

Zusammenfassung.

Sehr geringe Indiumspuren lassen sich nach der Standard-Serien-Methode durch die Fluoreszenz des Oxychinolates in CHCl_3 -Lösung bestimmen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. FISCHER für Institutsmittel.

Literatur.

¹ MOELLER, TH.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 15, 270 (1943). — ² LACROIX, S.: Anal. chim. Acta 1, 260 (1947); vgl. diese Z. 130, 354 (1949/50). — ³ MILNER, G. W. C.: Analyst 76, 488 (1951); vgl. diese Z. 136, 444 (1952). — ⁴ SANDELL, E. B.: „Colorimetric Determination of Traces of Metals“, 2. Aufl., S. 358; Intersci. Publ., New York 1950.

Priv.-Doz. Dr. R. BOCK, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.

Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden.

Von

RUDOLF BOCK und KARL-GERHARD HACKSTEIN.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. März 1953.)

I. Einleitung.

Die elektrolytische Abscheidung einer größeren Anzahl von Elementen an Hg-Kathoden ist ein oft untersuchtes und seit Jahrzehnten häufig angewandtes analytisches Verfahren, über das sich bereits mehrere zusammenfassende Berichte in der Literatur befinden^{3, 10, 18}. Trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf diesem Gebiete kann man sich aber über die Leistungsfähigkeit der Methode in vielen Fällen kein klares Bild machen, da einerseits die Ergebnisse verschiedener Autoren infolge unterschiedlicher Versuchsbedingungen selten vergleichbar sind und andererseits über die Vollständigkeit der Abscheidung und über den Einfluß der Säurekonzentration auf diese nur lückenhafte Daten vorliegen. Weiterhin finden sich bei mehreren Elementen Widersprüche.

Ziel dieser Arbeit war es daher, unter einheitlich festgelegten Bedingungen möglichst umfassend vergleichbare Versuche durchzuführen. Es wurde demnach das Verhalten fast aller abscheidbaren Elemente — mit Ausnahme von Ag, Au, Hg, Pb, Po und den Platinmetallen, für die das Verfahren nur geringe Bedeutung besitzt — untersucht. Dabei wurden nur die Säurekonzentration der Ausgangslösungen und die Elektrolysendauer variiert, und man bestimmte nach jeder Elektrolyse die nicht

abgeschiedene Menge des betreffenden Elementes im Elektrolyten. Bis auf wenige orientierende Versuche in Flußsäure wurden alle Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Ein derartiges Vorgehen ergibt zwar bei keinem Element mit Sicherheit die Bedingungen, unter denen die Abscheidung am schnellsten oder am vollständigsten verläuft, und vor allem werden Störungen bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente nicht ermittelt. Man erhält aber einen gewissen grundsätzlichen Überblick darüber, wie sich eine gegebene Lösung unter bestimmten Elektrolysenbedingungen verhalten wird, d. h. welche der darin befindlichen Elemente sich vollständig, unvollständig oder gar nicht abscheiden lassen. Untersuchungen dieser Art dürften praktischen Erfordernissen am besten angepaßt sein.

II. Präparate; Herstellung der Lösungen; Analysenmethoden.

Die Ausgangsmaterialien bestanden meist aus den handelsüblichen Sulfaten (p. a.); Cd-, Sb- und Tl-Sulfat wurden aus den Metallen, Co- und Bi-Sulfat aus dem Nitrat bzw. Oxyd und Schwefelsäure hergestellt. Die Sulfate von Se, Al, In, Ga, Sn und Cr^{III} wurden nicht in fester Form, sondern nur in Lösung aus den Metallen oder Hydroxyden und Schwefelsäure bereitet. Weitere Ausgangslösungen erhielt man aus Schwefelsäure und GeO₂, SeO₂, Na-Tellurit, Na-Arsenit, K₂Cr₂O₇, Na-Molybdat, Na-Wolframat oder KReO₄. Für die Versuche in flußsaurer Lösung wurden Fe-Metall, Ni-Carbonat bzw. Na-Hexahydroxostannat in Flußsäure gelöst.

Die analytische Bestimmung der nicht abgeschiedenen Anteile erfolgte nach dem Eindampfen in Quarzschalen unter einem Oberflächenstrahler und geeigneter Weiterbehandlung colorimetrisch, soweit es sich um geringe Spuren handelte. Dabei wurde teilweise mit dem PULFRICH-Photometer und teilweise nach der Standard-Serienmethode gearbeitet. Die Analysenvorschriften wurden im allgemeinen dem Buch von SANDELL²³ entnommen; bei der Bestimmung von B, Se und U ging man nach SNELL u. SNELL²⁵, bei der von Te nach JOHNSON u. KWAN¹³ vor. Zur Bestimmung kleiner Indiummengen wurde eine Methode ausgearbeitet (s. d. vorangehende Originalarbeit²).

Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung von kleinen Se-Mengen in 1,5 n und 6 n Schwefelsäure, da beim Eindampfen der Lösungen zur Verringerung der Volumina Verluste beobachtet wurden und eine Neutralisation mit NaOH wegen der Bildung zu großer Salzengen ebenfalls nicht in Frage kam. Daher wurden die Elektrolysenlösungen in einem kleinen Destillationsapparat nach SCHERRER²⁴ eingengt, bis die ersten Schwefelsäurenebel auftraten. Das Destillat enthielt eine geringe Menge an Schwefelsäure und einen Teil des Selen. Es wurde mit NaOH schwach alkalisch gemacht und zur Trockne gedampft. Den Trockenrückstand spülte man mit wenig Wasser in den Destillationskolben zurück, in dem sich noch die Hauptmenge an Selen befand, gab etwas konzentrierte Schwefelsäure, Brom und KBr zu und destillierte das gesamte Selen als Bromid ab. Es konnte nunmehr in der kleinen Destillatmenge ohne Schwierigkeiten bestimmt werden. Beim Arsen ging man der Sicherheit halber entsprechend vor, nur wurde hier das Trichlorid abdestilliert.

Die Sn-Bestimmungen mit Dithiol nach der Standard-Serienmethode konnten bis zu einer Sn-Konzentration von 25 µg/ml ohne Zusatz von Schutzkolloiden

durchgeführt werden, bei höheren Konzentrationen sedimentierten die roten Niederschläge rasch. $0,4 \mu\text{g}$ Sn/ml konnten gerade noch erkannt werden. Im Bereich von $0,4$ – $5 \mu\text{g}$ Sn/ml lassen sich Konzentrationsunterschiede von $0,5 \mu\text{g}$ noch mit dem Auge wahrnehmen, zwischen 6 und $12 \mu\text{g}$ Sn/ml betragen die erkennbaren Unterschiede $1 \mu\text{g}$, zwischen 15 und $25 \mu\text{g}$ Sn/ml etwa $2 \mu\text{g}$. Die rote Verbindung ließ sich nicht mit organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 oder Amylacetat ausschütteln.

Während der Elektrolysen gingen Quecksilberspuren in Lösung, deren Anwesenheit bei der Bestimmung von Zn und Cd mit Dithizon berücksichtigt werden mußte. Das Quecksilber wurde daher vor der Zn-Analyse mit Na-Thiosulfat maskiert, vor der Cd-Analyse aus saurer Lösung mit Dithizon + CHCl_3 extrahiert. In allen anderen Fällen störte diese Quecksilbermenge nicht.

Die Bestimmung der in größerem Ausmaße vorliegenden Elemente geschah gravimetrisch nach den üblichen Methoden.

