

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen

von

G. Vortmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Während zur elektrolytischen Bestimmung einzelner Metalle der sogenannten »Schwefelammoniumgruppe« verschiedene Methoden vorliegen, ist die Trennung derselben durch Elektrolyse bisher noch wenig bearbeitet worden. Wenn wir von der Abscheidung des Mangans absehen, welches durch Fällung des Superoxyds von den übrigen Metallen gut getrennt werden kann, so existirt in dieser Gruppe nur eine Methode, welche von Le Roy¹ zur Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel in Vorschlag gebracht wurde. Nach derselben werden die Metalle aus ammoniakalischer, mit Citronensäure und Ammonsulfat versetzter Lösung gefällt und gewogen; hierauf bringt man in die Schale eine ammoniakalische Lösung von Ammonsulfat und macht die Schale zur positiven Elektrode, wodurch Kobalt und Nickel in Lösung gehen und sich wieder an der negativen Elektrode abscheiden, während das Eisen nur oxydirt, aber nicht gelöst wird. Le Roy hat in seiner Mittheilung keine Belege angeführt; es ist daher nicht zu ersehen, wie weit die Methode brauchbar ist. Nach meinen Versuchen erhält man nur dann befriedigende Resultate, wenn die Menge des Eisens im Verhältniss zum Kobalt und Nickel eine sehr

¹ Compt. rend., 1891, 112, 722.

geringe ist; die Auflösung und Wiederabscheidung der letzteren nimmt jedoch sehr lange Zeit in Anspruch. Ist viel Eisen vorhanden, so lässt sich eine Trennung überhaupt nicht bewerkstelligen, indem nur ein geringer Theil von Nickel und Kobalt gelöst wird.

Ich habe das Verhalten alkalischer Lösungen von Zink, Eisen, Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse eingehend geprüft und dasselbe bei den genannten Metallen so verschieden gefunden, dass nicht nur eine Trennung derselben möglich ist, sondern dass auch die Bestimmung einzelner Metalle (Zink, Eisen) leichter auszuführen ist, als nach den bisherigen Methoden. Die alkalischen Lösungen bereitete ich durch Zusatz von weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge zu den wässerigen oder sauren Lösungen der Metallsalze. Die Fällung des Eisens aus ammoniakalischer Tartratlösung haben schon früher Ed. F. Smith und Fr. Muhr¹ empfohlen; dieselben gaben an, dass sich auf diese Weise das Eisen von Aluminium trennen lasse, dass aber Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium ebenfalls quantitativ gefällt werden.

Ferner untersuchte ich, welchen Einfluss in der Flüssigkeit suspendirte Niederschläge auf die elektrolytische Fällung gelöster Metalle ausüben. Bisher trachtete man, nur vollkommen klare Lösungen der Elektrolyse zu unterwerfen. Ich beobachtete nun, dass Niederschläge, welche durch den Strom nicht zersetzt werden, die Abscheidung der Metalle gar nicht beeinträchtigen. So wird Eisenhydroxyd, welches in einer ammoniakalischen Flüssigkeit vertheilt ist, durch einen Strom bis zu 1·0 Ampère nicht zersetzt, während in der Lösung enthaltene Metalle, wie Kobalt, Nickel und Kupfer quantitativ gefällt werden.

Bevor ich zur Beschreibung der Bestimmungs- und Trennungsmethoden übergehe, will ich noch in Kürze die von mir benützten Apparate besprechen.

Als Stromquelle benützte ich anfangs Bunsen'sche Elemente, wandte jedoch an Stelle der Salpetersäure eine mit

¹ Journ. anal. and appl. Chem., 1891, 5, 488, durch Chem. Ztg. Rep., XV, 272.

Schwefelsäure versetzte, gesättigte Kaliumbichromatlösung an. Seit einigen Monaten wende ich nur Accumulatoren an. Jede Accumulatorzelle enthält fünf positive und sechs negative Platten, besitzt 2 Volt Spannung und eine Capacität von 25 Ampère-Stunden. Ich benützte zu allen Versuchen zwei solcher Zellen, welche auf Spannung geschaltet waren. Der Strom wurde durch Rheostate auf die gewünschte Stärke reducirt. Zum Messen der Stromstärke diente ein Federgalvanometer von Kohlrausch; die Messung wurde stets so vorgenommen, dass das Galvanometer gleichzeitig mit der Zersetzungszelle in den Stromkreis eingeschaltet wurde und die Messung auch während der Elektrolyse zu jeder beliebigen

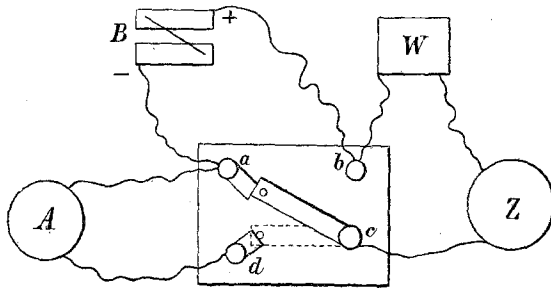


Fig. 1.

