

Ueber die Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie.

Von

C. Luckow
in Deutz.

I.

Im Jahre 1865 habe ich im Dingler'schen polytechnischen Journal, in Band 177 und 178, drei Aufsätze: »Ueber Elektro-Metall-Analyse« veröffentlicht.

Dieselben enthielten die Resultate meiner seit dem Jahre 1860 begonnenen Versuche, die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zu analytischen Zwecken zu benutzen. Seit jener Veröffentlichung sind mehr als 14 Jahre verflossen; es wird daher vielleicht erwünscht sein, hier auf den Inhalt dieser früheren Arbeiten kurz zurückzukommen.

In dem ersten Aufsätze wurde zunächst bemerkt, dass die Schwierigkeiten, welche früher der häufigeren Anwendung des elektrischen Stromes zu chemischen und namentlich zu analytischen Zwecken entgegenstanden, mit der Einführung der neueren constanten Batterien fast ganz beseitigt seien, indem diese Batterien einen zwei bis drei Monate andauernden, ziemlich constanten Strom lieferten und nur eine geringe Aufwartung erforderten.

Nachdem die verschiedenen Arten der Anwendung des Stromes und die bisher bekannt gewordenen Vorschläge, Versuche und Methoden hierzu angeführt worden waren, wurden die zu den Versuchen benutzten Apparate, — siehe unten — sowie einige empfindliche Reactionen auf die Hyperoxyde bildenden Metalle, namentlich auf Mangan, beschrieben und schliesslich in Bezug auf die Versuche von Wolcott Gibbs — diese Zeitschrift **3**, 334 —, das Nickel aus seiner ammoniakalischen Lösung abzuscheiden, bemerkt, dass die Ausfällung des Zinks, Nickels und Kobalts aus der Lösung ihrer neutralen schwefelsauren Salze nach Zusatz von essigsauerm Natron sich sehr leicht bewerkstelligen lasse.

Der zweite Aufsatz war speciell der Ausfällung des Kupfers aus seinen schwefelsauren, etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Lösungen und seiner gleichzeitigen Trennung von Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan gewidmet; er enthielt ferner die Beschreibung eines Verfahrens, grosse Mengen von Kupfer von geringen Mengen der genannten Metalle der vierten Gruppe zu trennen, wie es bei Analysen von metallischem Kupfer des Handels geprüft und bewährt befunden worden war.

Der dritte Aufsatz endlich enthielt eine Beschreibung der Methoden, das Silber, Wismuth, Blei und Mangan auf elektrolytischem Wege aus ihren löslichen und unlöslichen Verbindungen, die beiden ersten in metallischer Form, die beiden letzteren als Hyperoxyde abzuscheiden.

Von jener Zeit an bin ich nicht unthätig gewesen, habe mich vielmehr bemüht, auf diesem interessanten, bisher nur wenig erforschten Gebiete weitere Erfahrungen für die analytische Chemie durch eine grosse Zahl von Versuchen und Untersuchungen zu sammeln.

Manchmal habe ich zwar, missmuthig über die wenig befriedigenden Resultate, die Arbeiten unterbrochen und erst wieder aufgenommen, wenn Zeit, Lust und neue Ideen zur Fortsetzung derselben aufs Neue aufmunterten, so dass einzelne Versuchsreihen mitunter durch längere Zeiträume von einander getrennt waren.

Soviel steht fest, dass der elektrische Strom in der qualitativen und quantitativen Analyse mehrfache Anwendung finden kann.

Er kann zunächst zur Auflösung von Metallen und Legirungen am $+$ Pole, ferner zur Ausfällung mehrerer Metalle aus der sauren, anderer aus der alkalischen oder der mit essigsaurem Natron*) versetzten neutralen Lösung und zwar in metallischer Form am $-$ Pole, wieder anderer als Hyperoxyde am $+$ Pole benutzt werden. Er kann ferner zur Trennung derjenigen Metalle, welche aus sauren Lösungen ausfallen, von denen, welche aus solchen Lösungen nicht abgeschieden werden, Verwendung finden, z. B. zur Ausfällung des Kupfers als Metall und des Bleies als Hyperoxyd unter gleichzeitiger Trennung beider, **) sowohl

*) An Stelle des essigsauren Natrons können auch die essigsauren Salze der übrigen Alkali-Metalle, sowie die wein- und citronensauren Salze der Alkalien benutzt werden. Zweckmässig ist es, wenn man dafür sorgt, dass in allen Lösungen dieser Salze etwas freie Säure enthalten ist.

**) Bald nach der Veröffentlichung der bis zum Jahre 1865 ausgeführten

von einander, wie von den sämtlichen Metallen der vier ersten Gruppen mit Ausschluss des Mangans; er kann endlich zu einer grossen Zahl von qualitativen Bestimmungen und Trennungen und auch zur Darstellung verschiedener Präparate dienen, wenn er zu analytischen Zwecken gerade keine Verwendung finden sollte. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der von einer Meidinger'schen Batterie entwickelte elektrische Strom zwei bis drei Monate in Thätigkeit bleibt und daher zu jeder Zeit zur Verfügung steht, dass die in neuerer Zeit mehrfach verwendeten sogenannten thermo-elektrischen Oefen nur angeheizt zu werden brauchen, um einen ziemlich kräftigen Strom zu liefern, der so lange in Thätigkeit bleibt, als die Wärmequelle anhält; dass man zu den verschiedenen qualitativen und quantitativen Ausfällungen und Reactionen keine neuen Körper in die Lösungen einzuführen nothwendig hat; dass in mehreren Fällen die lästigen und zeitraubenden Operationen: das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen der Niederschläge vermieden werden, und dass der elektrische Strom auch zur Nachtzeit ruhig und sicher die ihm aufgetragene Arbeit verrichtet, so dass eine am Nachmittage vorbereitete Lösung noch am Abend in den Apparat gebracht und dem Strom zur nächtlichen Arbeit anvertraut werden kann. Wie oft war

Arbeiten machte ich den Versuch, das Kupfer aus seinen salpetersauren, etwas freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen durch den elektrischen Strom abzuscheiden. Dieser Versuch gelang vollständig, wenn die Lösung nicht mehr als etwa 8 0/0 freie Salpetersäure, als Anhydrid berechnet, enthielt.