III. Durchführung der Versuche.

a) Apparatur. Das Elektrolysengefäß bestand aus 2 Bechergläsern *a* und *b* (vgl. Abb. 1) von 400 bzw. 100 ml Inhalt (Gerätéglass G 20, weite Form), die unten durch ein Glasröhrchen *c* von 4 mm $\varnothing$ miteinander verbunden waren. Die Stabilität dieses Doppelgefäßes war durch eine Glasbrücke *d* erhöht. Das Becherglas *a* diente zur Aufnahme des Elektrolyten, *b* nur als Vorratsgefäß für das Quecksilber nach Beendigung der Elektrolyse. Zu Beginn jedes Versuches wurde gereinigtes Quecksilber eingefüllt, bis der Boden beider Bechergläser bedeckt und das Röhrchen *c* völlig mit Hg angefüllt war. Dabei mußte das ganze Gerät völlig trocken sein. Befanden sich Wassertröpfchen an der inneren Wand des Röhrchens *c*, so trat

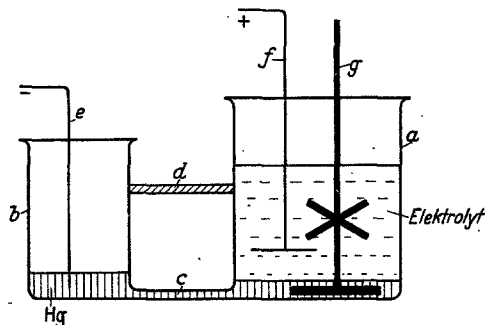


Abb. 1. Apparat zur Elektrolyse an Quecksilberkathode.

hier während der Elektrolyse Gasentwicklung auf, die zum Abreißen des Hg-Fadens und zur Unterbrechung der Elektrolyse führte. Das Quecksilber diente als Kathode und war durch den Pt-Draht *e* mit der Stromquelle verbunden. Als Anode wurde ein Pt-Draht *f* von etwa 35 cm Länge und 0,08 mm $\varnothing$ am Ende zu einer waagrecht liegenden Spirale von 30 mm Außendurchmesser aufgewickelt. Nach dem Einfüllen der zu elektrolysierenden Lösung in das Becherglas *a* setzte man noch einen Doppelrührer *g* aus Glas ein, der mit 2 Paar um 90° versetzter Flügel im Abstand von 40 mm versehen war. Die ganze Anordnung befand sich zur Kühlung in einem kleinen wasserdurchflossenen Blechkasten. Das Becherglas *a* wurde mit einem Uhrglas bedeckt. Während der Elektrolyse spülte man dieses gelegentlich mit Wasser ab, wodurch verspritzte Anteile der Lösung zurückgespült und auch die Zersetzungsverluste des Elektrolyten ausgeglichen wurden.

Die Stromquelle bestand aus einem kleinen Regeltransformator mit abgeschlossenem Trockengleichrichter (Fa.: Phywe, Göttingen), der einen pulsierenden Gleichstrom lieferte; der Stromkreis enthielt ein Voltmeter und ein Amperemeter.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Rührer entfernt und das ganze Gefäß einschließlich Kühlkasten ohne Stromunterbrechung soweit gekippt, daß der größte Teil des Quecksilbers in das Gefäß *b* floß. Dann unterbrach man die Elektrolyse durch Zugabe von 0,5 ml CCl_4 und verstärkte die Neigung, bis CCl_4 sich weitgehend in dem Verbindungsröhrchen *c* befand (vgl. Abb. 2). Nunmehr wurde die Lösung abgehebert und schließlich in einer Quarzschale zur Trockne gedampft.

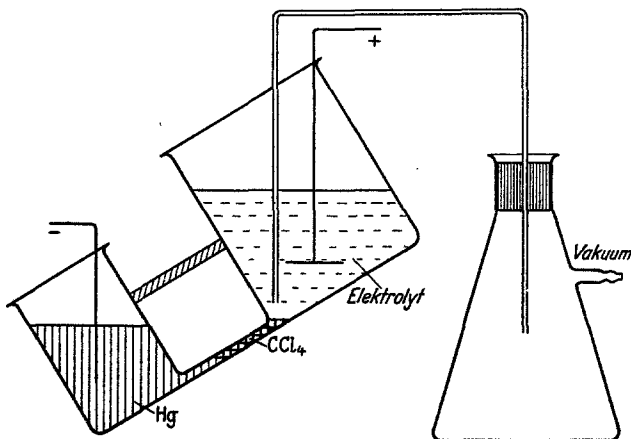


Abb. 2. Abheben des Elektrolyten nach beendeter Elektrolyse.

Auf diese Weise konnte mit Sicherheit ein Wiederherauslösen abgeschiedener Elemente aus dem Quecksilber bei Beendigung der Elektrolyse verhindert werden. Als weitere Vorteile des Gerätes sind die einfache Herstellungsmöglichkeit, eine große Quecksilberoberfläche und das Fehlen von Hähnen zu erwähnen. Infolge der großen Hg-Menge ist ein Quecksilberwechsel normalerweise nicht notwendig. Besonders sorgfältige Untersuchungen lassen sich selbstverständlich auch in Quarzgeräten gleicher Form durchführen. Für Versuche in HF-Lösungen wurde eine gleichartige Apparatur aus Kunststoff angefertigt.

b) Allgemeine Versuchsbedingungen. Die folgenden Bedingungen wurden bei allen Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung konstant gehalten. Hg-Menge: 600 g; Wirksame Oberfläche der Kathode: 50 cm²; Oberfläche der Anode: 8,5 cm²; Stromstärke: 5 A (durch Nachregeln der Spannung während der Elektrolyse konstant gehalten, höhere Stromstärken wurden wegen erheblicher Wärmeentwicklung nicht angewandt); Stromdichte an der Kathode: 0,1 A/cm²; Stromdichte an der Anode: 0,59 A/cm²; Abstand Kathode-Anode: 8 mm, (in Anlehnung an die Angaben von PARKS, JOHNSON u. LYKKEN²⁰); Elektrolytvolumen: 150 ml; Rührgeschwindigkeit: 120 Umdr./min; Temperatur: 20–23° C; die Spannung lag je nach der Schwefelsäurekonzentration zwischen etwa 5 und 15 V.

In flußsaurer Lösung konnte wegen der schlechten Wärmedurchlässigkeit des Kunststoffgefäßes nur mit einer Stromstärke von 2 A elektrolysiert werden. Trotzdem stieg die Temperatur auf etwa 35° C an. Alle anderen Bedingungen waren dieselben wie in schwefelsaurer Lösung.

c) *Konzentration der untersuchten Elemente.* Von den untersuchten Elementen wurden nach Möglichkeit 1000 mg/150 ml angewandt. Diese verhältnismäßig großen Mengen wählte man, da der Wert der Methode wohl im wesentlichen in der Entfernung störender Hauptbestandteile bei Spurenanalysen zu sehen ist.

Mn konnte nur in Mengen von 500 mg verwendet werden, da sonst das entstehende Amalgam ein steifer Brei wurde, der sich nicht mehr umrühren ließ. Mo konnte bei Konzentrationen von 1000 mg/150 ml Lösung nur in geringem Maße abgeschieden werden (siehe unten). Es wurde daher nur bei 10fach kleinerer Konzentration elektrolysiert. Ga und Re sind so selten, daß eine Abscheidung größerer Mengen kaum vorkommen dürfte. Auch hier wurden daher nur Versuche bei Konzentrationen von 100 mg/150 ml Lösung durchgeführt. Bei Ge, Sb und Te war die Löslichkeit der betreffenden Verbindungen in Schwefelsäure zu gering, so daß von diesen Elementen ebenfalls nur 100 mg in 150 ml Lösung angewandt wurden.

