkeit.

Um festzustellen, ob das Zink vollständig abgeschieden war, habe ich bei den Versuchen 16—19 und 21—24 die abgeheberte Flüssigkeit mit der wäßrigen Waschflüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und schließlich mit Ferrocyanid geprüft. In keinem Falle fiel die Reaktion völlig negativ aus, aber in den meisten Fällen war die Reaktion schwächer als bei einem Vergleichsversuch mit 0.08 mg Zink. Eine Ausnahme macht in dieser Beziehung nur Versuch 17, bei welchem das Minus von 0.5 mg sicher zu einem Teile auf unvollständige Fällung resp. Zersetzung während des Abhebers der Flüssigkeit zurückzuführen ist. — Auf dieselbe Weise (nur mit dem Unterschiede, daß mit etwas Salpetersäure eingedampft wurde) konnte festgestellt werden, daß auch beim Waschen mit Alkohol und Äther resp. Methylalkohol Verluste entstehen können. Daß gelegentlich wägbare Verluste an Quecksilber eintreten, habe ich zwar nicht direkt beobachtet; aber Sl. T. Price<sup>1)</sup> gibt an, daß die Waschflüssigkeit (wäßrige und alkoholische) von 6 Zinkbestimmungen eine (nach Eindampfen mit Salpetersäure, Elektrolysieren und Sublimieren mit Jod als  $HgJ_2$ ) nachweisbare Menge Quecksilber enthielt. Durch andere Beobachtungen wird dies bestätigt. So habe ich in mehreren Fällen, wo das Amalgam noch ein zweites Mal mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und die (wäßrige und alkoholische) Waschflüssigkeit (nach Eindampfen!) auf Zink geprüft wurde, eine schwächere Reaktion erhalten als der Abnahme des Gewichts entsprechen würde.

<sup>1)</sup> l. c. S. 96.

Ferner entsteht beim Schütteln von Zinkamalgam mit Alkohol eine Emulsion eines sehr feinen, schwarzen Pulvers, das nach der mikroskopischen und chemischen Untersuchung aus viel Quecksilber und wenig Zink besteht. Übrigens scheint das Verhalten von Zinkamalgam beim Waschen in ausgesprochener Weise von der Vorbehandlung des Gefäßes (vielleicht auch vom Glase) abzuhängen. Ohne daß jetzt schon eine ausreichende Erklärung gegeben werden könnte, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß die Verluste bei einem erneuten Waschen (mit Wasser, Alkohol und Äther) kleiner ausfielen, wenn das Gefäß mit Säuren gereinigt und einige Zeit ausgedämpft worden war<sup>1)</sup>. So war bei der ersten Benutzung von Gefäß V die Zersetzung des Amalgams während der Elektrolyse so lebhaft, daß, trotzdem sich Zink abgeschieden hatte, eine Gewichtsabnahme beobachtet wurde. Vor dem zweiten Versuch damit (Nr. 8) wurde das Gefäß 1 Stunde lang ausgedämpft. Das Ergebnis ist durchaus zufriedenstellend, und die Verluste bei einer zweiten Waschung sind so mäßig (vergl. ferner die entsprechenden Versuche 2 und 7 mit Gefäß IV), daß auch noch das etwa daraus abgeleitete Ergebnis annehmbar sein würde. — Daß man beim Aufsaugen und Abdunsten des Äthers resp. Methylalkohols bei einiger Übung leicht einen merklichen Verlust vermeiden kann, wurde bereits erwähnt.

Aus der Erörterung über die möglichen Fehlerquellen geht also unzweideutig hervor, daß das Auftreten negativer Abweichungen mit mehr Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, da die beiden ersten zu Verlusten führenden Umstände niemals ganz zu unterdrücken sein dürften. Indessen stellt sich das Mittel der Abweichungen bei allen in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Versuchen (bis auf den mißlungenen Nr. 3) doch nur auf  $-0.08$  mg resp. auf  $-0.17$  mg, wenn man den 2. Versuch mit der ungewöhnlich großen positiven Abweichung fortläßt. Dies beweist, daß die Verluste bei Befolgung geeigneter Maßnahmen in recht engen Grenzen gehalten werden können. Es ist sicher nicht Zufall, daß die Abweichungen gerade bei den letzten Versuchen, die gemacht wurden, nachdem die wichtigsten Fehlerquellen klar erkannt waren, der mittleren Abweichung recht nahe kommen.