Zeit vorgenommen werden konnte. Um ein und denselben Messapparat für mehrere gleichzeitig stattfindende Analysen anwenden zu können, wurde in den Stromkreis ein Umschalter eingeschlossen. Derselbe besteht aus einem Brett, auf welchem vier Klemmschrauben befestigt sind, deren zwei (*a*, *b*) zur Aufnahme von je zwei Drähten eingerichtet sind. Diese doppelten Klemmschrauben sind mit der Batterie (*B*) in Verbindung. An der Schraube (*c*) befindet sich ein Hebel; ist derselbe mit *a* verbunden, so geht der Strom nur durch den Widerstand und die Zersetzungszelle; dreht man aber den Hebel nach *d*, so wird das Ampèremeter (*A*) in den Stromkreis eingeschaltet. Der Apparat gestattet daher, das Ampèremeter zu jeder Zeit ohne sonstige Änderung ein- oder auszuschalten. Der Widerstand des Ampèremeters ist so gering, dass er für gewöhnlich vollständig vernachlässigt werden kann.

Als Zersetzungszelle wandte ich als Kathode eine Platinschale an von circa 40 g Gewicht, 170 cm^3 Inhalt und 125 cm^2 Oberfläche, als Anode hingegen eine runde Platinscheibe von 4.5 cm Durchmesser. Ausserdem benützte ich sehr viel auch gut versilberte Kupferschalen; dieselben wogen circa 45 g, fassten 150 cm^3 Flüssigkeit und hatten 115 cm^2 Oberfläche. Diese Schalen lassen sich zur Abscheidung aller Metalle verwenden, welche in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löslich sind; nur stark ammoniakalische Flüssigkeiten sind zu vermeiden. Schalen aus Silber dürften überhaupt in Anbetracht ihres geringen Preises im Verhältniss zum Platin für alle elektrolytischen Arbeiten sehr gut verwendbar sein, selbst zur Fällung von Metallen aus ammoniakalischer Lösung, wozu sich die versilberten Kupferschalen nicht gut eignen. Die

Versilberung leidet wenig, und habe ich die Schalen etwa nach zweimonatlichem Gebrauche innen wieder versilbern müssen, was im Laboratorium leicht auszuführen ist. In manchen Fällen, besonders bei Trennungen, wandte ich als Zersetzungsgefäss eine Krystallisirschale von 8 cm Durchmesser und 5 cm Höhe an; hierbei benützte ich als Anode

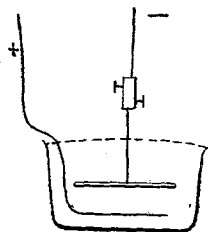


Fig. 2.

eine Platinscheibe, welche an einem langen Platindraht befestigt war, und als Kathode eine versilberte Kupferscheibe von 5 cm Durchmesser, die an einem 5 cm langen versilberten Kupferdraht befestigt und mittelst einer Klemmschraube mit einem Elektrodenhalter verbunden werden konnte; statt der versilberten Kupferscheibe diente auch eine ebenso grosse Platinelektrode. Während der Elektrolyse wurde das Gefäss mit einem Uhrglase bedeckt, welches in zwei gleiche Theile gespalten war. Zur Vermeidung der sonst bei der Elektrolyse gebräuchlichen Endreaction, wobei mit einigen Tropfen der Flüssigkeit eine Tüpfelprobe angestellt wird, wurde die Kathode nach Verlauf einiger Stunden aus der Flüssigkeit gehoben, mit wenig Wasser abgespült, getrocknet und gewogen und gleichzeitig durch eine neue Elektrode ersetzt, welche nach einiger Zeit ebenfalls gewogen wurde. Die Elektrolyse wurde nun

so lange fortgesetzt, bis die Kathode nicht mehr an Gewicht zunahm. Es wurde hier mithin dasselbe Princip befolgt, wie es sonst ebenfalls in der Gewichtsanalyse üblich ist.