Mehrere der unter den angewandten Bedingungen nicht abscheidbaren Elemente (Sc, La, W; Sn in HF-Lösung) wurden bei kleineren Konzentrationen untersucht, da hier die Verwendung großer Mengen zwecklos war.

d) *Säurekonzentration.* Für die Versuche in schwefelsaurer Lösung wurden einheitlich Schwefelsäurekonzentrationen der Ausgangslösungen von 0,1 n, 1,5 n oder 6,0 n gewählt. In einigen Fällen (Ga, Sc, La) wurden auch Versuche in schwächer sauren Lösungen durchgeführt. Man setzte dann K_2SO_4 zu, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Im allgemeinen wird man jedoch bei Analysen wesentlich geringere Säurekonzentrationen als 0,1 n Schwefelsäure vermeiden, da sich sonst Ammoniumamalgam aus den meist vorhandenen Ammoniumsalzen bildet (siehe unten).

Bei den Elementen, die nicht als Sulfate gelöst wurden (z. B. GeO_2 , $K_2Cr_2O_7$), wurde die gesamte zugegebene Schwefelsäure als freie Säure gerechnet ohne Rücksicht darauf, daß eventuell diese Stoffe selbst oder während der Elektrolysen gebildete niedere Wertigkeitsstufen Säure verbrauchen konnten.

e) *Versuchsdauer.* Elektrolysenzeiten von 1,5 Std, 4,0 Std oder 8,0 Std wurden weitgehend einheitlich gewählt. Man wird wahrscheinlich bei verschiedenen Elementen durch noch längere Versuchszeiten eine etwas vollständigere Abscheidung erzielen können. Elektrolysen von mehr als 8 Std Dauer dürften aber nur in Ausnahmefällen von praktischer Bedeutung sein.

f) *Quecksilberreinigung.* Nach den Elektrolysen versetzte man die Amalgame in einer Saugflasche mit dem doppelten Volumen einer 10%igen $HgNO_3$ -Lösung, die mit HNO_3 schwach angesäuert war. Dann wurde die Flasche mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein bis unter die Hg-Oberfläche reichendes Glasrohr geführt war. Durch Anschließen des seitlichen Ansatzes an eine Wasserstrahlpumpe wurde nun 4 Std lang ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt, so daß Amalgam und $HgNO_3$ -Lösung in starker Bewegung waren. Diese Operation wurde mit neuer $HgNO_3$ -Lösung wiederholt. Dann goß man die wäßrige Phase ab, löste die graue bis schwarze Schicht an der Hg-Oberfläche, die die Hauptmenge des zu entfernenden Metalles enthielt, mit 2×50 ml konz. Salzsäure, wusch mit Wasser nach und trocknete das Hg in einer Schale auf dem Sandbad bei $150^\circ C$. Schließlich wurde es noch in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur nach von ANGERER¹ im Vakuum destilliert. Der Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen betrug nunmehr im ungünstigsten Falle 0,002%.

Diese Reinigungsmethode wurde nur bei den Amalgamen des As, Fe, Co und Ni wegen der langsamen Zersetzung etwas abgeändert: Man schüttelte 2×24 Std an Stelle von 4 Std mit $HgNO_3$ -Lösung; bei der Aufarbeitung des As-Amalgams wurde außerdem vor der Destillation noch zusätzlich zweimal mit dem gleichen Volumen an konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Erst dann trat keine Oxydhaut mehr auf.

IV. Vorversuche.

a) *Auflösung von Quecksilber im Elektrolyten.* Bei der gewählten Stromdichte bildete sich an der Anode neben O_2 auch Ozon. Da sich beide Gase etwas in Wasser lösen und durch das Rühren an die Kathode gelangen, mußte mit einer Oxydation des Quecksilbers gerechnet werden. Um die Größe dieses Effektes festzustellen, wurden daher bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und Elektrolysenzeiten je 1000 mg Fe (als $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ gelöst) abgeschieden und nach den Elektrolysen die Hg-Mengen in den Lösungen bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1. Hg-Gehalt des Elektrolyten nach Abscheidung von 1 g Fe;
5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	H_2SO_4 - Normalität	Elektrolysen- dauer (Std.)	mg Hg in 150 ml Lösung
1	0,1	1,5	0,003
2	0,1	8,0	0,005
3	1,5	1,5	0,010
4	1,5	8,0	0,008
5	6,0	1,5	0,008
6	6,0	4,0	0,017
7	6,0	8,0	0,034

Wie sich in Übereinstimmung mit einer kurzen Angabe von JOHNSON, WEAVER u. LYKKEN¹² zeigte, ist der Hg-Gehalt der Lösungen nach den Elektrolysen in allen Fällen so gering, daß er bei einer gewöhnlichen Analyse vernachlässigt werden kann. Bei Spurenbestimmungen nicht abgeschiedener Elemente muß dieses Quecksilber aber — je nach Element und Analysenmethode — unter Umständen mitberücksichtigt werden.

b) *Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse.* Um zu ermitteln, ob die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Restkonzentrationen an Metall größeren zufälligen Schwankungen unterliegen, wurde bei jedem Element ein Parallelversuch in 0,1 n Schwefelsäure mit einer Elektrolysendauer von 1,5 Std durchgeführt. Überraschenderweise war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut. Bei den leicht abscheidbaren Elementen stimmten die Restkonzentrationen in den beiden Lösungen im allgemeinen auf $\pm 10\%$ überein, was zum Teil innerhalb der Analysengenauigkeit lag. Bei den weniger gut abscheidbaren Elementen waren die Unterschiede meist etwas größer (etwa ± 10 — 20%), doch geben auch hier die gefundenen Werte sichere Anhaltspunkte über die erreichbare Vollständigkeit der Abscheidung.

c) *Bildung von Ammoniumamalgam.* Bei der Elektrolyse ammoniumsalzhaltiger Lösungen wurde mehrfach die Bildung von NH_4 -Amalgam beobachtet, wenn bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde und die

Schwefelsäurekonzentration nur 0,05 n war. Dabei blähte sich das Amalgam durch die Zersetzung so stark auf, daß es mit der Anode in Berührung kam. In 0,1 n H_2SO_4 -Lösungen trat diese Störung nicht auf. CHIRNSIDE, DAUNCEY u. PROFFITT⁵ erhielten bei 65—100° C auch in 0,0125 n Schwefelsäure kein NH_4 -Amalgam.

d) *Beständigkeit der Amalgame.* Die nach den Elektrolysen erhaltenen Amalgame wurden zur Prüfung ihrer Beständigkeit etwa 1½ Std lang kräftig an der Luft oder mit Wasser bzw. konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben, wobei es sich natürlich nicht um Beständigkeiten im thermodynamischen Sinne, sondern um Angreifbarkeiten unter den Versuchsbedingungen handelt. Die Metallkonzentrationen im Quecksilber betrugen dabei meist 0,17 Gew. %, beim Ga, Ge, Sb, Mo, Te und Re nur $\frac{1}{10}$ dieses Betrages. (Über das Verhalten von Amalgamen gegen wäßrige Oxydationsmittel vgl. auch RUSSELL²².)