Da auch in Betreff des Bleies die früheren Versuche ergeben hatten, dass in Lösungen von salpetersaurem Blei bei Gegenwart von mehr als etwa 8 0/0 freier Salpetersäure das Blei nicht mehr in metallischer Form, sondern vollständig als Hyperoxyd abgeschieden wird, so war es in Bezug auf die gleichzeitige Ausfällung der beiden Metalle von Wichtigkeit, durch Versuche zu entscheiden, ob in Lösungen, in denen Kupfer und Blei gleichzeitig vorkommen, welche aber weniger als etwa 8 0/0 freie Salpetersäure enthalten, sich mit dem Kupfer auch metallisches Blei abscheiden würde.

Diese Versuche führten zu dem sehr interessanten Resultat, dass, selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Kupfer in solchen Lösungen, alles Blei sich am positiven Pole als Hyperoxyd ablagert.

Da die Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. etwa 27 0/0 Anhydrid enthält, so entspricht eine 8 0/0 ige Säurelösung einer auf das 3 1/2 fache Volumen verdünnten Salpetersäure von diesem specifischen Gewicht. Man ersieht hieraus, dass die Abscheidung des Kupfers noch aus ziemlich stark sauren Lösungen erfolgt, und dass es nicht schwer fällt, auch ohne vorherige Bestimmung der freien Säure die Bedingungen für die vollständige Ausfällung des Kupfers und anderer Metalle der 5. Gruppe aus ihren sauren Lösungen zu erfüllen.

ich am folgenden Morgen erfreut, wenn bei Analysen verschiedener Metalllegirungen, welche neben Kupfer und Blei auch Metalle der vierten Gruppe, hauptsächlich Zink, Nickel und Eisen enthielten, das Kupfer in schön regulinischer Form am — Pole, das Blei als schwarzbraunes Bleihyperoxyd am + Pole während der Nacht aus der salpetersauren Lösung ausgefällt und beide Metalle gleichzeitig von den genannten Metallen der vierten Gruppe so vollständig getrennt worden waren, dass die Niederschläge nach dem Abspritzen nur getrocknet und gewogen zu werden brauchten, um den Gehalt der Legirung an Kupfer und Blei mit grosser Schärfe zu bestimmen.

Bevor ich zu weiteren Mittheilungen über die neueren Versuche und Methoden übergehe, sei es mir gestattet, Einiges über die elektrischen Batterien und Apparate voranzuschicken, welche zur Anstellung von Versuchen und zur Ausführung der bereits erprobten elektrolytischen Methoden dienen, um dann

- 1) das qualitative Verhalten verschiedener löslicher und unlöslicher Verbindungen der häufiger vorkommenden Elemente unter dem Einflusse des elektrischen Stromes und
- 2) die quantitative Abscheidung und Bestimmung mehrerer Metalle, theils in regulinischer Form, theils in Form von constant zusammengesetzten Verbindungen auf elektrolytischem Wege zu beschreiben.

a. Stromentwickler.

Zur Entwicklung des elektrischen Stromes dient entweder eine constante Batterie oder eine thermo-elektrische Säule.

Unter allen constanten hydro-elektrischen Batterien eignet sich die Meidinger'sche in der unten angegebenen Form am besten zu analytischen Zwecken.*). Ein Element derselben besteht aus einem circa 15 cm hohen, 10 cm breiten Glasbecher, in dessen oberer Hälfte ein circa 7,5 cm hoher, 9,5 cm breiter Zinkcylinder an drei angelötheten und umgebogenen Kupferdrähten hängt. Innerhalb des Zinkcylinders steht auf dem Boden des Glases ein Cylinder aus dünnem Kupferblech oder aus Bleirohr, welcher circa 16,5 cm hoch und 5,5 bis 6 cm breit ist. Derselbe ist an beiden Enden etwas ausgeschweift und hat unten drei circa 4 cm hohe und $\frac{1}{6}$ der Peripherie breite Ausschnitte. In der

*) Die Zeichnung und Beschreibung dieser Batterie findet sich in dieser Zeitschrift 8, 31.

Mitte der Höhe dieses Cylinders sind 3 Niete aus Kupferdraht eingetrieben, welche sich in der Cylinderachse treffen und dazu dienen, das Herabfallen der grösseren, in den Cylinder hineingeworfenen Krystalle von Kupfervitriol zu verhindern. Zweckmässig kann auch eine runde, siebartig durchlöchernte Platte von Blei oder Kupfer auf diese Niete aufgelegt werden, wenn nur Kupfervitriol in kleinen Krystallen zur Verfügung steht.

Sowohl an den Zinkcylinder, wie an den Kupfer- oder Bleicylinder ist ein starker 10 bis 15 *cm* langer Kupferdraht als Poldraht angelöthet. Zu jeder Batterie gehören ausserdem 6 Klemmschrauben*) und 2 Leitungsschnüre.

Man setzt die Batterien aus 3, 4 oder 6 Elementen zusammen und stellt sie in einen inwendig mit Blei beschlagenen Holzkasten, an dem geeignete Vorrichtungen zum bequemen Tragen angebracht sind. Das Ansetzen der Batterie ist sehr einfach:

Man füllt jeden Becher mit einer Lösung, welche im Liter 80 bis 100 *g* schwefelsaure Magnesia oder Zinkvitriol enthält, bis auf etwa 3 *cm* vom oberen Rande an, bringt dann in jeden Kupfercylinder mittelst einer kleinen Hornschaufel 50 bis 60 *g* Kupfervitriol und schliesst nach etwa 10 Minuten den Strom. Nach etwa 2 Tagen bringt man wieder eine gleiche Quantität Kupfervitriol in jeden Kupfercylinder und wiederholt später diesen Zusatz alle 6 bis 7 Tage. Eine Batterie aus vier Elementen kostet mit Kasten etwa 20 Mk. und verbraucht jährlich 25 Pfd. Kupfervitriol, welche nach den heutigen Preisen circa 10 Mk. kosten, ferner 8 Zinkcylinder im Betrage von 8 Mk. und 4 Kupfercylinder, welche sich aus den alten Cylindern und dem darauf abgeschiedenen Kupfer bezahlt machen; im Ganzen kostet also eine solche Batterie 18 Mk. jährlich.

