

nach kurzer Zeit eine sehr heftige, oft explosionsartige Reaktion, wobei das Wismut erglüht. Hochkonzentriertes Wasserstoffsuperoxyd zeigt anfangs geringe, dann in Folge von Erwärmung rasch zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, bis die Reaktion bei etwa 90° äusserst heftig wird. Durch Abkühlung lässt sich die Reaktion gut mäßigen. Das Reaktionsgefäss wurde in der Folge durch Eintauchen in entsprechend temperiertes Wasser auf der günstigen Reaktionstemperatur gehalten. Hierbei konnten nach den beschriebenen Methoden stets erhebliche Ozonmengen in den entweichenden Gasen nachgewiesen und bestimmt werden.

Die elektrolytische Zinkabscheidung aus alkalischer Lösung und ihre Anwendung zu Schnelltrennungen.

Von

Karl Breisch.

Mitteilung aus der Metallurgischen Versuchsanstalt der Berndorfer
Metallwarenfabrik A. Krupp A.-G. Berndorf N. Ö.

Eine der wichtigsten Aufgaben der technischen Metallanalyse ist die rasche Kontrolle der Zusammensetzung von Legierungen, die unter Verwendung rasch durchführbarer, maß- und elektroanalytischer Methoden von grosser Genauigkeit einen sehr hohen Stand der Ausbildung aufweist.

Für fast jedes der in der Metalltechnik häufiger verwendeten Metalle bestehen Bestimmungsmethoden, die obigen Bedingungen entsprechen und grosser allgemeiner Anwendbarkeit fähig sind. Rein gewichtsanalytische Methoden bleiben dabei aus begreiflichen Gründen stark im Hintertreffen. Nicht ganz so verhält es sich jedoch mit der Bestimmung des Zinks, wo der technischen Analyse eine den z. B. bei Kupfer, Eisen, Nickel, Mangan und Blei vorhandenen in oben genannten Punkten gleichwertige Methode abgeht, da die verschiedenen fällungsanalytischen Verfahren in der reinen Metallanalyse wenig in Betracht kommen, insbesondere dann nicht, wenn es sich nur um gelegentlich vorkommende Bestimmungen handelt.

Wenn im folgenden über Untersuchungen betreffend die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung berichtet wird, so hat dies nach den oben dargelegten Leitgedanken seinen Grund in der erst vor relativ nicht langer Zeit festgelegten grossen Einfachheit ihrer Aus-

führung¹⁾ und ihrer Zuverlässigkeit, in welchen Punkten sie unbestreitbar den anderen Methoden der Abscheidung aus ammoniakalischer und saurer Lösung überlegen ist. In der Literatur ist jedoch über ihre Verwendung zu Trennungen wenig und über ihre Undurchführbarkeit in nitrathaltiger Lösung nichts aufzufinden. Besonders letztere Eigenschaft schränkt aber ihre Anwendung auf dem wichtigen Gebiete der zinkhaltigen Kupferlegierungen ganz bedeutend ein, da hier bei dem gewöhnlich beträchtlichen Kupfergehalte nur Salpetersäure als Lösungsmittel in Betracht kommt, was für die Zinkbestimmung ein Vertreiben des Nitrats durch Eindampfen mit Schwefelsäure verlangt.

Wie dieser zeitraubende Weg umgangen werden kann, soll im folgenden gezeigt werden.

Bestimmung des Zinks in nitrathaltiger Lösung.

Wird eine nitrathaltige alkalische Zinklösung elektrolysiert, so tritt Abscheidung an der Kathode erst nach erfolgter elektrolytischer Reduktion des vorhandenen Nitrats zu Ammoniak ein. Handelt es sich um kleine Nitratmengen (z. B. neutrale Versuchslösungen von Zinknitrat), so verzögert dies die Elektrolyse um 10—15 Minuten, hindert aber die dann einsetzende rasche und vollständige Abscheidung nicht mehr. Sind jedoch, wie gewöhnlich einige Gramm Nitrat vorhanden, so ist sowohl die elektrolytische Reduktion in saurer als auch alkalischer Lösung auch bei hoher Stromdichte nicht imstande, diese Mengen in nicht zu langer Zeit zu reduzieren. Dass auch das Kathodenmaterial Einfluss zu haben scheint und man bei Verwendung von Silberkathoden im Gegensatz zu verkupferten Platinkathoden eine Entfernung des Nitrats überhaupt kaum erreicht, bestätigt die bereits bekannte Beobachtung, dass Silberoxyd die Wiederoxydation des Ammoniaks an der Anode fördert; anscheinend genügen also schon geringe Spuren davon.