Um die Kathode ohne Verlust an niedergeschlagenem Metall trocknen und wägen zu können, brachte ich dieseibe, nachdem sie mit Wasser und Alkohol abgespült worden war, auf ein Uhrglas von 6 *cm* Durchmesser, auf welchem ein zweites, gleich grosses Uhrglas aufgeschliffen war; dieses

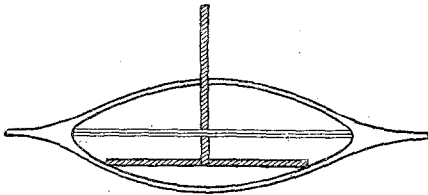


Fig. 3

Deckglas hatte in der Mitte ein rundes Loch, durch welches der Stiel der Kathode hindurchgehen konnte. Die Elektrode wurde im Luftbad bei abgenommenem Deckglas getrocknet, dann wurde

dieses aufgelegt und beide Uhrgläser mit einer Messingspange, die in der Mitte einen Ausschnitt hatte, zusammengehalten, darauf in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten gewogen.

Verhalten alkalischer Lösungen von Zink, Eisen, Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse und Bestimmung der Metalle.

1. Zink.

Zinksalze geben mit Natronlauge allein schon klare Lösungen, besser aber ist es, ein weinsaures Alkali (Weinstein, Seignettesalz) hinzuzufügen da dieses die Löslichkeit des Zinkoxyds befördert und auch bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien klare Lösungen gibt. Aus solchen alkalischen Lösungen scheidet sich das Zink bei der Elektrolyse leicht und schnell als grauer, gut haftender Überzug auf der Kathode ab, gleichviel ob wenig oder viel überschüssige Natronlauge angewandt wurde. Die Stromdichte¹ N. D. 100 kann 0·3—0·6 Ampère

¹ N. D. 100 = Normale Stromdichte = Stromstärke für 100 *cm*² Elektrodenfläche.

betragen. Die Ausfällung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Schwefelammonium auch nach Verlauf mehrerer Minuten klar bleibt oder man elektrolysiert, bis die Kathode an Gewicht nicht mehr zunimmt. Die Abscheidung erfolgt am besten in der versilberten Kupferschale oder auf der versilberten Kupferscheibe. Von Wichtigkeit ist bei dieser Bestimmung, wie auch bei allen folgenden, dass das weinsaure Salz vollkommen eisenfrei ist, da man sonst zu hohe Resultate erhält. Man prüft eine grössere Menge (etwa 10 g) durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Natronlauge und längeres Erwärmen mit Schwefelammonium; die Lösung darf sich nicht grünlich färben oder einen schwarzen Niederschlag geben; oder man löst einen Theil in Salzsäure, oxydirt durch Zusatz von Chlorwasser und prüft mit Rhodankalium.

Zu den Beleganalysen wurden Zinkammoniumsulfat (ber. 16·208% Zn) und Zinkkaliumsulfat (ber. 14·66% Zn) verwendet.

Angewandt		Gefunden	
Zinksalz	Gramm	Zink	
		Gramm	Procent
Zn(SO ₄ NH ₄) ₂ ·6H ₂ O	0·3344	0·0542	16·208
»	0·7958	0·1297	16·24
»	0·9040	0·1467	16·228
»	1·6011	0·2608	16·28
Zn(SO ₄ K) ₂ ·6H ₂ O	1·3260	0·1938	14·615

Das Zink lässt sich auch aus einer mit weinsaurem Alkali und überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Lösung quantitativ abscheiden unter Anwendung derselben Stromstärke, wie bei der Lösung in Natronlauge. Der Niederschlag ist dunkelgrau gefärbt und haftet hinlänglich an der Kathode, aber weniger gut wie bei dem vorher erwähnten Verfahren.