Wenn die Batterie 2 Monate in Thätigkeit gewesen ist, zieht man mittelst eines kleinen Hebers die untere Hälfte der Flüssigkeit aus den Bechern ab und ersetzt dieselbe durch Regenwasser, welches man vorsichtig einfliessen lässt. Aus der abgezogenen kupferhaltigen Lösung fällt man mit den Resten von alten Zinkcylindern das Kupfer aus und benutzt die Lösung zum Ansetzen einer neuen Batterie.

Die Stromstärke einer neu angesetzten Batterie ist am ersten Tage gering, indem das Volumen des im Voltmeter entwickelten Knallgases

*) Die sechste Klemmschraube dient zum Schliessen der Batterie, wenn augenblicklich kein Apparat eingeschaltet wird.

höchstens 30 cc pro Stunde beträgt. Dasselbe steigt aber in den nächsten Tagen schon auf 90 cc und erreicht im günstigsten Falle 150 cc. Ueberhaupt vermehrt sich die Stromstärke in dem Verhältniss als 1) die Lösung in den Bechern an Concentration zunimmt, 2) je höher die Kupfervitriollösung in dem unteren Theile der Becher steigt und 3) je concentrirter diese letztere Lösung ist. Sind beide Lösungen gesättigt, so sinkt mit der allmählichen Verdünnung der Kupfervitriollösung auch die Stromstärke. Man beugt dem Eintreten dieses Uebelstandes durch rechtzeitiges Verdünnen der Lösung in den Bechern vor. In neuerer Zeit sind die thermo-elektrischen Säulen oder Oefen als Stromentwickler auch zu analytischen Zwecken in Anwendung gekommen. Ein solcher Ofen nach *Clamond**) hat die Form eines Cylinders, in dessen Achse sich der Heizapparat mit Gas-, Petroleum- oder Holzkohlenfenerung befindet. Um die Brenner herum stehen die Elemente kachelartig in ringförmigen Etagen, deren jede einzelne nach Belieben auch zur Entwicklung schwächerer Ströme in Gebrauch genommen werden kann. Die Firma *Leybold's* Nachfolger in Cöln liefert die *Clamond's*chen Oefen in verschiedener Grösse und Stärke zum Preise von 100 bis 800 M., Herr Mechaniker *J. F. Koch* in Eisleben fertigt dieselben in bewährter Form für das Laboratorium der Mansfelder Hütten mit einer Stärke von 480 cc Knallgas pro Stunde zum Preise von 120 M. an.

b. Die Apparate.

Zur Messung der Stromstärke benutzt man entweder ein Voltmeter und berechnet die Stromstärke aus der Menge des in einer bestimmten Zeit entwickelten Knallgases oder man nimmt die Menge des in einer bestimmten Zeit aus einer Kupfervitriollösung von bestimmtem Gehalte abgeschiedenen metallischen Kupfers als Maass für die Stromstärke an.

Das Voltmeter besteht aus einem kleinen Pulverglase mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen. In zwei dieser Durchbohrungen steckt eine Glasröhre, in welche ein ziemlich dicker Platindraht eingekittet ist, an dessen oberem Ende eine Klemmschraube und an dessen unterem Ende in einem in den Platindraht eingeschnittenen Schlitz ein Platinblech befestigt ist. In der dritten Durchbohrung des Gummistopfens steckt eine Glasröhre zum Ableiten und Auffangen der entwickelten Gase. Zum Messen des Knallgases, welches durch den durch verdünnte Schwefelsäure geleiteten Strom innerhalb einer bestimmten Zeit ent-

*) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 334.

wickelt wird, dient eine umgekehrt stehende, mit Wasser gefüllte Quetschhahnbürette. Auch kann ein Messkolben zum Messen benutzt werden, wenn die Stromstärke aus der Zeit bestimmt werden soll, in der ein bestimmtes Volumen Knallgas entwickelt wird.

Will man die in einem solchen Apparat beim Hindurchleiten des Stromes durch verschiedenartige Flüssigkeiten entwickelten Gase näher untersuchen, so wird statt des Ableitungsrohres eine kleine, an eine zweiseitenkelige Glasröhre angeblasene U-förmige Dreikugelhöhre benutzt und in letzterer eine passende Absorptionsflüssigkeit vorgeschlagen.

Um die Wirkungen der Pole auf dieselbe Flüssigkeit zu erproben, benutzt man U-förmig gebogene Röhren, in deren Schenkel die Poldrähte mittelst Stopfen eingestellt werden.

Der schon zu den ersten Versuchen benutzte Apparat besteht aus einer Platinschale, welche den einen Pol, und aus einer Platinscheibe mit Platindraht, welche den anderen Pol bildet. Die Scheibe ist an dem Platindrahte, an dessen einem Ende ein Schrauben-Gewinde eingeschnitten ist, mittelst zweier kleinen Schrauben-Muttern aus dickem Platinblech befestigt. Statt dieser Scheibe kann auch eine Spirale aus Platindraht benutzt werden. Die Platinschale wird von einem Ringe, der an dem Schieber eines Stativs befestigt ist, getragen. Die Scheibe wird mittelst des Drahtes von einer Klemmschraube gehalten und kann, da letztere an dem Schieber eines zweiten Stativs festgestellt ist, in beliebiger Höhe in die Platinschale eingestellt werden. *) Das Stativ für die Platinschale kann auch aus einem Ringe, der von einem Säulchen mit Bügel getragen wird, bestehen, oder als Träger für die Schale kann ein Platin-Dreieck, in der Grösse, wie solche zum Schalen- und Tiegel-Halten dienen, benutzt werden. Man befestigt an einem der Drahtenden des Dreiecks eine Klemmschraube und legt dasselbe auf ein Becherglas von circa $\frac{3}{4}$ bis 1 l Inhalt. Diese letztere Vorrichtung gestattet es, die auf die Schale oder die Scheibe gefällten Niederschläge unter dem Einflusse des Stromes auszuwaschen, indem man aus der Wasserleitung oder aus einem höher stehenden Gefässe mit Wasser einen dünnen Wasserstrahl in die Schale einfließen lässt und auf diese Weise die ursprüngliche, meist saure oder alkalische Lösung verdrängt und in verdünnter Form im

*) Durch geringes Einbiegen des Platindrahtes erhält die Platinscheibe eine schräge Stellung. Bei der Elektrolyse von Lösungen können sich bei einer solchen Stellung der Scheibe die auf der unteren Fläche derselben sich bildenden Gasblasen leichter ablösen.