## 7. Über die Berechtigung der Zugabe von Natriumacetat.

Um zu entscheiden, ob damit zu rechnen ist, daß Natrium mit abgeschieden wird, habe ich zunächst einen Versuch (Nr. 9) wie die vorhergehenden ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß dem Zink-

<sup>1)</sup> Diese Beobachtung entspricht vollkommen den diesbezüglichen Angaben von Stähler (Übersetzung von Smith, S. 77, Fußnote).

salz 1 g entwässertes Natriumsulfat zugesetzt wurde. Es wurde ein Minus von 0.7 mg = — 0.3% beobachtet.

Bei einem anderen Versuch (Nr. 13) wurden 10 ccm  $\frac{2}{1-n}$ . Natriumacetatlösung wie immer unter Zusatz von 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei einem Gesamtvolumen von etwa 20.4 ccm elektrolysiert. Das gewaschene Amalgam war mit einem weißen Überzug — Natriumhydroxyd — und mit Tröpfchen einer Lösung davon bedeckt. Nach Absaugen des Äthers betrug die Gewichtszunahme 0.06 g. Nach erneuter Zugabe von Wasser (2. Waschung) ging der Überzug zwar sogleich in Lösung, aber die Zersetzung des Amalgams war selbst nach 3-stündiger Berührung mit Wasser noch nicht beendet. Nach Zugabe von etwas Salzsäure erfolgte die Zersetzung momentan. Nach Waschen und Trocknen betrug das Gewicht 74.6413, vor Ausführung des Versuchs 76.6411 g.

Die Abscheidung von Natrium wurde übrigens auch mit Sicherheit konstatiert (Versuch 14), als eine Lösung von 1 g entwässertem Natriumsulfat in 23.4 ccm Wasser unter Zusatz von 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit einer Maximalstromstärke von 1.8 Amp. 30' lang elektrolysiert wurde. Die Flüssigkeit hatte sich dabei stark erwärmt. Vor Unterbrechung des Stromes waren 10 ccm Natriumacetatlösung zugegeben worden.

Hiernach könnte es scheinen, daß die Anwendung von Natriumacetat bedenklich sei. Indessen liegen die Verhältnisse bei den eigentlichen Bestimmungen insofern anders, als es sich dabei um die Abscheidung von Natrium an Zinkamalgam (nicht an Quecksilber!) handelt. Es wurde deshalb eine Zinkbestimmung in der sonst üblichen Weise (Vers. 15) durchgeführt. Aber nach Zugabe von Natriumacetat wurde mit 0.7 Amp. (der maximalen Stromstärke, die zu erreichen war) noch 30 Minuten lang elektrolysiert. Danach wurde die Elektrolyse in der sonst üblichen Weise unterbrochen. Statt 0.2297 g Zink wurden 0.2293 g gefunden, also 0.4 mg = 0.17% zu wenig. Natrium scheidet sich also an Zinkamalgam schwerer ab als an reinem Quecksilber oder richtiger: an Zinkamalgam erfolgt der Stromdurchgang unter (praktisch) ausschließlicher Entladung von Wasserstoffionen, an einer blanken Quecksilberkathode erfolgt gleichzeitig auch Entladung von Natriumionen. Übrigens ist in dieser Beziehung noch die Feststellung von Interesse, daß die Gewichtsabnahme, die bisweilen infolge einer zweiten Waschung bemerkt wird, nicht etwa mit der Abgabe von Natrium in Zusammenhang steht. Die Waschflüssigkeit (z. B. von Vers. 24) zeigte keine Andeutung von alkalischer Reaktion gegenüber Phenolphthalein.

Es ist ferner versucht worden, ob sich zum Abstumpfen der Säure vor Unterbrechung des Versuches nicht mit noch besserem Erfolg Ammoniak verwenden ließe. Bei dem einzigen Versuch wurde jedoch ein völliger Mißerfolg erzielt. Die Abweichung betrug  $= 4.1 \text{ mg} = - 1.8 \%$ . Die abgeheberte Flüssigkeit gab eine starke Zinkreaktion. Ich glaube, nach Zugabe des Ammoniaks ein Aufblähen des Amalgams beobachtet zu haben, was wahrscheinlich mit der Zersetzung<sup>1)</sup> von vorübergehend gebildetem Ammoniumamalgam zusammenhängt. Dabei ist vermutlich auch der Verlust an Zink entstanden. Infolge der Einwirkung der ammoniakalischen Flüssigkeit auf das Zinkamalgam nach Unterbrechung des Stroms kann dies nicht geschehen sein, denn, wie ausdrücklich festgestellt wurde, entstehen beim Waschen mit verdünntem Ammoniak keine größeren Verluste als beim Waschen mit Wasser.