Tabelle 2. *Beständigkeit von Amalgamen.*

System	Verhalten beim Schütteln an der Luft	Verhalten beim Schütteln mit Wasser	Verhalten beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure
Hg-Cu	beständig	beständig	langsame Zersetzung*
Hg-Zn	"	Bildg. v. $\text{Zn}(\text{OH})_2$	schnelle Zersetzung
Hg-Cd	"	" v. $\text{Cd}(\text{OH})_2$	" "
Hg-Ga	Oxydat. z. Ga_2O_3	" v. $\text{Ga}(\text{OH})_3$	" "
Hg-In	beständig	beständig	" "
Hg-Tl	"	"	" "
Hg-Ge	"	"	langsame Zersetzung
Hg-Sn	"	Bildg. v. $\text{Sn}(\text{OH})_4$	schnelle Zersetzung
Hg-As	"	" v. As_2O_3	langsame Zersetzung
Hg-Sb	"	" v. $\text{Sb}(\text{OH})_3$	schnelle Zersetzung
Hg-Bi	"	" v. $\text{Bi}(\text{OH})_3$	" "
Hg-Cr	"	Abschdg. v. Cr-Met.	langsame Zersetzung
Hg-Mo	"	Bildg. v. Mo-Blau	schnelle Zersetzung
Hg-Mn	Oxydat. z. MnO_2	" v. MnO_2	" "
Hg-Re	beständig	beständig	langsame Zersetzung
Hg-Fe	"	"	" "
Hg-Co	"	"	" "
Hg-Ni	"	"	" "

* Unter Mitwirkung von Luftsauerstoff.

Nach den Angaben der Tab. 2 lassen sich die Amalgame des Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, Mo und Mn durch Schütteln mit konz. HCl-Lösung schnell zersetzen. Aus Ge-Amalgam geht nach hier nicht angeführten weiteren Versuchen das Germanium durch Behandeln mit schwach schwefelsaurem 3%igem Wasserstoffperoxyd bei etwa 50° C leicht in

Lösung. Diese Elemente können also nach der elektrolytischen Abscheidung sehr einfach wieder in wäßrige Lösung gebracht und dann quantitativ bestimmt werden, ohne daß man eine umständliche Quecksilberdestillation oder eine ungenaue Auswaage des gesamten Amalgames in Kauf nehmen müßte, die von verschiedenen Autoren empfohlen wird. Selbstverständlich können auch die in den langsamer zersetzbaren Amalgamen enthaltenen Metalle ebenso bestimmt werden; deren vollständige Überführung in wäßrige Lösung ist aber schwieriger und weniger sicher zu erreichen.

V. Abscheidungsversuche.

Nach den im folgenden beschriebenen Versuchen zeigte sich, daß die abscheidbaren Elemente zum Teil aus 0,1—6 n Schwefelsäure quantitativ niedergeschlagen werden konnten, andere aber nur aus schwach saurer Lösung vollständig und wieder andere immer nur teilweise abgeschieden wurden. Es ergibt sich damit die Möglichkeit einer Einteilung in drei Gruppen, die allerdings insofern etwas willkürlich ist, als man wahrscheinlich durch noch stärkere Variation der Versuchsbedingungen eine Verschiebung einzelner Elemente innerhalb dieser Gruppen erzielen kann. Trotzdem dürfte eine solche Einteilung für einen ersten Überblick zweckmäßig und für die Beurteilung der Methode bis zu einem gewissen Grade nützlich sein.

a) Elemente, die sich bei allen untersuchten Säurekonzentrationen gut abscheiden lassen (Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi, Fe).

Die Versuchsergebnisse der Elektrolysen von Lösungen der auch aus 6 n Schwefelsäure quantitativ abscheidbaren Elemente sind in Tab. 3 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Angaben von KOLLOCK u. SMITH^{14, 15} für Zn, Cu, Cd und Fe sowie von PAVLISH u. SULLIVAN²¹ für Fe ergibt sich mit zunehmender Säurekonzentration eine Verzögerung der Abscheidung, jedoch lassen sich durch Erhöhen der Elektrolysenzeiten auf 8 Std (bei Cu und Zn genügten 4 Std) in allen Fällen mindestens 99,99% der betreffenden Elemente niederschlagen. Bemerkenswerterweise bleiben immer noch nachweisbare Metallmengen in den Elektrolyten gelöst, was bei Spurenbestimmungen nicht abscheidbarer Elemente zu beachten ist.

b) Elemente, die sich nur aus schwach saurer Lösung vollständig abscheiden lassen (Ga, As, Cr, Mo, Se, Co, Ni).

Die Versuche mit den Elementen dieser Gruppe sind in Tab. 4—6 wiedergegeben. In allen Fällen war die Abscheidung stark von der Säurekonzentration abhängig und aus 6 n Schwefelsäure selbst nach 8stündiger Elektrolyse nicht mehr annähernd vollständig (betr. Ni und Co vgl. auch KOLLOCK u. SMITH¹⁵).

Tabelle 3. Abscheidung von je 1000 mg Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi und Fe aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht ab- geschieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht ab- geschieden (mg Metall in 150 ml)
1	Cu	0,1	1,5	0,011	34	Tl	0,1	1,5	0,10
2	„	0,1	4,0	0,006	35	„	0,1	4,0	0,026
3	„	1,5	1,5	0,009	36	„	0,1	8,0	0,007
4	„	1,5	4,0	0,007	37	„	1,5	1,5	0,20
5	„	6,0	1,5	0,035	38	„	1,5	4,0	0,10
6	„	6,0	4,0	0,005	39	„	1,5	8,0	0,010
7	Zn	0,1	1,5	0,15	40	„	6,0	1,5	1,0
8	„	0,1	4,0	0,017	41	„	6,0	4,0	0,20
9	„	0,1	8,0	0,004	42	„	6,0	8,0	0,043
10	„	1,5	1,5	0,14	43	Sn	1,5	1,5	1,7
11	„	1,5	4,0	0,030	44	„	1,5	4,0	0,20
12	„	1,5	8,0	0,006	45	„	1,5	8,0	0,009
13	„	6,0	1,5	0,29	46	„	6,0	1,5	19,4
14	„	6,0	4,0	0,050	47	„	6,0	4,0	0,55
15	„	6,0	8,0	0,021	48	„	6,0	8,0	0,023
16	Cd	0,1	1,5	0,11	49	Bi	0,5	1,5	0,030
17	„	0,1	4,0	0,027	50	„	0,5	4,0	0,017
18	„	0,1	8,0	0,005	51	„	0,5	8,0	0,009
19	„	1,5	1,5	0,16	52	„	1,5	1,5	0,20
20	„	1,5	4,0	0,025	53	„	1,5	4,0	0,090
21	„	1,5	8,0	0,009	54	„	1,5	8,0	0,060
22	„	6,0	1,5	3,1	55	„	6,0	1,5	0,70
23	„	6,0	4,0	0,70	56	„	6,0	4,0	0,14
24	„	6,0	8,0	0,034	57	„	6,0	8,0	0,10
25	In	0,1	1,5	0,080	58	Fe	0,1	1,5	0,023
26	„	0,1	4,0	0,021	59	„	0,1	4,0	0,003
27	„	0,1	8,0	0,003	60	„	1,5	1,5	0,070
28	„	1,5	1,5	0,19	61	„	1,5	4,0	0,012
29	„	1,5	4,0	0,10	62	„	6,0	1,5	112
30	„	1,5	8,0	0,014	63	„	6,0	4,0	15
31	„	6,0	1,5	0,90	64	„	6,0	8,0	0,070
32	„	6,0	4,0	0,17					
33	„	6,0	8,0	0,075					

Zinn und Wismut konnten wegen beginnender Hydrolyse nicht in 0,1 n schwefelsaurer Lösung untersucht werden. Bei Bi fiel auch aus 0,5 n Schwefelsäure noch ein Niederschlag aus, der sich aber während der Elektrolyse wieder auflöste. Die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Fe-Reste lagen größtenteils als Fe^{III} vor.