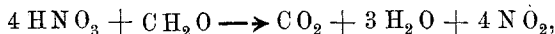
Eine ähnliche Lösung, wie sie A. Thiel²⁾ für die Bestimmung des Nickels im gleichen Fall angegeben hat, war hier, wie sich in zahlreichen Versuchen zeigte, unverwendbar, was auch begreiflich erscheint, da dieses Versagen elektrochemische Gründe zur Ursache haben dürfte,

¹⁾ G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14, 536 (1898); R. Amberg Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2489 (1903); F. Spitzer, Ztschrft. f. Elektrochem. 11, 391 (1905).

²⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. 14, 201 (1908); siehe auch A. Classen, Quantitat. Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl., S. 181.

nämlich die Herabsetzung des Wasserstoff-Abscheidungspotentials durch die depolarisierende Wirkung des Nitrat-Ions unter das des Zinks. Gestützt wird diese noch nicht bewiesene Ansicht durch das Auftreten derselben Erscheinungen bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffperoxyd und Kaliumferricyanid, was ohnedies später noch berührt werden muss.

Eine grosse Anzahl von Versuchen verfolgte dann das Ziel, Nitrat in saurer Lösung durch Reduktionsmittel bei Gegenwart von Harnstoff zu zerstören. Sie waren erfolglos; selbst bei Anwendung stärkster Mittel, z. B. unterphosphoriger Säure, konnte, insbesondere bei verdünnter Lösung, kein verwendbares Resultat erzielt werden. Zu einem brauchbaren Ergebnis führte schliesslich doch ein Reduktionsmittel ohne Anwendung von Harnstoff, der Paraformaldehyd (richtig Polyoxymethylen)¹⁾, der sich in heisser Flüssigkeit unter Depolymerisation rasch löst und mit Salpetersäure nach folgender Gleichung reagiert:



aus welcher ersichtlich ist, dass ein grosser Vorzug dabei der ist, dass keine Reaktionsprodukte in der Lösung zurückbleiben, da das Stickstoffdioxid sehr rasch vom Wasserdampf ausgetrieben wird.

Die Reaktion verläuft um so stürmischer, je höher die Temperatur der Lösung, die Konzentration an gelöstem Formaldehyd, an Salpetersäure und einer zweiten Mineralsäure ist. An die Gegenwart einer zweiten Mineralsäure ist sie insofern gebunden, als sie unter einer bestimmten Konzentration daran nicht zu Ende verläuft, bzw. bei verdünnten Lösungen überhaupt nicht einsetzt. Diese Konzentration ist bei Siedetemperatur durch einen Gehalt der Lösung von 8 Gew. % Chlornasserstoff und ca. 11 % Schwefelsäure gegeben, was übrigens annähernd dieselbe H^+ -Konzentration darstellt. Daraus folgt als praktisches Ergebnis, dass es besonders bei verdünnten Lösungen vorteilhafter ist, Salzsäure zu verwenden, da überdies Kaliumsulfat in der schliesslich alkalischen Lösung schwer löslich ist. Soll jedoch die Zerstörung der Salpetersäure vor einer Kupferelektrolyse nötig sein, wie z. B. bei nickelhaltigen Legierungen, was noch besprochen werden wird, so muss Schwefelsäure zur Verwendung kommen. Es handelt sich dann überdies immer nur um geringe Flüssigkeitsmengen.

¹⁾ Käuflich als Trioxymethylen, ziemlich rein.