Endlich ist durch Versuch 11 in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Smith über Abscheidung von Eisen<sup>2)</sup> festgestellt worden, daß Ammoniumsalze die Abscheidung von Zink aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen nicht beeinträchtigen. Die gefundene Differenz betrug  $- 0.2 \text{ mg} = 0.1 \%$ .

8. Durch die vorstehenden Angaben dürfte erwiesen sein, daß sich mit Hilfe der Quecksilberkathode in Betreff der Genauigkeit und Verlässlichkeit recht befriedigende Bestimmungen von Zink ausführen lassen. Und was für Zink gilt, trifft mutatis mutandis auch für andere Metalle, z. B. Chrom, zu. Wesentlich ist, daß die Temperatur des Inhalts der Zelle nicht zu hoch steigt, daß also keine zu hohe Stromstärke angewendet wird. Bei Gefäßen von den angegebenen Dimensionen entstehen mit 2 Amp. (was einer Stromdichte von rund 28 Amp. auf 100 qcm entspricht) Abweichungen von etwa 0.4 mg. Wenn man weiter kommen will, läßt man die Stromstärke besser nicht über 1 Amp. anwachsen und verlängert dafür die Dauer der Elektrolyse um 10—15 Minuten.

Gegen den weiteren, von A. Fischer geltend gemachten Einwand, daß die Quecksilberkathode wegen des zu kleinen Flüssigkeitsvolumens den Forderungen der Praxis nicht entspreche, ist zu sagen, daß man sich keineswegs auf ein so kleines Volumen zu beschränken braucht. Die ersten Versuche<sup>3)</sup> sind sogar mit 50 ccm Flüssigkeit gemacht worden. Und es ist nach Ansicht des Verfassers leicht mög-

<sup>1)</sup> Siehe A. Coehn, Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 434 [1900].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 888 [1903].

<sup>3)</sup> E. F. Smith, l. c. 886.

lich, die Gefäße so zu gestalten, daß sie 40—50 ccm Flüssigkeit aufnehmen können.

Dagegen ist eine Beschränkung der Anwendbarkeit zweifellos dadurch gegeben, daß das abgeschiedene Metall vom Material der Kathode nur auf umständliche Weise getrennt werden kann. Wenn also das abgeschiedene Metall zum Zweck einer zweimaligen Abscheidung oder aus anderen Gründen wieder gelöst werden soll, würde dem bisher fast für unersetzlich gehaltenen Platin wenigstens in den meisten Fällen immer noch der Vorzug zu geben sein.

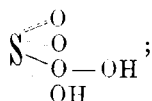
## 272. Richard Willstätter und Emil Hauenstein: Zur Kenntnis der Caroschen Säure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingeg. am 26. April 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Die Formel und die Konstitution der Caroschen Säure gilt noch als unentschieden.

A. v. Baeyer und V. Villiger<sup>1)</sup> haben auf Grund des Verhältnisses: aktiver Sauerstoff :  $\text{SO}_2 = 1:1$  die Formel aufgestellt:



alle Reaktionen stimmen dafür aufs beste. Das Verhältnis  $\text{O} : \text{SO}_2$  beweist aber die Formel nicht eindeutig; es läßt sich nach H. E. Armstrong und T. M. Lowry<sup>2)</sup> auch in Einklang bringen mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$ .

Verschiedene Methoden sind herangezogen worden, um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, aber ohne Erfolg, da die analytischen Ergebnisse ebensowohl für die Annahme einer zweibasischen Peranhydroschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$ ) wie einer einbasischen Sulfomonopersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) stimmen, nämlich:

1. Zersetzung des Calciumsalzes: auf 1 Äquivalent O wird  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  frei<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 853 [1901].    <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. **70**, 94 [1902].

<sup>3)</sup> Nach H. E. Armstrong und T. M. Lowry, loc. cit.