Angewandt		Erhalten	
Zinksalz	Gramm	Zink	
		Gramm	Procent
$\text{Zn}(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0·7740	0·1250	16·15
»	0·7622	0·1220	16·01

2. Eisen.

Aus einer mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzten Lösung scheidet sich das Eisen sowohl auf Platin, als auch auf Silber gut haftend aus. Auf Platin bildet es einen mattgrauen, auf Silber einen glänzenden stahlgrauen Überzug. Smith und Muhr, welche die Abscheidung des Eisens aus ammoniakalischer Tartratlösung empfohlen, geben an, dass das so abgeschiedene Eisen kohlenstoffhaltig ist. Ich habe nun allerdings auch bemerkt, dass das nach meiner Methode gefällte Eisen Kohlenstoff enthält, aber nur dann, wenn die Analyse unnöthig lang, etwa über Nacht, fortgesetzt wird. Lässt man jedoch den Strom nicht länger einwirken als zur Fällung des Eisens erforderlich ist, so ist das Eisen vollkommen kohlenstofffrei. Aber selbst bei lang andauernder Einwirkung des Stromes (etwa über 24 Stunden) ist der Kohlenstoffgehalt des Eisens zu gering, um erhebliche Fehler zu veranlassen. Bei zwei Analysen, von welchen die eine einen zu hohen Eisengehalt ergeben hatte, bestimmte ich den Kohlenstoff in der Weise, dass ich das gefällte Eisen mit einer Lösung von Ammoniumkupferchlorid digerirte, hierauf Salzsäure zusetzte, um das abgeschiedene Kupfer zu lösen und den Kohlenstoff auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sammelte, mit Wasser auswusch und bei 100° trocknete:

1·1019 g Eisenvitriol ergaben bei der Elektrolyse 0·2244 g = 20·364% Eisen; das Eisen enthielt 0·0005 g = 0·222% Kohlenstoff.

3·1165 g Eisenammonsulfat gaben 0·4453 g = 14·288% Eisen; dieses enthielt 0·0016 g = 0·359% Kohlenstoff.

Der Kohlenstoffgehalt ist mithin so gering, dass er bei gewöhnlichen Analysen vollkommen unberücksichtigt gelassen werden kann. Wird bei einer Analyse ein zu hoher Gehalt an Eisen gefunden, so rührt dieser nicht vom Kohlenstoffgehalt desselben, sondern von einem Eisengehalt der angewandten Reagentien her.

Die Beleganalysen wurden theils mit reinem Eisenvitriol (ber. 20·14% Fe), theils mit Eisenoxydulammonsulfat (ber. 14·28% Fe) ausgeführt. Das Eisensalz wurde in mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser gelöst, hierauf mit 4—6 g Kaliumnatriumtartrat, bei grösseren Eisenmengen mit 10 g dieses Salzes versetzt, erwärmt, bis dieses gelöst war, beziehungsweise bis die Krystalle verschwunden waren und die Flüssigkeit mit einem feinkrystallinischen Niederschlag erfüllt war, und dann nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschuss versetzt. Es wurde zu allen Versuchen 30procentige Natronlauge verwendet; ein Überschuss derselben schadet gar nicht. Die mit Tartrat und Alkali versetzte Eisenlösung darf nicht erwärmt werden, weil sich sonst dunkelgrünes basisches Salz abscheidet. Die Stromdichte N. D. 100 kann 0·3—1·0 Ampère betragen; die Dauer einer Analyse beträgt 2—4 Stunden.

Angewandt		Gefunden	
Salz	Gramm	Eisen	
		Gramm	Procent
Fe SO ₄ · 7 H ₂ O	1·6381	0·3285	20·054
»	1·3233	0·2663	20·12
»	1·5875	0·3177	20·012
Fe(SO ₄ · NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	1·0550	0·1507	14·28
»	0·5438	0·0773	14·215
»	2·2972	0·3252	14·15
»	1·2790	0·1822	14·245
»	0·6808	0·0970	14·248

Das abgeschiedene Eisen wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Prüfung, ob die

Ausfällung beendet war, geschah in einer Probe der Flüssigkeit entweder mit Schwefelammonium oder mit Salzsäure und Rhodankalium.

Aus einer mit weinsaurem Alkali und Natriumcarbonat versetzten Eisenlösung fällt das Eisen nur zum geringen Theil aus. Bei einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3—0·4 Ampère erhält man eine violett gefärbte Flüssigkeit, ähnlich wie bei der Fenton'schen Reaction auf Weinsäure; nach mehreren Stunden und durch Einwirkung eines stärkeren Stromes (N. D. 100 = 1·0 Ampère) wird die Lösung braun, dann gelb, enthält aber auch nach 24 Stunden noch viel Eisen.