Liegt bei der Zerstörung der Salpetersäure wenig Flüssigkeit (20—30 *ccm*) vor, so ergibt sich bei der nachfolgenden Zinkabscheidung stets gute Übereinstimmung mit den auf anderem Weg ermittelten Werten. Es ist hier ein geringer Überschuss an Trioxymethylen nötig und der Formaldehyd auch sehr rasch völlig ausgetrieben. In verdünnter Lösung jedoch gelingt dies auch durch längeres Kochen nicht. Beim Alkalischemachen bildet sich Aldehydharz in dichten, zuerst weissen Flocken, die sich in der stärker alkalischen Flüssigkeit rasch wieder lösen; diese bleibt jedoch schwach bräunlich und nicht ganz klar, und die Elektrolyse liefert Ergebnisse, die bis zu 5 % der angewandten Zinkmenge zu hoch sind.

Es ist also nötig, den Formaldehydüberschuss zu entfernen, was rasch und einfach durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung trotz der inzwischen eingetretenen Verharzung gelingt.

Setzt man zu der eben alkalisch gemachten, noch heissen Flüssigkeit mit der doppelten Wassermenge verdünntes Perhydrol vorsichtig zu, so wird sie rasch völlig klar und farblos; der Perhydrolüberschuss wird durch kurzes Kochen zerstört. Die Elektrolyse liefert dann gute Ergebnisse.

Die folgende Tabelle führt unter verschiedenen Verhältnissen erhaltene Werte vor. Verwendet wurde eine Zinknitratlösung mit verschieden grossen Zusätzen an konzentrierter Salpetersäure. Eine Gehaltsbestimmung durch Abscheidung als Zinksulfid nach Abdampfen mit Schwefelsäure ergab in 10 *ccm* = 0,0531 *g* Zink. Durch Elektrolyse nach derselben Vorbereitung: 10 *ccm* = 0,0533 *g* im Mittel.

Verwendet Zn (NO ₃) ₂ Lösung <i>ccm</i>	Volumen bei d. NO ₃ '- Zerstörung <i>ccm</i>	Gehalt an konz. HNO ₃ <i>ccm</i>	Säurezusatz	Perhydrol- zusatz	Elektrolyse ergibt <i>g</i> Zn
10	25	5	3 <i>ccm</i> konz. H ₂ SO ₄	—	0,0533
10	25	5		—	0,0532
10	100	5	35 <i>ccm</i> } konz. 50 „ } HCl 50 „ „	10 <i>ccm</i> 30 %ig verdünnt auf 30 <i>ccm</i>	0,0535
10	150	10			0,0534
10	150	10			0,0533

Die Durchführung der Methode soll folgendes Beispiel einer Bronzeanalyse veranschaulichen.

Die Einwägen: 0,5042 und 0,5075 g wurden in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst; das Zinn wurde nach Verdünnen und Zusatz von Ammonnitratlösung als Zinndioxyd abgeschieden, dieses abfiltriert und zur Auswage gebracht ¹⁾. Nachdem im Filtrat das Kupfer elektrolytisch bestimmt war, wurde die entkupferte Flüssigkeit, deren Volumen ca. 150 ccm betrug, in einem mit Uhrglas bedeckten, zur Schnellelektrolyse geeigneten Becherglas von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Vor beginnendem Sieden wurden in kurzen Zeitabständen kleine Mengen des Trioxymethylenpulvers zugegeben bis die Reaktion einsetzte. Deren Verlauf war von lebhaftem Kochen begleitet, so dass die Flamme des öfteren weggezogen werden musste. Neue Zugaben wurden beim Nachlassen der Stickstoffdioxydentwicklung so lange gemacht, bis Flüssigkeit und Dampfraum farblos geworden waren. Die Reduktion ist in wenigen Minuten beendet. Nach raschem Abkühlen und Alkalisieren wurde die nun wieder heisse Flüssigkeit sehr vorsichtig bei aufgelegtem Uhrglas mit 10 ccm auf das Dreifache verdünntem Perhydrol versetzt, worauf zur Zerstörung des Überschusses noch kurz gekocht und die Flüssigkeit heiss der Elektrolyse unterworfen wurde.

Die so gewonnenen Ergebnisse seien hier den auf gewöhnliche Art ermittelten gegenübergestellt:

Einwage in g	Zink abgeschieden	% Zn	% Cu Mittel	% Sn Mittel	% Zn als Sulfid	
0,5042	0,0066	1,31	94,87	3,90	1,28	Pb Spur
0,5075	0,0068	1,34	—	—	1,30	Fe weniger als 0,1 %

Allgemeine Bemerkungen.