Bechergläse sammelt. Zur vollständigen Verdrängung der Lösung aus der Schale genügt etwa das zehnfache Volumen Wasser.

Für die Bestimmung des Kupfers in den Mansfelder Schiefen hatte ich, um eine vorhergehende Filtration zu vermeiden, den eben beschriebenen Apparat geändert. *) Statt der Platinschale dient zur Aufnahme der Lösung ein Bechergläschen, auf dessen Boden eine Spirale von Platindraht als positiver Pol gesetzt wird, während ein kleiner an einem Stativ befestigter Platincylinder mit Platindraht den negativen Pol bildet. Der hauptsächlich aus bituminösem, kohlehaltigem Thon und kohlensaurem Kalk bestehende Mansfelder Kupfer-Schiefer wird nach dem Pulvern und Rösten in dem Bechergläschen mit Salpetersäure und etwas concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verjagt ist, die auf dem Boden des Gläschens befindliche, hauptsächlich aus Thon und Gyps bestehende, das Kupfer als schwefelsaures Salz enthaltende Masse nach dem Erkalten mit der Spitze eines Glasstabes mehrmals durchstochen und die Platin-Spirale sowie der Platincylinder eingesetzt.

Nachdem in das Gläschen bis beinahe an den oberen Rand des Platincylinders die bis auf das sechs- bis achtfache Volumen verdünnte Salpetersäure eingegossen worden ist, wird der Strom geschlossen. Das Kupfer scheidet sich auf dem Platincylinder ab, ohne dass man nöthig hat, seine Lösung vorher durch Filtration von dem feinertheilten Thon und vom Gyps zu trennen.

Zu qualitativen Prüfungen benutzt man, namentlich wenn nur geringe Mengen der zu untersuchenden Lösung zur Verfügung stehen, kleine Glasröhren, welche auf einer Seite durch einen mit Paraffin überzogenen Korkstopfen, in welchem 2 Platindrähte stecken, geschlossen sind.

Ausser den beschriebenen Apparaten können noch ein Galvanometer, am besten ein solches mit Gradtheilung, sowie ein Stromwender eine passende Verwendung finden.

Die Apparate, mit denen die elektrolytischen Versuche angestellt werden, stellt man zweckmässig in einen Glasschrank mit Ableitungsröhr, der auf einem andern Schranke steht, in dem die Batterien und die augenblicklich nicht benutzten Apparate Platz finden.

*) Die Beschreibung und Zeichnung dieses Apparats findet sich in dieser Zeitschrift 8, 28 u. 29.

1.

Das qualitative Verhalten der verschiedenen löslichen und unlöslichen Verbindungen der häufiger vorkommenden Elemente unter dem Einflusse des elektrischen Stromes.

Die Zerlegung der verschiedenen chemischen Verbindungen durch den elektrischen Strom ist etwas verschieden, je nach dem dieselbe in der einfachen Zelle, bei welcher beide Pole in dieselbe Zelle eintauchen oder in getrennten Zellen vor sich geht. Auch ist die Stärke des Stromes, die Concentration und Temperatur der Lösungen in einigen Fällen nicht ohne Einfluss auf die Art der Zerlegung.

In der einfachen Zelle nämlich können die an den beiden Polen auftretenden Zersetzungsproducte der der Elektrolyse unterworfenen chemischen Verbindungen sich ungehindert mit einander mischen, wodurch Producte secundärer Art entstehen.

Leitet man durch eine Lösung von chromsaurem Kali, welche mit Schwefelsäure angesäuert worden ist und sich in einer einfachen Zelle z. B. in dem als Voltameter benutzten Apparate befindet, einen elektrischen Strom, so geht alle Chromsäure in Chromoxyd über. Die Anfangs roth gefärbte Lösung nimmt eine braune, zuletzt eine grüne Farbe an.

Macht man denselben Versuch mit einer Lösung von Chromoxyd in Kali, so geht die grüne Farbe der Lösung bald in eine gelbe über und alles Chromoxyd wird in Chromsäure umgewandelt.

Aehnlich wie die Chromsäure und das Chromoxyd verhalten sich die Arsensäure und die arsenige Säure, die löslichen Ferri- und Ferrocyan-Verbindungen und die Salpetersäure; das Ammoniak-Quecksilberoxyd geht in den viel freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen, Eisenoxyd und Uranoxyd bei Gegenwart von freier Schwefelsäure in die entsprechenden Oxydul-Verbindungen über, während bei der Elektrolyse der Alkalisalze der schwefligen und unterschwefligen Säure, sowie der alkalischen Schwefelmetalle schwefelsaure Salze gebildet und die Alkalisalze vieler organischen Säuren leicht in kohlensaure Salze übergeführt werden.

Wir sehen aus diesen Erscheinungen, dass der elektrische Strom in sauren Lösungen hauptsächlich eine reducirende, in alkalischen Lösungen eine oxydirende Wirkung ausübt.

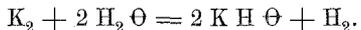
Die ältere Theorie, nach welcher die bei der Elektrolyse der in

Wasser gelösten Salze auftretenden Erscheinungen erklärt werden, nimmt bekanntlich an, dass das Wasser, welches in reinem Zustande den Strom sehr schwer leitet, ein guter Leiter wird, wenn es Salze, Säuren oder Alkalien gelöst enthält, dass die Salze selbst nur eine Zerlegung in die Basis, welche am negativen und in die Säure, welche am positiven Pole abgeschieden wird, erleiden und dass alle Reductionserscheinungen am negativen Pole lediglich durch den von der Zersetzung des Wassers herrührenden, an diesem Pole auftretenden Wasserstoff im status nascens, alle Oxydationserscheinungen durch den am positiven Pole nascirenden, ebenfalls von der Zerlegung des Wassers herrührenden Sauerstoff bewirkt werden.