3. Kobalt.

Leitet man den elektrischen Strom durch eine mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzte Kobaltlösung, so scheidet sich, wie schon Wernicke¹ beobachtet hat, das Kobalt an der Anode als Hydroxyd aus. Ein Theil des Kobalts scheidet sich jedoch als Metall an der Kathode ab. Um eine quantitative Abscheidung des Kobalts als Metall zu erzielen, muss man ausser weinsaurem Alkali eine so concentrirte Natronlauge anwenden, dass man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält; ausserdem muss man durch Zusatz von 1—2 g Jodkalium die Bildung von Hydroxyd verhindern. Der an der Anode frei werdende Sauerstoff wirkt nun statt auf das Kobaltoxydul, auf das Jodkalium unter Bildung von Kaliumjodat. Die Stromdichte N. D. 100 betrage 0·3—0·6 Ampère. Trotzdem meine Analysen hinlängliche Übereinstimmung zeigen, theile ich diese Methode noch unter Reserve mit, da ich nach beendigter Elektrolyse die Anode stets von einer ganz dünnen Schicht eines gelbgrünen schleimigen Niederschlages bedeckt fand, welcher Spuren von Kobalt enthielt. Das abgeschiedene Metall besitzt eine bläuliche Farbe, ist glänzend und haftet sehr gut auf Platin und Silber. Zu den Beleganalysen dienten Purpureokobaltchlorid (ber. 23·46% Co) und aus letzterem dargestelltes Kobaltsulfat (ber. 20·92% Co).

¹ Pogg. Ann., 141, S. 120.

Angewandt		Erhalten	
Salz	Gramm	Kobalt	
		Gramm	Procent
$\text{Co SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0·4782	0·1009	21·099
$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_6$	0·4575	0·1060	23·17
»	0·2855	0·0667	23·36
»	0·2240	0·0525	23·43

Auch aus einer mit Glycerinnatronlauge versetzten Lösung scheidet sich das Kobalt, wenn man Jodkalium zugesetzt hat, vollständig als Metall an der Kathode ab. Der Niederschlag ist schwarz, pulverig und haftet nicht besonders gut, so dass er durch Reiben mit dem Finger zum Theil entfernt werden kann; ausserdem fallen die Resultate etwas zu hoch aus.

4. Nickel.

Dieses Metall zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es aus einer mit Natronlauge und weinsaurem Alkali versetzten Lösung durch mässige Stromstärken (N. D. 100 = höchstens 1·0 Ampère) nicht als Metall gefällt wird. Eine geringe Menge desselben scheidet sich an der Anode als schwarzes Oxyd ab, doch lässt sich die Bildung des letzteren durch Jodkaliumzusatz verhindern, auch löst es sich nach Stromunterbrechung leicht wieder auf. Dieses Verhalten der Nickelsalze gestattet, wie ich weiter unten zeigen werde, Zink, Eisen und Kobalt direct neben Nickel zu bestimmen.

Unterwirft man eine Nickellösung, die mit Cyankalium bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages, dann mit Natronlauge versetzt wurde, der Elektrolyse, so färbt sich die Flüssigkeit allmählig roth und enthält vermuthlich ein Oxydsalz des Nickels; erst nach mehreren Stunden entfärbt sich die Flüssigkeit, indem sich alles Nickel als schwarzes Hydroxyd an der Anode abscheidet. Dasselbe haftet aber nicht fest genug, so dass sich diese Fällung zu einer quantitativen Bestimmung nicht eignet.

Werden Nickellösungen mit Weinsäure oder Citronensäure, dann mit Natriumcarbonat im Überschuss versetzt, so scheidet sich alles Nickel bei einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3 bis 0·4 Ampère als Metall ab; dasselbe enthält jedoch geringe Mengen von Kohlenstoff, welcher nach Auflösung des Metalls in verdünnter Salpetersäure als dünner brauner Anflug auf der Platinschale hinterbleibt.

Trennung des Nickels von Zink, Eisen und Kobalt.

Das verschiedene Verhalten obiger Metalle bei der Elektrolyse ihrer alkalischen Lösungen lässt eine Trennung derselben zu. Nach Abscheidung von Zink, Eisen und Kobalt hinterbleibt das Nickel in alkalischer Lösung; hatte man den Strom lange andauern lassen, so scheidet sich das Nickel theilweise oder ganz als hellgrünes basisches Salz ab und kann leicht vom abgeschiedenen Metall abgespült werden. Ich habe bei den folgenden Beleganalysen auf die gleichzeitige Bestimmung des Nickels verzichtet, da es in der Praxis einfacher ist dasselbe gemeinschaftlich mit einem der oben genannten Metalle zu fällen, hierauf die Trennung vorzunehmen und das Nickel aus der Differenz zu bestimmen. Wollte man das Nickel aus der alkalischen Flüssigkeit fällen, so wäre es das Beste, dieselbe mit Schwefelsäure anzusäuern, hierauf mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen und dann das Metall in üblicher Weise zu bestimmen.