Zur vorliegenden Arbeit wurden Silberdrahtnetzkatoden verwendet, die sich gut bewährt haben. Sie sind insbesondere, wenn man zur Erkennung der Beendigung der Abscheidung die Elektroden nur teilweise in die Flüssigkeit taucht, um durch Auffüllen ein weiteres Auftreten des deutlich erkennbaren hellgrauen Zinkbelages feststellen zu können, verkupferten Platinkathoden entschieden vorzuziehen; Kupfer wird bei Gegenwart von Luftsauerstoff von der alkalischen Flüssigkeit stark

¹⁾ Die trotz ihrer Fehler in der Technik in solchen Fällen noch immer übliche Art der Abscheidung.

angegriffen. Das Ablösen der Zinkniederschläge erfolgt am besten durch längeres Stehenlassen der Kathode in kalter konzentrierter Salzsäure.

Zu hohe Werte bei der elektrolytischen Zinkbestimmung werden ungemein häufig durch den Eisengehalt des verwendeten Alkalihydroxyds bedingt, weshalb es vorteilhaft ist, davon eine möglichst konzentrierte Lösung in einem verschliessbaren Jenenser Glasgefäss herzustellen und nach eintägigem Stehen nur die klare Flüssigkeit abzugliessen und zu verwenden. Vorsicht ist auch beim Trocknen der Elektroden geboten, die nach Eintauchen in Alkohol nur die unbedingt nötige Zeit bei etwa 80° getrocknet werden dürfen.

Gearbeitet wurde mit einer Stromdichte $ND\ 100 = 3\text{ A.}$ was einer Badspannung von 4–5 V. entspricht. Geschwindigkeit des Rührers ca. 500 Touren. Die Abscheidungsdauer ist dabei für Mengen bis zu 0,25 g längstens 30 Minuten.

Dass unter Verwendung der elektrolytischen Zinkabscheidung aus alkalischer Lösung eine Anzahl wichtiger Trennungen durchgeführt werden kann, soll im weiteren dargelegt werden.

Bestimmung des Zinks neben Nickel.

Diese mit den Hilfsmitteln der klassischen Analyse nur schwierig durchzuführende Bestimmung, die heute gewöhnlich nach Entfernung des Nickels mittels Dimethylglyoxims vorgenommen wird, ist leicht unter Benutzung der von P. Jannasch¹⁾ angegebenen Beobachtung auszuführen, dass beim Eingiessen einer mit Wasserstoffperoxyd versetzten Zink-Nickellösung in warme, ziemlich konzentrierte Kaliumhydroxydlösung das entstehende Nickelhydroxyd zinkfrei ausfällt. Statt nun, wie dies Jannasch getan hat, den Nickelniederschlag abzufiltrieren und im Filtrat das Zink zu bestimmen, kann in der alkalischen Flüssigkeit das Zink elektrolytisch abgeschieden werden, ohne den Niederschlag vorher zu entfernen. Der Gehalt des abgeschiedenen Zinks an Nickel ist äusserst gering, so lange dieses nicht stark überwiegt. Sind die beiden Metalle in gleicher Menge vorhanden, so ist nach Ablösen des niedergeschlagenen Zinks von der Kathode in dieser Lösung Nickel mit Dimethylglyoxim gerade noch nachweisbar. Dies genügt aber auch, da es kaum praktisch verwendete Legierungen gibt, die mehr Nickel als Zink enthalten. Die Abscheidungsdauer des Zinks ist

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **12**, 137 (1896).

jedoch verlängert, so dass bei Mengen bis zu 0,1 g ungefähr 45 Minuten unter den oben angegebenen Verhältnissen nötig sind. Eine gewöhnlich sehr geringe Menge Zink ist allerdings auch dann noch nicht abgeschieden. Vorteilhaft ist, dass die engen Grenzen, die Jannasch bezüglich des Volumens der Nickel-Zinklösung angibt, nämlich höchstens 10 *ccm*, bei der elektrolytischen Trennung keine Geltung haben; bei Mengen bis zu 100 *ccm* wurden gleich günstige Ergebnisse erhalten.