Die neuere Theorie erklärt diese Erscheinungen in anderer Weise. Nach derselben wird nicht das Lösungsmittel der Salze, Säuren und Hydrate, das Wasser, durch den Strom zerlegt, sondern diese Verbindungen selbst und zwar zerfallen dieselben direct in ihren elektropositiven Bestandtheil, den Wasserstoff, oder das denselben vertretende Metall, welche am negativen Pole und in den mit dem Wasserstoffe oder mit dem Metalle verbundenen elektronegativen Bestandtheil, welcher am positiven Pole auftritt.

Die Verbindungen $H_2 SO_4$ und $Cu SO_4$ zerfallen in H_2 und Cu und in die Gruppe SO_4 , welche unter Zersetzung des Wassers und unter Freiwerden von Θ sich in $H_2 SO_4$ wieder umwandelt.

Die Verbindung $2 KH \Theta$ zerfällt in K_2 , in $H_2 \Theta$ und in Θ , und indem das abgeschiedene Kalium das Wasser zersetzt, entsteht am negativen Pole wieder das Hydrat und Wasserstoff



Man sieht, dass nach dieser Theorie der an den Polen auftretende Wasserstoff und Sauerstoff ebenfalls von der Zersetzung des Wassers herrühren, dass ihre Entstehung aber nur einer secundären Wirkung des Stromes zugeschrieben wird.

Leitet man durch die Lösungen der Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Cyans, Ferro- und Ferricyans und des Schwefels mit Wasserstoff einen elektrischen Strom, so werden die genannten elektronegativen Bestandtheile am positiven Pole, der Wasserstoff am negativen Pole abgeschieden.

Das Cyan erleidet eine weitere Zerlegung, deren Endproducte aus Kohlensäure und Stickstoff bestehen. Aus den Lösungen des Ferro- und Ferricyans wird Berlinerblau am positiven Pole abgeschieden.

In den verdünnten Lösungen der Metallchloride entsteht nur unterchlorige Säure, in den concentrirten Lösungen neben letzterer auch Chlor.

In den Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle entsteht chloresaures Salz, sobald die Lösungen in Folge des Abdunstens der unterchlorigen Säure und des Chlors eine alkalische Reaction angenommen haben. Enthalten verdünnte Chloridlösungen wenig freie Salzsäure, so bildet sich ebenfalls nur unterchlorige Säure und die Lösung nimmt nach einiger Zeit eine alkalische Reaction an.

Aus den Lösungen der Jodide und Bromide wird Jod und Brom am positiven Pole abgeschieden, gleichzeitig entsteht bei den Verbindungen des Jods und Broms mit den Metallen der beiden ersten Gruppen, namentlich in den concentrirten Lösungen, jodsaures und bromsaures Salz.

Das Cyankalium wird durch den elektrischen Strom in kohlenensaures Kali und kohlenensaures Ammon zerlegt.

Enthalten die Lösungen der Chloride, Jodide und Bromide freies Alkali, so entstehen nur die chlor-, jod- und bromsauren Salze. Aus den unlöslichen Verbindungen des Chlors, Jods, Broms, Cyans, Ferro- und Ferricyans mit den Metallen wird unter verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure am negativen Pole das Metall abgeschieden, während der Salzbilder am positiven Pole erscheint. Man wählt zu diesem Zweck als positiven Pol einen Platindraht, als negativen Pol einen Platintiegel oder eine Platinschale, in denen man die Metallverbindung vor dem Uebergiessen mit der verdünnten Säure mit etwas Wasser anfeuchtet und letzteres eindampft, wodurch das feste Ansetzen der Metallverbindung am Boden des Tiegels oder der Schale bewirkt wird. Statt der verdünnten Säure kann auch eine verdünnte Lösung von Kali- oder Natronhydrat für diesen Zweck benutzt werden; in diesem Falle erscheint nicht der mit dem Metalle verbunden gewesene Salzbilder am positiven Pole, sondern die schon oben angeführten Oxydations- oder Zersetzungsproducte desselben.

Concentrirte Salpetersäure wird bei der Elektrolyse unter Bildung von salpetriger Säure am negativen Pole zerlegt; in der Säure von 1,2 spec. Gew. erfolgt, wenigstens bei Anwendung schwacher Ströme, diese Zerlegung nicht.

Verdünnte Salpetersäure geht zwischen zwei Polen von Platin weder für sich, noch bei Anwesenheit von Schwefelsäure in Ammoniak über. Setzt man aber zu der verdünnten Salpetersäure eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und unterwirft diese Mischung der Elektrolyse,

so geht unter Abscheidung von metallischem Kupfer die Bildung von schwefelsaurem Ammon vor sich und zwar wird alle in der Lösung vorhandene Salpetersäure in dieser Weise umgewandelt, wenn die genügende Menge des Kupfersalzes vorhanden ist. Die gleiche Umwandlung erleidet die Salpetersäure in den Lösungen ihrer mit Schwefelsäure versetzten Salze und zwar ist auch diese Umwandlung vollständig, wenn auf 1 Aeq. Salpetersäure mindestens 2 Aeq. Schwefelsäure in der Lösung sich befinden. Auch bei der Elektrolyse von concentrirten Lösungen der Nitate bildet sich Ammoniak. Enthält die Lösung eines salpetersauren Salzes freies Alkali, so bildet sich kein Ammoniak, denn letzteres geht in alkalischen Lösungen und sogar in Berührung mit unlöslichen kohlen-sauren Salzen der alkalischen Erden am positiven Pole in Salpetersäure über.

Concentrirte (englische) Schwefelsäure wird unter Abscheidung von Schwefel zerlegt, verdünnte Schwefelsäure erleidet jedoch keine Zerlegung, eben so wenig erfährt diese Säure bei der Elektrolyse ihrer in Wasser gelösten Salze eine Zersetzung.

Schweflige Säure zerfällt in ihren wässerigen Lösungen in Schwefel und Schwefelwasserstoff; in ihren Salzen wird sie allmählich in Schwefelsäure übergeführt. Die unterschwefligsauren Salze gehen unter Abscheidung von Schwefel in die entsprechenden schwefelsauren Salze über.

Die alkalischen Schwefelmetalle werden je nach ihrem Schwefelgehalte mit oder ohne Abscheidung von Schwefel zerlegt, während gleichzeitig schwefelsaures Salz gebildet wird.