Bei der Trennung des Nickels von Zink und Kobalt gibt es keine brauchbare Reaction, das Ende der Fällung zu erkennen, man fällt dann am Besten bis zur Gewichtsconstanz der Elektrode. Bei der Trennung von Nickel und Eisen prüft man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe der Lösung mit Rhodankalium.

Bestimmung des Zinks neben Nickel. Die Lösung der beiden Metalle wird mit 4—6 g Seignettsalz, dann mit concentrirter Natronlauge versetzt und mit einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3—0·6 Ampère der Elektrolyse unterworfen. In 2—4 Stunden ist die Abscheidung des Zinks beendigt. Die alkalische Flüssigkeit wird abgegossen, das Zink mit Wasser und Alkohol abgespült und im Luftbad bei 100° getrocknet. Zu den

Analysen dienten Zinkkaliumsulfat (berechnet 14.66% Zn) und Nickelkaliumsulfat (berechnet 13.43% Ni).

Angewandt				Erhalten	
Zinksalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Zink	
				Gramm	Procent
Zn(SO ₄ K) ₂ · 6 H ₂ O	0.6597	Ni(SO ₄ K) ₂ · 6 H ₂ O	0.3970	0.0965	14.63
»	0.6587	»	0.6503	0.0948	14.39
»	0.5110	»	0.6243	0.0746	14.599
»	0.1576	»	1.8230	0.0228	14.467
»	0.3293	»	1.6444	0.0475	14.42
»	0.6005	»	0.3922	0.0880	14.65

Bestimmung des Eisens neben Nickel. Die Abscheidung des Eisens wird in derselben Weise vorgenommen wie die Trennung des Zinks vom Nickel oder die Bestimmung des Eisens allein aus alkalischer Tartratlösung (siehe oben).

Angewandt				Gefunden	
Eisensalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Eisen	
				Gramm	Procent
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0.9306	NiSO ₄ · 7 H ₂ O	0.2857	0.1885	20.25
»	0.9088	»	0.2396	0.1839	20.23
»	0.8413	»	0.2250	0.1701	20.22
»	0.6550	»	0.3133	0.1328	20.27
»	0.4840	»	0.4433	0.0970	20.04
Fe(SO ₄ NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0.9492	Ni(SO ₄ K) ₂ · 6 aq.	0.7373	0.1335	14.06

Bestimmung von Kobalt neben Nickel. Auch diese Methode führe ich noch mit einer gewissen Reserve an, und zwar aus demselben Grunde, den ich oben bei der Bestimmung des Kobalts angab. Die Abscheidung des letzteren wird genau so vorgenommen, wie ich es für die Bestimmung desselben angegeben habe. Zu den Beleganalysen dienten Purpureokobalt-

chlorid und aus diesem auf elektrolytischem Wege dargestelltes Metall. Dasselbe wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure abgedampft, dann die gewogene Menge von Nickelsalz zugesetzt; nach Hinzugabe von Wasser bis zur klaren Lösung wurde diese mit Seignettesalz, Jodkalium und concentrirter Natronlauge versetzt.

Angewandt				Erhalten	
Kobaltsalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Kobalt	
				Gramm	Procent
Metall	0·0535	Ni(SO ₄ K) ₂ +6 H ₂ O	0·6196	0·0533	99·626
»	0·1095	Ni SO ₄	0·24945	0·1095	100·00
Co ₂ (NH ₃) ₁₀ Cl ₆	0·2382	Ni(SO ₄ K ₂)+6 H ₂ O	0·3980	0·0555	23·299

Wenn ich diese Methode vorläufig noch nicht allgemein zur quantitativen Bestimmung von Kobalt neben Nickel empfehlen möchte, so eignet sie sich doch sehr gut zur Auffindung und Bestimmung geringer Mengen von Kobalt neben viel Nickel.

Trennung des Zinks vom Eisen.