Arsen ließ sich nur aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung einigermaßen befriedigend abscheiden. Bei allen Versuchen blieben 30—50 mg dieses Elementes äußerst fein verteilt im Elektrolyten suspendiert und konnten nur sehr schwierig abfiltriert werden. Der Rest ging bis auf eine geringe

Menge flüchtigen Arsenwasserstoffes und die in Lösung verbliebenen Anteile in das Quecksilber. Da sich außerdem das Hg nur schwer vom As befreien läßt, ist die Elektrolyse mit Quecksilberkathode bei Anwesenheit von Arsen nicht zu empfehlen.

Tabelle 4. Abscheidung von je 1000 mg As, Se, Co und Ni aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)
1	As	0,1	1,5	2,7	19	Co	0,1	1,5	0,35
2	"	0,1	4,0	0,070	20	"	0,1	4,0	0,028
3	"	0,1	8,0	0,013	21	"	0,1	8,0	0,006
4	"	1,5	1,5	6,8	22	"	1,5	1,5	11,8
5	"	1,5	4,0	3,2	23	"	1,5	4,0	0,40
6	"	1,5	8,0	3,4	24	"	1,5	8,0	0,019
7	"	6,0	1,5	43,6	25	"	6,0	4,0	121
8	"	6,0	4,0	44,3	26	"	6,0	8,0	4,2
9	"	6,0	8,0	40,1	27	Ni	0,1	1,5	0,37
10	Se	0,1	1,5	2,9	28	"	0,1	4,0	0,016
11	"	0,1	4,0	0,34	29	"	0,1	8,0	0,004
12	"	0,1	8,0	0,090	30	"	1,5	1,5	9,3
13	"	1,5	1,5	3,9	31	"	1,5	4,0	0,12
14	"	1,5	4,0	2,5	32	"	1,5	8,0	0,017
15	"	1,5	8,0	0,60	33	"	6,0	1,5	363
16	"	6,0	1,5	46,9	34	"	6,0	4,0	93
17	"	6,0	4,0	38,1	35	"	6,0	8,0	0,50
18	"	6,0	8,0	40,5					

Selen schied sich nur ziemlich langsam und aus 6 n schwefelsaurer Lösung unvollständig ab. Das Element ging nur zum geringen Teil in das Quecksilber. Die Hauptmenge blieb als roter, stark mit Hg verunreinigter Niederschlag auf der Kathodenoberfläche liegen.

Kobalt und *Nickel* zeigten in der Abscheidungsgeschwindigkeit merkliche Unterschiede zum Eisen, ließen sich aber aus 0,1—1,5 n schwefelsaurer Lösung noch quantitativ entfernen.

Chrom wurde etwas ausführlicher untersucht (Tab. 5), da nach Literaturangaben bei diesem Element Schwierigkeiten auftreten. In Übereinstimmung mit ETHERIDGE⁸ und CHIRNSIDE, DAUNCEY u. PROFITT⁵ wurde gefunden, daß der Säuregehalt der Ausgangslösungen möglichst gering sein soll. K₂Cr₂O₇-Lösungen mit 1 g Cr/150 ml konnten nicht bei einer Schwefelsäurekonzentration von 0,1 n elektrolysiert werden, da zunächst unter Säureverbrauch Cr^{III}-Sulfat gebildet wurde, welches hydrolysierte und als Hydroxyd ausfiel. Bei der Elektrolyse von Dichromatlösungen bildete sich, wie auch PARKS, JOHNSON u. LYKKEN²⁰

Tabelle 5. Abscheidung von 1000 mg Cr aus schwefelsaurer Lösung;
5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	gelöste Verbindung	H ₂ SO ₄ - Normalität	Elektrolysen- dauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	
				Cr ^{VI}	Cr ^{III} + Cr ^{VI}
1	Cr ^{III} -Sulfat	0,1	1,5	—	0,60
2	„	0,1	4,0	—	0,13
3	„	0,1	8,0	—	0,010
4	„	1,5	4,0	0,10	2,9
5	„	1,5	8,0	0,070	2,1
6	„	6,0	4,0	0,15	475
7	„	6,0	8,0	0,14	463
8	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,5	1,5	0,050	14,6
9	„	0,5	4,0	—	0,50
10	„	0,5	8,0	—	0,10
11	„	1,5	4,0	0,12	3,1
12	„	1,5	8,0	0,085	2,3
13	„	6,0	4,0	0,14	496
14	„	6,0	8,0	0,14	483

fanden, auf der Quecksilberoberfläche ein fein verteilter schwarzer Metallniederschlag, der mit Cr^{III}-Lösungen nicht auftrat. Es ist daher zweckmäßig, das Chrom vorher zu reduzieren. Die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Anteile bestanden im wesentlichen aus Cr^{III}, zum Teil aber auch aus Cr^{VI}.

Tabelle 6. Abscheidung von je 100 mg Ga und Mo aus schwefelsaurer Lösung;
5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)
1	Ga	0,05	1,5	0,60	11	Mo	0,1	1,5	0,35
2	„	0,05	4,0	0,011	12	„	0,1	4,0	0,18
3	„	0,05	8,0	0,013	13	„	0,1	8,0	0,028
4	„	0,1	1,5	15,5	14	„	1,5	4,0	2,1
5	„	0,1	4,0	0,70	15	„	1,5	8,0	0,28
6	„	0,1	8,0	0,031	16	„	6,0	4,0	39,5
7	„	1,5	4,0	95,0	17	„	6,0	8,0	27,1
8	„	1,5	8,0	90,1					
9	„	6,0	4,0	100,1					
10	„	6,0	8,0	100,4					

Gallium und *Molybdän* (Tab. 6) wurden nur in 100 mg-Mengen angewandt. Ga ging aus schwach saurer (0,05—0,1 n) Lösung quantitativ in das Quecksilber, blieb aber bei der Elektrolyse in 6 n Schwefelsäure vollständig im Elektrolyten. Den 0,05 n schwefelsauren Lösungen waren jeweils 5 g K₂SO₄ zugesetzt worden.

Versuche, 1000 mg *Molybdän* aus 150 ml 1,5 n schwefelsaurer Lösung abzuscheiden, waren ohne Erfolg; nach 8 Std befanden sich noch 860 mg Mo in Lösung. Die dann angewandten geringeren Mengen ließen sich nur aus schwach saurer Lösung praktisch vollständig niederschlagen. PARKS, JOHNSON u. LYKKEN²⁰ verwandten nur Mengen von 100 mg MoO₃; MERRILL u. RUSSELL¹⁹ arbeiteten bei erhöhten Temperaturen, so daß deren Ergebnisse nicht mit den obigen vergleichbar sind.

c) *Elemente, die sich bei allen untersuchten Bedingungen nur unvollständig abscheiden lassen (Ge, Sb, Te, Mn, Re).*

Die Elemente Ge, Sb, Te, Mn und Re wurden aus den bereits erwähnten Gründen nur in Mengen von je 100 mg (Tab. 7) bzw. 500 mg (Mn, Tab. 8) angewandt.