Durchführung: Die weniger als 100 *ccm* betragende, nicht stark salzsaure Zink-Nickellösung wird mit 5 *ccm* Perhydrol versetzt und in eine auf ca. 80° erwärmte 50 %ige Lösung von 20—25 g Kaliumhydroxyd, die sich in einem 500 *ccm* fassenden, zur Elektrolyse geeigneten Becherglas befindet, langsam eingegossen, wobei wegen Schäumens möglichst mit einem Uhrglas bedeckt gehalten wird; nach raschem Nachspülen und kräftigem Umschwenken erhitzt man kurze Zeit, bis die Sauerstoffentwicklung fast aufgehört hat, und unterzieht die heisse Flüssigkeit der Elektrolyse; nach ca. 45 Minuten prüft man durch Auffüllen auf vollständige Abscheidung.

Das in der entzinkten Flüssigkeit zurückgebliebene Nickelhydroxyd kann nach Abfiltrieren (hier entfällt das Waschen) und Lösen in verdünnter Säure sofort titriert oder elektrolytisch bestimmt werden.

Einige Versuchsergebnisse bringt folgende Tabelle.

Verwendet wurden je 10 *ccm* Zinkchloridlösung = 0,0523 g Zink und verschiedene Mengen einer Nickelsulfatlösung, von der 10 *ccm* 0,0540 g Nickel enthielten.

Zugesetzt		Volumen der Ni-Zn-Lösung	Abgeschiedenes Zn
<i>g</i> Zn	<i>g</i> Ni	<i>ccm</i>	in <i>g</i>
0,0523	0,0270	40	0,0521
0,0523	0,0270	40	0,0520
0,0523	0,0540	50	0,0520
0,0523	0,0540	100	0,0518
0,0523	0,0540	100	0,0519

Gewöhnlich ist vor der Zink-Nickeltrennung eine elektrolytische Kupferabscheidung durchzuführen, die, da fast immer geringe Mengen Blei gegenwärtig sind, nur in salpetersaurer Lösung vorgenommen werden kann, so dass die nachfolgende Nitratzerstörung in grösserer

Flüssigkeitsmenge mit entsprechendem Salzsäurezusatz durchgeführt werden muss. Es ist dann nötig, bis auf weniger als 100 *ccm* einzunengen und auch die Säure grösstenteils abzustumpfen, bevor an die Zinkbestimmung geschritten werden kann. Eine Umgehung dieser Verzögerung ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Bestimmung des Zinks neben Aluminium.

Über die Bestimmung des Zinks neben Aluminium findet man in der Literatur ausser Angaben über rein gewichtsanalytische Methoden von elektroanalytischen nur die Abscheidung des Zinks in oxalsaurer und pyrophosphathaltiger Lösung¹⁾ genannt. Es war naheliegend, dass sie auch durch Elektrolyse in alkalischer Lösung ausführbar sein müsse. Die darüber angestellten Versuche bestätigen dies vollauf. Die Menge des vorhandenen Aluminiums ist dabei nicht von Einfluss, selbst eine im Vergleich zur Zinkmenge 20 mal grössere Aluminiummenge bedingt nur eine unwesentliche Erhöhung des Gewichtes des abgeschiedenen Zinks. Die Durchführung ist genau so vorzunehmen, als ob eine reine Zinklösung vorliegen würde, nur ist entsprechend dem Aluminiumgehalt ein grösserer Alkalihydroxyüberschuss zu geben.

In vielen Aluminiumlegierungen ist sehr häufig das Zink einer der Legierungsbestandteile. Da das Aluminium gewöhnlich stark überwiegt, werden zur Ausführung rascher Kontrollanalysen vorteilhafter die anderen Legierungskomponenten bestimmt. Ist auch Kupfer zugegen, so löst man die Legierung in verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1,05) und fällt mit Schwefelwasserstoff. Im Filtrat vom Kupfersulfid zerstört man den gelösten Schwefelwasserstoff durch einen geringen Zusatz von Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen und nimmt nach Alkalischemachen die Zinkabscheidung vor. Der Einfluss geringer Mengen von Mangan, welches im alkalischen Elektrolyten zu Flocken von Superoxydhydrat oxydiert und in hohem Maasse vom Zinkniederschlag eingeschlossen wird, wobei es bedeutende Mehrauswagen und Schwärzung bedingt, kann durch Zugabe je einiger *ccm* Phosphatlösung vor und Natriumsulfitlösung nach dem Alkalischemachen ausgeschaltet werden.