Zur Trennung des Zinks vom Eisen habe ich zwei Verfahren aufgefunden; das erste beruht darauf, dass aus einer mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzten und in einer Platinschale befindlichen Lösung beider Metalle durch den elektrischen Strom nur Eisen mit Spuren von Zink auf dem Platin niedergeschlagen wird, während das Zink selbst bei lang andauernder Einwirkung des Stromes in Lösung bleibt und aus der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit in einer versilberten Kupferschale elektrolytisch gefällt werden kann. Um jedoch eine vollkommene Trennung zu erreichen, muss man das gefällte Eisen in Lösung bringen und in gleicher Weise ein zweitesmal fällen. In der Regel ist das Eisen nach zweimaliger Fällung rein. Die vereinigten, das Zink enthaltenden Lösungen bringt man nach und nach in die versilberte Kupferschale, giesst die vom Zink befreite Lösung weg und füllt die Schale mit dem Rest der Zinklösung bis alles Metall gefällt ist; diese

Fällung geht rasch vor sich. Ist die Menge des Zinks im Verhältniss zum Eisen eine sehr grosse, so muss das Eisen dreimal gefällt werden. Die Stromdichte N. D. 100 betrage 0·3—0·8 Ampère.

Angewandt				Erhalten			
Eisensalz	Gramm	Zinksalz	Gramm	Eisen		Zink	
				Gramm	Pro-cent	Gramm	Pro-cent
Fe SO ₄ · 7 H ₂ O	0·6716	Zn(SO ₄ K) ₂ · 6 H ₂ O	1·2065	0·1356	20·19	0·1751	14·513
»	0·7048	»	0·9150	0·1410	20·01	0·1333	14·52
»	1·8842	»	0·6680	0·3792	20·12	0·0978	14·64
Fe(SO ₄ NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0·5010	»	1·4123	0·0710	14·17	0·2042	14·46

Die erste Fällung ergab im:

1. Versuch 0·1566 g Eisen + Zink.
2. » 0·1517 » » »
3. » 0·3893 » » »
4. » 0·1050 » » »

Im 4. Versuch wurde das Eisen dreimal gefällt und wurden bei der zweiten Fällung 0·0750 g Eisen + Zink erhalten.

Die zweite Methode beruht auf der Fällung des Zinks aus einer mit Cyankalium und Natronlauge versetzten Lösung. Man fügt zu der Lösung der Metalle Cyankalium hinzu, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich gelöst hat und versetzt dann mit Natronlauge. Die Lösung enthält nun Ferrocyanalium, welches in Gegenwart von freiem Alkali durch den Strom nicht zersetzt wird. Ein zu grosser Überschuss an Cyankalium ist zu vermeiden, da dieser die Fällung des Zinks beeinträchtigt. Die Stromdichte N. D. 100 kann 0·3 bis 0·6 Ampère betragen. Die Elektrolyse wird in der versilberten Kupferschale vorgenommen oder man scheidet das Zink auf die versilberte Kupferscheibe ab und zwar im letzteren Falle bis zur Gewichtskonstanz der Elektrode, im ersteren Falle bis eine Probe der Lösung sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium nicht mehr trübt.

Angewandt				Erhalten	
Eisensalz	Gramm	Zinksalz	Gramm	Zink	
				Gramm	Procent
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1·0565	$\text{Zn}(\text{SO}_4\text{K})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0·7665	0·1122	14·63
»	0·6705	»	0·3470	0·0510	14·69
»	0·4642	»	2·2253	0·3273	14·708
»	0·6774	»	0·9961	0·1460	14·65
$\text{Fe}(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0·7615	»	0·6422	0·0933	14·528

Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer neben Eisen.

Wie ich oben erwähnte, wird Eisenhydroxyd durch einen mässig starken Strom nicht zersetzt. Man kann dieses Verhalten anwenden, um Kobalt, Nickel und Kupfer aus ammoniakalischer Lösung neben viel Eisen elektrolytisch zu bestimmen, indem man die Lösung der Metallsalze in der Platinschale mit Ammoniak im Überschuss versetzt und der Elektrolyse unterwirft, ohne vom gefällten Eisenniederschlag abzufiltriren, wodurch eine bedeutende Zeitersparniss erzielt wird.