In den Lösungen der schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze der Alkalien werden vorübergehend neben etwas Schwefelmetall auch jedenfalls Salze der Polythionsäuren gebildet.

Phosphorsäure erleidet in ihren verdünnten Lösungen, sowie in verdünnten Lösungen ihrer Salze keine Zersetzung durch den galvanischen Strom.

Die Kohlensäure wird höchst unvollständig aus den Lösungen der Bicarbonate am positiven Pole abgeschieden.

Die Kieselsäure scheidet sich als weisse Masse, die Borsäure in baumartig gruppirten Krystallen am positiven Pole aus ihren concentrirten Lösungen ab.

Um die genannten Säuren in ihren unlöslichen Verbindungen mit den Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe von diesen Metallen zu trennen,

löst man das unlösliche Salz entweder in Salpetersäure, oder Schwefelsäure, in Alkalien oder in den passenden Salzen derselben, oder man verfährt, wie schon oben bei den unlöslichen Chloriden angegeben wurde.

Nach diesen Betrachtungen über das Verhalten der elektronegativen Bestandtheile der Salze in ihren Lösungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes, gehen wir zu dem Verhalten der elektropositiven Bestandtheile, zu dem der Metalle über.*)

Die Metalle der 6. Gruppe werden durch den elektrischen Strom sämmtlich in regulinischer Form aus ihren Lösungen abgeschieden.

1) Aus den Lösungen der Chlor-Verbindungen, auch bei Gegenwart von freier Salzsäure — grössere Mengen freier Säure stumpft man mit Ammon ab — wird

- a. das Antimon aus dem Trichlorid oder der dem Antimonoxyd entsprechenden Chlor-Verbindung je nach der Concentration der Lösung als dunkelbrauner bis hellgrauer und metallglänzender Niederschlag abgeschieden, welcher sich schwer in Salzsäure, leicht in Salpetersäure, namentlich nach dem Anfeuchten mit Salzsäure, löst. — Aus den Lösungen des Brechweinsteins fällt das Antimon leicht und vollständig in regulinischer Form. —
- b. Das Arsen aus dem Arsentrichlorid, je nach der Concentration der Lösung als dunkelbrauner bis schwarzer, graphitglänzender Niederschlag abgeschieden, der sich in Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht, in concentrirter Salpetersäure, sowie in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron aber leicht löst.
- c. Das Zinn aus dem Chlorür (Protochlorid) und aus dem Chlorid (Perchlorid) als zinnweisser Niederschlag meist mit mattem Metallglanze abgeschieden, der sich in verdünnten Säuren, namentlich in Berührung mit Platin leicht löst.

Bei der Elektrolyse der Chlor-Verbindungen des Antimons und Arsens entwickelt sich am negativen Pole etwas Antimon- und Arsenwasserstoff.

Kommen alle 3 Metalle gleichzeitig in der Lösung vor, so fällt zuerst Arsen, dann Antimon, zuletzt Zinn.

- d. Das Platin aus den verdünnten Lösungen des Chlorids, denen man zweckmässig etwas Chlornatrium-Lösung zusetzt, anfangs in

*) Vergleiche hierzu: Dingler's polytechnisches Journal **177**, 296 und **178**: „Ueber Elektro-Metall-Analyse“; ferner diese Zeitschrift **3**, 334; **8**, 23–39; **11**, 1–10; **15**, 297, 333; **16**, 344, 469; **17**, 216–219; **18**, 103, 523, 587.

regulinischer, später, wenn die Lösung sehr verdünnt geworden ist, in fein zertheilter Form, als Platinmohr gefällt.

— Aus den unlöslichen Doppelchloriden erfolgt die Abscheidung vornehmlich in der zuletzt genannten Form. —

- e. Das Gold, wie das Platin, aus seinen löslichen und unlöslichen Verbindungen leicht abgeschieden; aus den Lösungen in Cyankalium fällt es in regulinischer Form. Die Platingefäße, in denen man die Fällungen des Platins und Goldes vornimmt, überzieht man vorher inwendig mit einer dünnen Kupfer- oder Silberschicht.
- 2) Aus den Lösungen der Schwefelmetalle in alkalischen Schwefelmetallen:

Sorgt man in diesen Lösungen dafür, dass das alkalische Schwefelmetall im Ueberschuss in der Lösung bleibt, so ist die Fällung des Antimons und Zinns in metallischer Form vollständig, die des Arsens, welches leicht in der alkalischen Lösung in Arsensäure übergeht, nicht ganz vollständig.

- 3) Aus den alkalischen Lösungen:

Das mit Salpetersäure erhaltene unlösliche Zinnoxid, die Zinnsäure, sowie die auf gleichem Wege erhaltene Antimonsäure lösen sich beim Erhitzen in etwas concentrirter Kali- oder Natronlösung. Aus diesen Lösungen werden ebenfalls metallische Abscheidungen erhalten, die Fällung ist jedoch sehr unvollständig und wird erst vollständiger nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalischen Lösungen, oder nach dem Ansäuern der letzteren mit Salzsäure.

Von den Metallen der fünften Gruppe fällt der elektrische Strom:

- a. Das Kupfer aus den freien Schwefelsäure, Salpetersäure (oder Essigsäure) enthaltenden Lösungen vollständig aus, wenn die Menge der freien Säure als Anhydrid berechnet, nicht über etwa 8 % vom Gewichte der Lösung beträgt. *)

*) Die Bestimmung der freien Säure in den Metallsalzen kann geschehen:

- 1) durch Titriren mit Alkalien bis zur Entstehung der Hydrate,
- 2) durch Titrirung mit Alkalien bei Gegenwart eines passenden Farbstoffes,
- 3) durch Titriren mit ammoniakalischer Kupferlösung bis zur Entstehung des basischen Kupfersalzes,
- 4) durch Zusatz von kohlensauren Salzen und Bestimmung der frei gewordenen Kohlensäure nach dem Gewicht oder Volumen. — Vergleiche Fresenius Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, 6. Aufl., 2, 264 f.

Auch aus den etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösungen fällt bei Zusatz von etwas Salmiak, Kochsalz oder essigsaurem Natron alles Kupfer aus.