Da jedes technische Aluminiummetall einen Eisengehalt von einigen Zehntelprozenten aufweist, fallen die so durchgeführten Zinkbestimmungen

¹⁾ A. Brand, Diese Ztschrft. 28, 605 (1889).

immer etwas zu hoch aus, weil ein beträchtlicher Teil des in der Flüssigkeit vorhandenen Ferrihydroxyds mit dem Zink an der Kathode abgeschieden wird. Die Abstellung dieses Fehlers behandelt der nächste Abschnitt.

Bestimmung des Zinks neben Eisen und neben Eisen und Aluminium.

Zur Durchführung der Zinkbestimmung neben Eisen wurde von G. Vortmann¹⁾ ein Verfahren mitgeteilt, welches auf der elektrolytischen Zinkabscheidung in cyankalischer Lösung beruht. Nach Reduktion des Eisens mit Natriumsulfit wird Cyankaliumlösung zugegeben, bis sich der entstandene Cyanidniederschlag eben gelöst hat. Dadurch wird das Eisen in das hochkomplexe Kaliumferrocyanid übergeführt, welches die folgende Zinkelektrolyse nicht stört.

In dieser Form ist das Verfahren für den obengenannten Zweck nicht verwendbar, da Cyankalium aus Aluminiumlösungen Aluminiumhydroxyd abscheidet, ohne dass ein Überschuss es rasch wieder löst. Dabei wird auch viel Blausäure frei. Eine Abänderung musste darauf hinzielen, das Eisen wohl in Kaliumferrocyanid überzuführen, im übrigen aber eine rein alkalische Lösung herzustellen.

Macht man nach Reduktion des Eisens mit Natriumsulfit die saure Zink-Eisenlösung durch rasches Zugiessen einer ziemlich konzentrierten Kaliumhydroxydlösung alkalisch, so bleibt nur das grauweiße Ferrohydroxyd zurück, das durch tropfenweisen Zusatz einer Cyankaliumlösung (10 *ccm* = 2 g K C N) aus einem Tropfrohr oder Pipette unter kräftigem Umschwenken gelöst wird.

War die Reduktion vollständig²⁾, so ist damit alles Eisen in Kaliumferrocyanid übergeführt.

Scheidet man aus der so vorbereiteten Flüssigkeit das Zink elektrolytisch ab, so tritt nach kurzer Zeit infolge anodischer Oxydation zu Kaliumferriecyanid Gelbfärbung der Flüssigkeit auf, die rasch an Stärke zunimmt. Der anfänglich hellgrau gefärbte Zinküberzug wird dunkel und die Beendigung der Elektrolyse bedeutend hinausgeschoben.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 14, 549 (1893).

²⁾ Richtig durchgeführt wird sie durch Zugiessen einer Lösung von 5 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu der auf etwa 80° erwärmten Flüssigkeit, die man dann bis zum beginnenden Sieden weitererhitzt.

Bei Verwendung von 10 *ccm* Chlorzinklösung = 0,0523 *g* Zink neben der gleichen Eisenmenge wurden so in 30 Minuten, z. B. 0,0305 *g* kathodische Abscheidung erhalten, die jedoch 54 % Eisen enthielt, so dass von der vorhandenen Zinkmenge nur 27 % niedergeschlagen waren.

Nach dem zu Anfang Erläuterten ist es ersichtlich, dass es sich auch hier um eine durch ein Oxydationsmittel — das Kaliumferricyanid — bedingte Herabsetzung des Wasserstoffabscheidungspotentials unter das des Zinks handelt. Dass Zink überhaupt zur Abscheidung gelangt, ist durch die allmähliche Entstehung des Ferricyanids erklärt, das, wie aus dem Eisengehalt des Niederschlages ersichtlich ist, an der Kathode teilweise zerstört wird.