Tabelle 7. *Abscheidung von je 100 mg Ge, Sb, Te und Re aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std.)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H ₂ SO ₄ - Norma- lität	Elektro- lysen- dauer (Std.)	nicht abge- schieden (mg Metall in 150 ml)
1	Ge	0,1	1,5	47,9	19	Te	1,5	0,25	5,9
2	„	0,1	4,0	16,8	20	„	1,5	0,5	3,0
3	„	0,1	8,0	9,8	21	„	1,5	4,0	8,5
4	„	1,5	4,0	62,7	22	„	1,5	8,0	11,4
5	„	1,5	8,0	42,4	23	„	6,0	0,25	5,7
6	„	6,0	4,0	69,5	24	„	6,0	0,5	3,1
7	„	6,0	8,0	56,2	25	„	6,0	4,0	22,5
8	Sb	1,5	1,5	5,5	26	„	6,0	8,0	81,9
9	„	1,5	4,0	4,9	27	Re	0,1	1,5	55,9
10	„	1,5	8,0	5,7	28	„	0,1	4,0	12,7
11	„	6,0	1,5	9,1	29	„	0,1	8,0	3,2
12	„	6,0	4,0	7,3	30	„	1,5	4,0	38,8
13	„	6,0	8,0	6,9	31	„	1,5	8,0	13,4
14	Te	0,1	0,25	3,3	32	„	6,0	4,0	91,2
15	„	0,1	0,5	1,7	33	„	6,0	8,0	74,7
16	„	0,1	1,0	3,7					
17	„	0,1	4,0	4,2					
18	„	0,1	8,0	4,6					

Beim *Germanium* bildete sich während der Elektrolysen an der Gefäßwandung und auf der Hg-Oberfläche ein schwarzer Metallniederschlag. Eine vollständige Abscheidung konnte im Gegensatz zu Literaturangaben¹⁸ nicht erreicht werden. Um festzustellen, ob durch Bildung von Germaniumwasserstoff Verluste eingetreten waren, wurde in mehreren Fällen außer dem im Elektrolyten verbliebenen auch der abgeschiedene Anteil bestimmt. Innerhalb der analytischen Fehlergrenzen wurde aber immer das gesamte Germanium wiedergefunden, so daß sich höchstens belanglose Spuren von GeH₄ gebildet haben konnten.

Antimon hydrolysierte in 0,1 n Schwefelsäure und wurde daher nur in stärker saurer Lösung untersucht. Es ließ sich immer nur teilweise abscheiden, außerdem blieben nach den Elektrolysen jeweils 5—8 mg des Metalls in der Lösung suspendiert, die gesondert abfiltriert werden mußten. Bei den Versuchen in 1,5 n Schwefelsäure hatte sich Antimonwasserstoff gebildet, der am Geruch erkannt wurde.

Tellur konnte in Übereinstimmung mit den Angaben von JOHNSON, WEAVER u. LYKKEN¹² nur teilweise abgeschieden werden. Es ging zu einem geringen Teil in das Quecksilber, die Hauptmenge fiel als schwarzer Niederschlag aus. Merkwürdigerweise löste sich mit zunehmender Elektrolysendauer bei allen untersuchten Säurekonzentrationen ein Teil des bereits abgeschiedenen Elementes wieder auf, so daß ein deutliches, reproduzierbares Minimum der Te-Konzentration im Elektrolyten bei 0,5 Std Elektrolysendauer auftrat.

Rhenium schied sich auffällig langsam ab, und innerhalb der Versuchszeiten konnte in keinem Falle eine auch nur einigermaßen vollständige Entfernung aus der Lösung erzielt werden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Angaben von LUNDELL u. HOFFMAN¹⁸.

Tabelle 8. Abscheidung von 500 mg Mn aus schwefelsaurer Lösung;
5 A, Zimmertemperatur.

Nr.	H ₂ SO ₄ - Normalität	Elektrolysen- dauer (Std)	mg MnO ₂ an der Anode	nicht abgeschieden (mg Mn in 150 ml)	
				MnVII	MnII
1	0,1	0,5	2,8	0,15	7,3
2	0,1	1,5	2,9	0,27	2,7
3	0,1	4,0	2,1	0,21	2,7
4	0,1	8,0	2,7	0,17	2,6
5	1,5	4,0	2,1	0,19	19,4
6	1,5	8,0	2,5	0,28	15,7
7	6,0	4,0	0,3	0,46	66,9
8	6,0	8,0	0,3	0,47	53,7

Beim *Mangan* (Tab. 8) trat während der Elektrolyse ein MnO₂-Niederschlag an der Anode auf, und die Lösung färbte sich durch MnO₄⁻-Bildung violett. Zusätzlich blieb auch noch niederwertiges Mn im Elektrolyten gelöst. Die Befunde von CHLOPIN⁶ sowie CENTER, OVERBECK u. CHASE⁴ wurden damit bestätigt. Versuche von McDUFFIE u. HAZLE-GROVE⁷ bei pH 2,7 und H₂SO₃- oder Oxalsäurezusatz sind mit den obigen nicht vergleichbar.

d) *Versuche zur Abscheidung von Sc, La und W aus schwefelsaurer Lösung.*

Nach Literaturangaben können Lanthan¹⁸ und Wolfram¹⁷ an Hg-Kathoden teilweise abgeschieden werden. Wie Tab. 9 zeigt, blieben aber

diese Elemente sowie Sc unter den hier angewandten Versuchsbedingungen quantitativ im Elektrolyten. Den 0,05 n schwefelsauren Ausgangslösungen waren jeweils 5 g K_2SO_4 zugesetzt worden. Beim Wolfram wurden wäßrige, etwa 10 bzw. 50 mg W enthaltende Natriumwolframatlösungen unmittelbar vor der Elektrolyse mit der berechneten Schwefelsäuremenge angesäuert. Die erhaltenen Lösungen waren bei ruhigem

Tabelle 9. *Elektrolyse von schwefelsauren Sc-, La- und W-Lösungen mit Hg-Kathode; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4 - Normalität	Elektrolysen- dauer (Std)	mg gegeben	mg im Elektro- lyten gefunden
1	Sc	0,05	1,5	100,0	99,9
2	Sc	0,05	8,0	100,0	100,3
3	Sc	0,1	1,5	100,0	100,3
4	Sc	0,1	8,0	100,0	100,1
5	La	0,05	1,5	100,0	99,6
6	La	0,05	8,0	100,0	100,1
7	La	0,1	1,5	100,0	100,4
8	La	0,1	8,0	100,0	99,8
9	W	0,1	4,0	9,9	9,8
10	W	0,1	8,0	9,9	10,0
11	W	0,1	4,0	46,6	46,4
12	W	0,1	8,0	46,6	46,7

Stehen mehrere Stunden lang klar; höhere W-Konzentrationen konnten wegen der Bildung von Niederschlägen nicht untersucht werden. Während der Elektrolysen schied sich etwas WO_3 an der Gefäßwand ab. Dieses wurde nach Beendigung der Versuche mit NH_3 gelöst und mit der in Lösung verbliebenen Menge vereinigt.

Tabelle 10. *Elektrolyse von 1,5 n flußsauren Fe-, Ni- und Sn-Lösungen mit Hg-Kathode; 2 A, etwa 35° C; Versuchsdauer: 4 Std.*

Nr.	Element u. Menge	nicht abgeschieden mg
1	1000 mg Fe	0,13
2	1000 mg Fe	0,10
3	1000 mg Fe	0,11
4	1000 mg Ni	0,10
5	1000 mg Ni	0,11
6	1000 mg Sn	1004
7	100,0 mg Sn	100,3
8	100,0 mg Sn	100,1

e) *Abscheidungsversuche aus flußsaurer Lösung.*

Da sich in der Literatur Angaben über eine teilweise Abscheidung von Wolframmetall aus HF-Lösung fanden¹¹, wurde untersucht, ob auch in diesem Medium wirksame Trennungen erzielt werden können. Die

wenigen, orientierenden Versuche mit Fe und Ni (Tab. 10) zeigen bereits, daß diese beiden Elemente aus flußsauren Lösungen quantitativ in das Quecksilber gehen, während Sn im Gegensatz zu dem Verhalten in Schwefelsäure vollständig in der wäßrigen Phase bleibt. Es bestehen also hier zusätzliche Trennungsmöglichkeiten.