Setzt man zu den Lösungen neutraler Kupfersalze Ammon, kohlen-saures Ammon oder Cyankalium, so scheidet sich auch aus diesen Lösungen alles Kupfer als Metall ab.

- b. Das Silber aus den höchstens 8—10 % freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen in sehr voluminöser, metallischer Form, gleichzeitig bildet sich etwas Hyperoxyd am $+$ Pole, dessen Bildung durch Zusatz von Glycerin-, Milchzucker-, Weinsäure-Lösung verhindert wird.

Aus den Lösungen der Silbersalze in Ammon oder kohlen-saurem Ammon fällt das Metall ebenfalls sehr voluminös, am positiven Pole scheidet sich etwas Hyperoxyd ab, welches jedoch bald zu metallischem Silber reducirt wird.

Setzt man zu den neutralen oder ammoniakalischen Silberlösungen Cyankalium oder löst man in Wasser unlösliche Silbersalze in Cyankalium, so fällt aus solchen Lösungen das Silber gleichmässig in regulinischer Form mit mattem Metallglanze nieder.

- c. Das Quecksilber aus den Lösungen des Oxyduls (Suboxyds) und des Oxyds (Protoxyds) vollständig in Form von Tropfen. Aus den unlöslichen Verbindungen des Quecksilbers wird das Metall ebenfalls in dieser Form mit Leichtigkeit abgeschieden. Werden andere Metalle gleichzeitig mit dem Quecksilber gefällt, so bilden sich Amalgame.
- d. Das Blei aus der neutralen Lösung zum Theil als Metall am $-$ Pole, zum Theil als Hyperoxyd am $+$ Pole. Eine rein metallische Abscheidung findet in solchen Lösungen nur bei Gegenwart leicht oxydirbarer Körper statt, durch welche die Bildung des Hyperoxyds verhindert wird.

Aus den alkalischen Lösungen des Bleis fällt der elektrische Strom nur Metall in etwas voluminöser Form, eine anfangs am $+$ Pole auftretende geringe Abscheidung von Hyperoxyd verschwindet später wieder. Die vollständige Abscheidung des Bleis als Hyperoxyd erfolgt in einer reinen Bleilösung nur bei Anwesenheit von mehr als 10 % freier Salpetersäure. Enthält die Lösung neben Blei noch Kupfer, so scheidet sich schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Salpetersäure alles Blei am $+$ Pole

ab, auch wenn nur sehr wenig Kupfer in der Lösung zugegen ist. Andere Metalle wie Silber und Quecksilber verhalten sich ähnlich, nehmen aber etwas Blei in ihre metallischen Niederschläge auf.

Das Cyanblei ist in Cyankalium unlöslich.

- e. Das Wismuth aus den etwas freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen in regulinischer Form unter Abscheidung von etwas Hyperoxyd am + Pole. Aus den unlöslichen Wismuth-Verbindungen wird das Metall leicht als schwarze Masse abgeschieden.
- f. Das Cadmium aus den verdünnten neutralen Lösungen des schwefelsauren, salpetersauren und essigsäuren Salzes vollständig in metallischer Form mit zinkgrauer Farbe. Die Menge der in der schwefelsauren Lösung abgeschiedenen freien Säure kann bis zu $1\frac{1}{2}$ bis 2 % steigen, bevor die Abscheidung des Cadmiums verhindert wird. Auch aus den Lösungen des Cadmiums, welche mit Ammon oder mit essigsäurem Natron im Ueberschuss versetzt worden sind, fällt das Cadmium vollständig nieder.

Sind alle genannten Metalle der V. Gruppe in einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung gleichzeitig vorhanden, so fällt das Quecksilber und das Silber zuerst und Wismuth und Kupfer erst, nachdem der grösste Theil der beiden erstgenannten Metalle abgeschieden ist.

Von den Metallen der IV. Gruppe werden aus ihren neutralen schwefelsauren Lösungen das Zink, Nickel und Kobalt unvollständig, das Mangan und das Uran gar nicht in metallischer Form abgeschieden. Setzt man jedoch zu diesen Lösungen eine Lösung von essigsäurem, weinsäurem, citronensaurem Alkali, so erfolgt die Fällung des Zinkes, Nickels und Kobalts vollständig*), die des Urans in geringer Menge. Das aus solchen Lösungen gefällte metallische Zink besitzt eine zinkgraue Farbe und ist meist metallglänzend, es löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Das Nickel fällt mit gelblich-grauer, das Kobalt mit röthlich-grauer Farbe und mit mattem Metallglanz; beide Metalle lösen sich in der Kälte schwer in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. Die anfangs rothgefärbte Kobaltlösung nimmt bald nach der Einwirkung des Stromes eine dunkelbraune Farbe an, indem ein Theil des Kobaltoxyduls

*) Die quantitative Abscheidung des Zinks, Nickels, Kobalts und Mangans ist, von mir schon vor dem Jahre 1865 ausgeführt worden. Vergleiche die in dem genannten Jahre im Dingler'schen polytechnischen Journal veröffentlichten Aufsätze.

vorübergehend in Oxyd umgewandelt wird. Zink fällt zuerst aus solchen, alle drei Metalle enthaltenden Lösungen.

Bei der Elektrolyse der Lösungen der neutralen salpetersauren Salze der genannten Metalle bilden sich sehr bald in Folge des Ueberganges der Salpetersäure in Ammoniak Hydrate, weshalb diese Lösungen vorher mit etwas Essigsäure angesäuert werden müssen.

Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen, sowie der Lösungen der Cyanmetalle in Cyankalium werden alle drei Metalle vollständig abgeschieden.

Das Zink lässt sich ferner aus den kalischen Lösungen, denen man zweckmässig etwas Cyankalium zusetzt, vollständig in regulinischer Form niederschlagen.

Beim Auflösen des auf Platin gefällten metallischen Zinks in Säuren bleibt meistens ein dunkelgrauer, sich rauh anführender Beschlag auf dem Platin, der sich auch in concentrirten Säuren nicht löst, beim Glühen Glühfarben annimmt, die bei der Behandlung mit Säuren unter Lösung von etwas Zink verschwinden. Es gelingt jedoch auch auf diesem Wege nicht immer den Beschlag nach wiederholtem Glühen zu entfernen, und man ist dann genöthigt, denselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zu beseitigen. Diese Operation gelingt leicht, ohne dass das Platingefäss eine erheblichere Gewichtsabnahme als 2—3 mg zeigt.