Das Unschädlichmachen dieser Ferricyanidbildung gelingt durch Zusatz eines Reduktionsmittel, als welches sich Natriumsulfit am besten bewährte. Es genügt ein zweimaliger Zusatz von je 10 *g* $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, um während der ganzen Dauer der Elektrolyse das gebildete Ferricyanid zu reduzieren und gut stimmende Werte zu erhalten. Der erste Zusatz erfolgt beim Beginne der Elektrolyse, der zweite ist bei ND 100 = 3 A ungefähr nach 25—30 Minuten nötig. Eine starke Volumenvermehrung erfolgt durch diese Zusätze nicht, da Natriumsulfit in heissem Wasser sehr löslich ist (10 *g* lösen sich leicht in 20 *ccm*). Durch die Gegenwart, wenn auch sehr geringer Mengen freien Cyankaliums wird die Zinkabscheidung etwas verzögert, so dass bis zu 0,2 *g* unter den früher angegebenen Bedingungen 45—50 Minuten zur völligen Ausfällung brauchen, weshalb jeder unnötige Überschuss zu vermeiden ist.

In dieser Form ausgeführt ist auch bei Gegenwart selbst grosser Aluminiummengen nichts an dem oben geschilderten Vorgang zu ändern und nur ein entsprechend grösserer Alkaliüberschuss zuzusetzen. Während der ganzen Operationen entsteht keine freie Blausäure.

Einige Resultate von Zinkbestimmungen neben Eisen und auch neben Eisen und Aluminium seien hier angeführt:

Verwendet wurde eine Chlorzinklösung	10 <i>ccm</i>	= 0,0523 <i>g</i> Zn
eine Ferrichloridlösung	20 »	= 0,0510 » Fe
eine Aluminiumchloridlösung	10 »	= 0,2112 » Al
eine Kaliumcyanidlösung	10 »	= 2 <i>g</i> KCN.

Natriumsulfitlösung wurde von Fall zu Fall durch Lösen der auf der Handwage abgewogenen Menge in der doppelten Menge heissen Wassers hergestellt.

Zn Menge	Fe Menge	Al Menge	Verhältnis Zn:Fe:Al	Elektrolyse ergibt Zn
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>		<i>g</i>
0,0523	0,0510	—	1:1	0,0521
0,0523	0,0510	—	1:1	0,0523
0,0523	0,1530	—	1:3	0,0520
0,0523	0,1530	0,2112	1:3:4	0,0522
0,0523	0,1530	1,0560	1:3:20	0,0525
0,0523	0,1530	1,0560	1:3:20	0,0524

Wie ersichtlich, gestatten die dargelegten Methoden einige bisher mit nicht unerheblichem Zeitaufwand verbundene Bestimmungen einfach und rasch durchzuführen, so dass eine zukünftige weitere Bearbeitung dieses Gebietes von Wert sein dürfte.

Berndorf, im Januar 1924.

Die quantitative Bestimmung der unterphosphorigen und phosphorigen Säure mit Jodsäure.

Von

A. Brukl und M. Behr.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der technischen Hochschule in Wien.

Die quantitativen Bestimmungen der unterphosphorigen und phosphorigen Säure beruhen durchweg auf der Oxydation dieser beiden Säuren zu Phosphorsäure. Es lag daher nahe, unsere in der Maßanalyse gebräuchlichen Oxydationsmittel für diese Bestimmung heranzuziehen. Die erste jodometrische Methode wurde von E. Rupp und A. Finck¹⁾ angegeben und später von Boyer und Bauzil²⁾ unter Ausschaltung prinzipieller Fehler verbessert. Sie beruht darauf, dass in stark saurer Lösung unterphosphorige Säure durch eine Jodlösung zu phosphoriger Säure, diese wieder in bicarbonat-alkalischer Lösung zu Phosphorsäure oxydiert wird. J. M. Kolthoff³⁾, der in neuerer Zeit die maßanalytischen Bestimmungen der Hypophosphite untersuchte, fand für diese Methode praktisch befriedigende Resultate und gab eine neue bromometrische

¹⁾ Arch. der Pharm. **240**, 663 (1902); vergl diese Ztschrft. **54**, 311 (1915); **62**, 335 (1923).

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 321 (1918).

³⁾ Pharm. Weekbl. **53**, 909 (1916).