VI. Trennungsversuche.

Die Elektrolyse mit Quecksilberkathoden ist schon häufig zur Abtrennung großer Eisenmengen von Al, V, Ti, BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , U und anderen Elementen, für die Entfernung von Zn aus saurer Lösung und zur Durchführung verschiedener weiterer Trennungen verwendet worden. Dabei sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

a) Trennung abscheidbarer Elemente von solchen, die sich unter keinen Bedingungen abscheiden lassen.

b) Trennung bei hoher Säurekonzentration quantitativ abscheidbarer Elemente von solchen, die nur bei geringer Acidität der Lösungen abgeschieden werden.

Zu den unter a) genannten Trennungen wurden einige Versuche mit Lösungen durchgeführt, die neben 1000 mg Fe noch je 0,1 mg V, Ti, B, U oder P enthielten (Tab. 11). Bei allen Versuchen wurden innerhalb der Analysengenauigkeit vollständige Trennungen erzielt, und zweifellos ist die Grenze der Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei dem Mengenverhältnis 10000:1 noch nicht erreicht. Störungen wurden bei derartigen Trennungen nicht beobachtet und sind auch in der Literatur nur in einzelnen Sonderfällen beschrieben (s. u.).

Tabelle 11. *Trennung des Eisens von B, P, Ti, V und U durch Elektrolyse mit Hg-Kathode; 1000 mg Fe als Sulfat in 150 ml 0,1 n Schwefelsäure gelöst; 5 A, Zimmertemperatur; Elektrolysendauer: 1,5 Std.*

Nr.	Element	mg gegeben	mg gefunden
1	B als Na-Borat	0,098	0,107; 0,096; 0,090 0,107; 0,101
2	P als Na-Phosphat . .	0,100	0,105; 0,097; 0,096
3	Ti als Ti^{IV} -Sulfat . .	0,100	0,104; 0,104; 0,101
4	V als NH_4 -Vanadat . .	0,102	0,097; 0,103; 0,106
5	U als Uranylacetat . .	0,100	0,096; 0,104; 0,096

Die unter b) angeführten Trennungsmöglichkeiten schienen nach den Versuchen der Tab. 3 und 6 beim Eisen und Gallium realisierbar zu sein: Aus 6 n Schwefelsäure wird das erste noch quantitativ, das letzte aber überhaupt nicht mehr abgeschieden. Zur Trennung des Eisens vom Gallium wurden daher 6 n schwefelsaure Lösungen mit 1000 mg Fe + 100 mg

Ga/150 ml 8 Std lang elektrolysiert (Tab. 12). Die Abscheidung des Eisens war dabei aber stark verzögert, während gleichzeitig ein Teil des Galliums mit abgeschieden wurde. Da auch KOLLOCK u. SMITH¹⁴ ähnliche Störungs-

Tabelle 12. Versuch einer Fe — Ga-Trennung. Ausgangslösungen: 1000 mg Fe + 100 mg Ga als Sulfate in 150 ml 6 n Schwefelsäure gelöst; 5 A, Zimmertemperatur; Elektrolysendauer: 8 Std.

Nr.	mg Fe nicht abgeschieden	mg Ga nicht abgeschieden
1	23,7	76,9
2	24,2	75,1
3	23,1	77,3

erscheinungen bei Versuchen zur Abtrennung des Kupfers von Zn und Fe in stark saurer Lösung beobachteten, führt die Variation der Schwefelsäurekonzentration allein im allgemeinen wohl nicht zu neuen Trennungen.

VII. Ergebnisse.

Auf Grund der obigen Versuche und der Literaturangaben kann man über die Elektrolyse mit Quecksilberkathoden etwa die folgenden Aussagen machen:

1. Die Ausscheidung wird günstig beeinflusst durch eine große Quecksilberoberfläche sowie durch Rühren der Lösung und des Quecksilbers¹⁶. Der Abstand der Anode von der Kathode soll etwa 8 mm betragen^{4, 20}.

2. Die Abscheidungsgeschwindigkeit verringert sich stark mit der Konzentration des elektrolysierten Elementes^{4, 5, 14, 15, 21}. Man arbeitet demnach zweckmäßig mit nicht zu verdünnten Lösungen.

3. Elektrolysiert man in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Ammoniumsalzen, so bildet sich störendes NH_4 -Amalgam, wenn die Säurekonzentration wesentlich kleiner als 0,1 n ist. Durch Temperaturerhöhung kann diese Störung ausgeschaltet werden.

4. Je niedriger die Säurekonzentration ist, desto schneller und vollständiger verläuft die Abscheidung. Das gilt für alle in dieser Arbeit in schwefelsaurer Lösung untersuchten Elemente.

5. Bei Säurekonzentrationen von 0,1—6 n Schwefelsäure können mit dem angegebenen Gerät Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi und Fe (und wahrscheinlich auch Ag, Au, Hg und ein Teil der Pt-Metalle) in maximal 8 Std (5 A) zu mindestens 99,99% aus Lösungen mit etwa 1 g Metall/150 ml entfernt werden.

6. Bei Säurekonzentrationen von 0,1—1,5 n Schwefelsäure können außer den obigen Elementen nach Co und Ni unter den gleichen Bedingungen zu > 99,99% abgeschieden werden.

7. Bei sehr geringer Säurekonzentration (ungefähr 0,1 n) lassen sich auch Ga, As, Se und Cr vollständig aus schwefelsauren Lösungen entfernen.

8. Unter den angegebenen Bedingungen (5 A, Elektrolysendauer 8 Std) werden bei Säurekonzentrationen von 0,1—6 n Schwefelsäure Ge, Sb, Te, Mn und Re (und wahrscheinlich auch Ru¹⁰) nur teilweise abgeschieden.

9. Mo darf nicht in zu hoher Konzentration in der Ausgangslösung vorliegen.

10. As und Sb gehen teilweise als Hydride, Os als Oxyd flüchtig¹⁸.

11. Nach den Elektrolysen bleiben As, Sb, Mn (als MnO₂), Ge, Se, Te (und evtl. Cr) teilweise in den Lösungen suspendiert und müssen gesondert durch Filtration entfernt werden.

12. Cr geht bei der Elektrolyse einer Cr^{III}-Lösung vollständig in das Quecksilber; liegt eine Cr^{VI}-Lösung vor, so bleibt es teilweise elementar im Elektrolyten suspendiert^{8, 20}.

13. Durch Elektrolyse flußsaurer Lösungen sind quantitative Abscheidungen, z. B. von Fe und Ni, durchführbar und in Schwefelsäure nicht erreichbare Trennungen wahrscheinlich möglich.

14. Bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente treten — vermutlich durch Änderung der Überspannungen — gegenseitige Beeinflussungen auf^{5, 15}. Insbesondere können edle Metalle zu Störungen bei der Abscheidung unedler Anlaß geben⁹.

15. Enthält die Lösung in größerer Konzentration ein nicht abscheidbares Element, das durch teilweise Reduktion zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe ein Redox-Puffersystem bildet (z. B. U^{IV}/U^{III}, Ti^{IV}/Ti^{III}, V^{III}/V^{II}), so kann dadurch die Abscheidung unedler Metalle verzögert oder verhindert werden⁹.

16. Die Amalgame von Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, Mo und Mn können durch Schütteln mit konz. Salzsäure schnell vollständig zersetzt werden.