Meine Versuche zeigten, dass dieser Beschlag am geringsten in kalischen und gar nicht in den salpetersauren Zink-Lösungen sich bildet.

Ueberzieht man die innere Fläche der Platinschale vor der Fällung des Zinkes mit einer dünnen Schicht von Kupfer, Zinn oder Silber, so lässt sich das gefällte Zink mit concentrirter Salpetersäure vollständig mit den anderen Metallen vom Platin entfernen.

Das Mangan fällt aus seinen neutralen oder freie Säure enthaltenden Lösungen nicht in metallischer Form, sondern als Manganhyperoxyd-Hydrat.

Soll der Mangan-Niederschlag fest auf der positiven Polfläche haften, so darf die Menge der freien Säure nicht gross sein und nur einige Procente vom Gewichte der Lösung betragen.

In sehr verdünnten Manganlösungen, welche mit viel Salpetersäure oder mit einer Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure angesäuert worden sind, bildet sich Uebermangansäure, welche der Lösung die charakteristische rothe Färbung ertheilt.

Uran wird selbst aus den vollständig neutral gehaltenen Oxyd-Lösungen nur in geringen Mengen als gelblich-grauer, in Salzsäure unter Wasserstoff-Entwickelung löslicher, metallischer Niederschlag gefällt.

In sauren Lösungen geht das Uranoxyd in Uranoxydul über.

Das Eisen wird aus den neutralen Lösungen der Oxydulsalze unvollständig in metallischer Form abgeschieden. Das Oxydul geht zum Theil in Folge der oxydirenden Wirkung des Stromes in Oxyd über. Setzt man zu der neutralen, schwefelsauren Lösung des Eisenoxyduls eine Lösung von citronensaurem Ammon, welche etwas freie Citronensäure enthält, und sorgt man dafür, dass stets etwas freie Citronensäure in der Lösung bleibt, so wird das Eisen vollständig in glänzender, regulinischer Form niedergeschlagen, auch wenn ein Theil des Eisens ursprünglich als Oxyd in der Lösung vorhanden war.

Das auf diesem Wege abgeschiedene metallische Eisen sieht dem blanken Platin sehr ähnlich; es muss, um es blank zu erhalten, nach dem Abspritzen mit Wasser mit säurefreiem Alkohol behandelt und nach dem Abflauen des letzteren schnell getrocknet werden. Weinsaures Ammon eignet sich weniger gut für diesen Zweck; essigsaures Ammon ist gar nicht dazu zu benutzen.

Aus dem Ferrocyankalium wird kein metallisches Eisen, sondern Berlinerblau am — Pole abgeschieden.

Aus den Lösungen des Eisen-Oxyduls in unterschwefligsaurem Natron fällt alles Eisen aus, zum grössten Theil als Schwefeleisen.

Aus den Lösungen des Eisenfluorürs in Fluornatrium fällt ebenfalls metallisches Eisen mit blau-grauer Färbung.

Die Lösungen der Metalle der 3 ersten Gruppen bieten beim Hindurchgehen eines elektrischen Stromes nur wenig Charakteristisches. Befinden sich die beiden Pole getrennt in den mit diesen Lösungen gefüllten Schenkeln einer Uförmigen Röhre, so scheiden sich am negativen Pole die Hydrate der Metalloxyde ab und zwar Chromoxyd- und Thonerde-Hydrat in voluminöser Form, Kalk- und Magnesia-Hydrat als weisse, den negativen Pol überziehende Krusten, Baryt-, Strontian-, Kali-, Natron-Hydrat in löslicher Form, mit passenden Farbstoffen die alkalische Reaction zeigend.

In den in der Uförmigen Röhre befindlichen Lösungen der Baryt- und Strontian-Salze entstehen bald nach der Einwirkung des Stromes an der Oberfläche der den negativen Pol umgebenden Flüssigkeit weisse Trübungen in Folge der Bildung von kohlsauren Salzen.

Die alkalischen Erden unterscheiden sich von den Alkalien dadurch, dass beim Hindurchgehen eines elektrischen Stromes durch die neutralen oder schwach sauren Lösungen ihrer Salze mit organischen Säuren sich aus den Lösungen der alkalischen Erden die gebildeten kohlen-sauren Salze abscheiden, vollständig nach dem Kochen, indem die organischen Säuren, sowohl im freien Zustande, wie namentlich in ihren Salzen mit den Alkalien und alkalischen Erden, durch die oxydirende Wirkung des Stromes am positiven Pole leicht in Kohlensäure übergeführt werden. *)

In den Lösungen der Ammon-Salze wird am negativen Pole Ammoniak entwickelt.

Ueber eine Methode der Erkennung und Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom.

Von

Ed. Donath,

Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der k. k. Bergakademie in Leoben.

Die Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom kann bekanntlich auf directem und indirectem Wege erfolgen. Zu ersterem Zwecke besitzen wir bereits mehrere Methoden: 1) die Fällung als Palladiumjodür **), 2) die als Thalliumjodür ***), 3) die als Kupferjodür †), 4) die Destillation mit Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat (Duflos), 5) die Ausscheidung des Jods durch salpetersäurefreie Untersalpetersäure nach Grange ††) oder durch das von R. Fresenius †††) eingeführte, bequeme und äusserst scharfe Reagens, salpetrige Säure in Schwefelsäure gelöst.

Angeregt durch einige Bemerkungen, die C. Zulkowsky §) gelegentlich in einer Abhandlung: »Ueber eine jodometrische Bestimmung

*) Die Bildung der kohlen-sauren Salze ist mit der Abscheidung von Kohlenwasserstoffen verbunden.

) Lassaigne, Journ. de chim. med. **11, 57; Kersting, Annal. d. Chem. u. Pharm. **87**, 25.

***) Hübner, diese Zeitschr. **11**, 397.

†) F. Mohr, diese Zeitschr. **12**, 366 und Rammelsberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z Berlin **7**, 544.

††) Grange, Journ. f. prakt. Chem. **55**, 167.

†††) R. Fresenius, quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. **1**, S. 482.

§) C. Zulkowsky, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 351.