Bestimmung von Kobalt und Nickel. Die Lösung, welche Eisen und eines der beiden Metalle oder auch beide enthält, muss das Eisen als Oxydsalz enthalten. Man oxydirt am Besten mit Bromwasser. Mit Salpetersäure kann man wohl auch das Eisenoxydulsalz oxydiren, aber bei Anwesenheit von Salpetersäure wird die Fällung von Kobalt und Nickel aus ammoniakalischer Lösung bedeutend verzögert, auch muss man dann eine grössere Stromdichte (N. D. 100 = 1·0 Ampère) anwenden. Nach der Oxydation mit Bromwasser setzt man 3—6 g Ammoniumsulfat zur Lösung und fällt das Eisen mit Ammoniak in mässigem Überschuss. Hierauf scheidet man Kobalt und Nickel mit einer Stromdichte N. D. 100 = 0·4 bis 0·8 Ampère ab. Die Fällung ist in 2—3 Stunden beendet; man prüft eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium, welches keine Braunfärbung mehr hervorrufen darf; in der Flüssigkeit suspendirte Flocken von Eisenhydroxyd stören die Prüfung nicht. Die abgeschiedenen Metalle enthalten in der

Regel Spuren von Eisen, so dass es für eine genaue Bestimmung nothwendig ist, das abgeschiedene Metall ein zweites Mal zu fällen. Zu diesem Zwecke löst man es in verdünnter Schwefelsäure, befördert die Lösung durch Zusatz von Bromwasser, setzt wieder Ammoniumsulfat und Ammoniak hinzu und fällt ein zweites Mal. Auf diese Weise werden sowohl Kobalt, als auch Nickel vollkommen eisenfrei erhalten.

A n g e w a n d t				E r h a l t e n	
Eisensalz	Gramm	Kobaltsalz	Gramm	Kobalt	
				Gramm	Procent
Fe(SO ₄ NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0·5238	Co(SO ₄ NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0·6722	0·0997	14·83
»	1·2243	Co(SO ₄ K) ₂ · 6 H ₂ O	0·8725	0·1158	13·27
»	2·8203	»	0·5267	0·0705	13·38

A n g e w a n d t				E r h a l t e n	
Eisensalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Nickel	
				Gramm	Procent
Fe(SO ₄ NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0·4920	Ni(SO ₄ K) ₂ · 6 H ₂ O	0·6748	0·0888	13·16
»	0·7060	»	0·7418	0·0987	13·305
»	0·8962	»	0·5251	0·0705	13·42
»	1·1120	»	0·5096	0·0683	13·40
»	1·2200	»	0·5188	0·0691	13·32
»	2·6617	»	0·7150	0·0952	13·31
»	1·1240	»	0·6302	0·0842	13·36
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	1·1575	»	0·9740	0·1310	13·45

Die vom Kobalt und Nickel abgegossene und vom Eisenhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelammonium vorübergehend schön violettroth, worauf Schwefelabscheidung erfolgt. Welcher Körper diese Reaction verursacht, habe ich bis jetzt nicht ermittelt.

Bestimmung des Kupfers neben viel Eisen. Zur Bestimmung des Kupfers neben viel Eisen wird letzteres mit

Salpetersäure zu Oxydsalz oxydirt. Oxydation mit Brom oder Chlor verursacht leicht schwammige Abscheidung des Kupfers bei der Elektrolyse. Man versetzt die Lösung mit Ammoniumsulfat, dann mit Ammoniak im Überschuss und fällt das Kupfer mit einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·1—0·6 Ampère aus. Gegen Ende der Fällung muss der Strom verstärkt werden, sonst erhält man zu niedrige Resultate. Das abgeschiedene Kupfer ist eisenfrei und lässt sich durch Abspülen mit Wasser leicht vom Eisenhydroxyd befreien; der Niederschlag haftet übrigens so fest, dass man das aufliegende Eisenhydroxyd auch durch Abwischen mit dem Finger entfernen kann.

Zu den Beleganalysen dienen Eisenvitriol, Eisenoxydulammonsulfat und reiner Kupfervitriol (ber. 25·39% Kupfer).

A n g e w a n d t				E r h a l t e n	
Eisensalz	Gramm	Kupfersalz	Gramm	Kupfer	
				Gramm	Procent
$\text{Fe}(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0·4578	$\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{HO}$	0·7605	0 1923	25·286
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0·3878	»	0·3772	0·0957	25·37
»	1·8367	»	0·2550	0 0645	25·29
»	2·4475	»	0·5372	0·1360	25·316
»	3·1770	»	0·1630	0·0415	25·46
»	3·1388	»	0·2159	0·0547	25·336