17. Nach Elektrolysen unter den oben angegebenen Bedingungen lassen sich immer noch Spuren der abgeschiedenen Elemente im Elektrolyten nachweisen. Außerdem wird eine geringe Menge an Quecksilber gelöst.

18. Durch Elektrolyse bei konstantem Potential können verschiedene abscheidbare Elemente voneinander getrennt werden¹⁶.

Die Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen mit Quecksilberkathoden ist also aller Voraussicht nach als bequeme und außerordentlich wirksame *Trennungsmethode* anzusehen, wenn große Mengen an Cu, Zn, Cd, Ga,

In, Tl, Sn, Bi, Cr, Fe, Co oder Ni (und sicherlich auch an Ag, Au, Hg und Pt-Metallen außer Ru) von Elementen getrennt werden sollen, die sich nicht abscheiden lassen. (Über die Anwendung zur Abscheidung von kleinen Metallmengen vgl. FURMAN, BRICKER u. McDUFFIE⁹.)

Die als Amalgame abgeschiedenen Elemente können im Falle der unter 16. genannten Metalle durch Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure leicht vollständig wieder in Lösung gebracht und dann bestimmt werden. Zur Bestimmung der anderen abgeschiedenen Elemente müssen umständlichere Hg-Abtrennungsmethoden (z. B. Destillation) oder die prinzipiell ungünstige Auswaage des gesamten Amalgams herangezogen werden. Als *Bestimmungsmethode* für abscheidbare Elemente dürfte das Verfahren daher nur von geringerer Bedeutung sein.

Soweit sich bisher überblicken läßt, ist die Anwendung der Methode nicht zu empfehlen bei Gegenwart von Ge, As, Sb, Te, Mn und Re (sowie Os und Ru):

Das Verfahren ist nur bedingt zu empfehlen bei Anwesenheit von Se, da dieses Element größtenteils im Elektrolyten suspendiert bleibt.

Noch ungenügend untersucht sind Störungseffekte bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente, der Einfluß der Temperatur und eines Quecksilberwechsels, Abscheidungen in Gegenwart anderer Anionen als SO_4^{2-} (z. B. ClO_4^- , PO_4^{3-} , F^-) oder in alkalischer Lösung, sowie Elektrolysen bei kontrolliertem Potential.

Zusammenfassung.

Mit einem einfachen Gerät wird eine größere Anzahl von Elementen elektrolytisch an Hg-Kathoden abgeschieden. Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Vollständigkeit der Abscheidung wird festgestellt, Elektrolysen in HF-Lösungen werden durchgeführt und einige Trennungen nachgeprüft.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. FISCHER für Institutsmittel und dem Verband der Chemischen Industrie für Zuwendungen, mit denen diese Arbeit durchgeführt werden konnte.

Literatur.

- ¹ ANGERER, E. VON: „Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen“, 3. Aufl., S. 10; Braunschweig: Vieweg 1936. — ² BOCK, R., u. K.-G. HACKSTEIN: Diese Z. **138**, 337 (1953). — ³ BÖTTGER, W.: „Physikalische Methoden der Analytischen Chemie“, 2. Aufl., Bd. 2, S. 358; Leipzig: Akad. Verlagsges. 1949. — CASTO, C. C., in: Natl. Nuclear En. Ser. Div. VIII, Bd 1, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, S. 511; New York: McGraw Hill Book Co. 1950. — ⁴ CENTER, E. J., R. C. OVERBECK u. D. L. CHASE: Analyt. Chemistry **23**, 1134 (1951); vgl. diese Z. **136**, 121 (1952). — ⁵ CHIENSHIDE, R. C., L. A. DAUNCEY u. P. M. C. PROFITT: Analyst **68**, 175 (1943). — ⁶ CHLOPIN, N. J.: Diese Z. **107**, 104 (1936). — ⁷ McDUFFIE, B., u. L. S. HAZLEGROVE: Analyt. Chemistry **24**, 826 (1952); vgl. diese Z. **138**, 206 (1953). — ⁸ ETHERIDGE, A. T.: Analyst **67**, 9 (1942). — ⁹ FURMAN, N. H., C. E. BRICKER u. B. McDUFFIE: J. Washington Acad. Sci. **38**, 159

(1948). — ¹⁰ GRAHAM, R. P., u. J. A. MAXWELL: Chem. Reviews **46**, 471 (1950). — ¹¹ JACKSON, K. S., A. S. RUSSELL u. J. L. MERRILL: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2394; vgl. diese Z. **87**, 220 (1932). — ¹² JOHNSON, H. O., J. R. WEAVER u. L. LYKKEN: Analyt. Chemistry **19**, 481 (1947). — ¹³ JOHNSON, R. A., u. F. P. KWAN: Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 433 (1952). — ¹⁴ KOLLOCK, L. G., u. E. F. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **27**, 1255 (1905); vgl. diese Z. **48**, 293 (1909); **49**, 602 (1910). — ¹⁵ KOLLOCK, L. G., u. E. F. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **29**, 797 (1907). — ¹⁶ LINGANE, J. J.: Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **16**, 147 (1944). — Anal. chim. Acta **2**, 584 (1948); vgl. diese Z. **131**, 356 (1950). — ¹⁷ LUKENS, H. S.: Trans. Amer. elektrochem. Soc. **52**, 309 (1927); vgl. diese Z. **75**, 249 (1928). — ¹⁸ LUNDELL, G. E. F., u. J. I. HOFFMAN: „Outlines of Methods of Chemical Analysis“, New York: Wiley 1938. — ¹⁹ MERRILL, J. L., u. A. S. RUSSELL: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2389; vgl. diese Z. **87**, 219 (1932). — ²⁰ PARKS, TH. D., H. O. JOHNSON u. L. LYKKEN: Analyt. Chemistry **20**, 148 (1948). — ²¹ PAVLISH, A. E., u. J. D. SULLIVAN: Metals u. Alloys **11**, 56 (1940). — ²² RUSSELL, A. S.: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2398. — ²³ SANDELL, E. B.: „Colorimetric Determination of Traces of Metals“, 2. Aufl.; New York: Intersci. Publ. 1950. — ²⁴ SCHERRER, J. A.: J. Res. nat. Bur. Standards (Res. Pap. 1126) **21**, 95 (1938). — vgl. diese Z. **118**, 353 (1939/40). — ²⁵ SNELL, F. D., u. C. T. SNELL: „Colorimetric Methods of Analysis“, 3. Aufl., Bd. 2; New York: van Nostrand 1949.

Priv.-Doz. Dr. R. BOCK, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Über einen papierchromatographischen Nachweis von Methylol-Verbindungen*.

Von

HELMUT ZAHN und ADOLF RÄUCHLE.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 10. März 1953.)

Im Zusammenhang mit präparativen Untersuchungen über die Formalisierung von Fasern war die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Oxy-Methyl-Verbindungen erforderlich. Hierzu wurden zunächst die bekannten Verbindungen: Dimethylolharnstoff¹, o-Oxymethylphenol (Saligenin)², N-Oxymethylacetamid³, Hexamethylolmelamin⁵ in reiner kristallisierter Form dargestellt. 2-gewichtsprozentige Lösungen dieser Verbindungen in Wasser wurden auf Whatman Nr. 1-Papier chromatographiert. Außerdem wurde eine handelsübliche Lösung von Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat⁴ geprüft, welche vermutlich im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthält. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von 80 Volumteilen n-Propanol und 20 Volumteilen Wasser. Man

* Vgl. hierzu die Arbeit von J. H. FREEMAN, der eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Methylolphenol durch Papierchromatographie in Analyt. Chemistry **24**, 955, 2001 (1952) beschreibt.