

Die Art. 29 und 30 des Gesetzentwurfs entscheiden sie trotzdem — zugunsten der Schweizer — dahin, daß ein gutgläubiger Vorbenutzer von dem Prioritätsrecht nicht betroffen werde.

Die bundesrätliche Begründung hierzu ignoriert die sehr reichhaltige Diskussion über die Auslegung des Art. 4, indem sie nur einen einzigen der zahlreichen Punkte erwähnt, welche geltend gemacht worden sind, als ob er allein bestände und entscheidend wäre.

12. Endlich enthält der Gesetzentwurf auch Schlußbestimmungen, welche auch Übergangsbestimmungen in sich schließen. Nach Art. 44 ersetzt das neue Gesetz das am 23./3. 1893 revidierte Bundesgesetz vom 29./6. 1888. Was aber aus den unter jenem Gesetz erworbenen Patenten wird, darüber findet sich in dem neuen Gesetzentwurf nichts.

Nur ein Punkt wird durch den Art. 42 geregelt. Für alle erteilten Patente und schwebenden Patentgesuche fällt das Modellerfordernis weg, und die Prioritätsfristen werden durch das Inkrafttreten des neuen Gesetzes nicht gestört.

Die unter dem alten Gesetz erteilten Patente passen aber durchaus nicht unter die Bestimmungen des neuen Gesetzes über die Wirkung und Gültigkeit solcher Patente.

Es ist insbesondere unmöglich, die alten Patente den neuen Nichtigkeitsgründen nach Art. 11 zu unterwerfen und die Patentansprüche nach Art. 3 auszulegen. Man würde daher meinen können, daß das neue Gesetz das frühere Gesetz nicht vollständig ersetzt, sondern nur hinsichtlich der Neuansmeldungen. Die schwebenden Gesuche scheinen nach dem alten Gesetz weiter behandelt werden zu müssen, da sonst die Bestimmung des Art. 42 über den Modellnachweis keinen Sinn hätte.

Bisher war es in solchen Fällen allgemein üblich, dem Anmelder zu gestatten, seine Anmeldung auch nach dem neuen Gesetz weiter zu verfolgen, manchmal, wie in Österreich z. B., hat man sogar die Umwandlung erteilter alter Patente in solche nach dem neuen Gesetz zugelassen.

## Elektroanalyse der Metalle.

Von Dr.-Ing. ARTHUR FISCHER.

(Eingeg. d. 10./12. 1906.)

Mit einer gewissen Spannung erwartete man nach Lektüre des Aufsatzes von Herrn Professor Förster „Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse“ in dieser Zeitschrift **19**, 1842 (1906) die Fortsetzung desselben, die in Heft 45 vorliegt, fühlte sich jedoch bei deren Durchsicht etwas enttäuscht, da sie nur wenige elektroanalytische Vorschriften unter ausschließlicher Verwendung sulfatischer Lösungen enthält.

Der leitende Gedanke der Ausführungen des Herrn Prof. Förster ist der: Man verwende in der Elektroanalyse nur die schwefelsauren Metallsalzlösungen und die Winklersche Netz-

elektrode. Man vermeide tunlichst die Lösungen komplexer Salze<sup>1)</sup>.

Nun ist tatsächlich die Anwendung schwefelsaurer Metallsalzlösungen in der Elektroanalyse schon sehr alt, worüber ein Blick in Classens Elektroanalyse oder andere analoge Handbücher belehrt.

Die Reduktion von Nickel und Kobalt aus ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung nach Fresenius und Bergmann<sup>2)</sup> ist eine erprobte Methode, aus dem Jahre 1880 stammend. Zink wird schon von Paweck<sup>3)</sup> im Jahre 1898 aus schwefelsaurer Lösung unter Benutzung einer Messingdrahtnetzelektrode gefällt. Über die Fällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung finden sich eine Reihe von Angaben in Classens Buch, 4. Aufl., S. 171—173. Die Möglichkeit der Fällung des Kadmiums mit und ohne Gegenwart von Zink aus schwefelsaurer Lösung ist bereits auf S. 222 desselben Buches dargetan, wobei allerdings der Elektrolyt zur Abscheidung der letzten Mengen dieses Metalls in einen essigsauren übergeführt wird. Die analytische Ausnutzung der hohen Überspannung des Wasserstoffs an Kadmium für dieses hat Denso (Förster)<sup>5)</sup> zuerst gezeigt<sup>6)</sup>.

Wenn Herr Förster für die schwefelsauren Elektrolyte wiederholt eintritt, so geschieht dies in der irrtümlichen Annahme, daß man diese für die genannten Metalle lediglich mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Niederschläge in dem einen oder anderen Falle verlassen habe. In Wirklichkeit geschieht dies nicht deshalb, sondern nur, um mit der Bestimmung des einen Metalls gleichzeitig eine Trennung von anderen Metallen ermöglichen zu können.

Die quantitative Reduktion des Zinks aus schwefelsaurer Lösung ist Herrn Förster nicht geglückt, während dieselbe nach Versuchen von mir und Steinschneider, im Winter 1905 ausgeführt, in einer Nickelschale bei Zusatz von 6—8 g Kaliumsulfat auf 120 ccm gelingt<sup>6)</sup>.

Wenn nun die Fällung des Kadmiums aus relativ stark schwefelsaurer Lösung, dank der günstigen Beeinflussung durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs an diesem Metall so glatt gelingt, braucht nun daraus nicht notwendig zu folgen, daß man nun prinzipiell alle Metallfällungen aus dieser Lösung vornehmen müsse bzw. ausführen könne.

Dies verlangt jedoch Herr Förster, ohne jedoch darauf hinzuweisen, daß diese Forderung mit den chemischen Eigentümlichkeiten vieler für

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. Internat. Kongr. f. angew. Chem. 1903, Z. f. Elektrochem. **9**, 760 (1903).

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Chem. **19**, 314 (1880).

<sup>3)</sup> Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **46**, 570 (1898).

<sup>4)</sup> Denso, Z. f. Elektrochem. **9**, 463 (1903.)

<sup>5)</sup> Auf die Bedeutung der Überspannung des Wasserstoffs an Zinn für die Elektroanalyse desselben wurde ich schon früher aufmerksam, indem ich schon 1902 daselbst Zinnkathoden verwandte. S. Z. f. anorg. Chem. **42**, 366 (1904).

<sup>6)</sup> Zu demselben Ergebnis sind inzwischen auch Price u. Judge, Chem. News **94**, 18 (1906) gekommen. Sie verwenden eine mit 400—600 Tonnenminuten rotierende Netzelektrode aus Platin. Als Zusatz zum Elektrolyten nehmen sie 2—3 g Natriumsulfat.

die Elektroanalyse wichtigen Metalle unvereinbar ist. Hierzu gehören Quecksilber<sup>7)</sup>, Blei und Wismut, Zinn und Antimon, Silber und Gold, Eisen und Mangan.

Diese Metalle sind bei einer Besprechung der Elektroanalyse mit gleichem Rechte zu berücksichtigen, wie die von Herrn Förster im fortlaufenden Text eingehend besprochenen Metalle Nickel (Kobalt), Kadmium, Zink und Kupfer.

Wenn also die schwefelsauren Lösungen nicht allgemein angewandt werden, so liegt das einfach daran, daß man in der Praxis damit nicht in allen Fällen auskommt.

Gehen wir nun auf die von Herrn Förster besprochenen Fällungen selbst näher ein. Er verurteilt die salpetersaure Lösung für die Fällung des Kupfers, da dieselbe unübersichtliche Verhältnisse ergebe. Daß theoretische Einfachheit und praktische Brauchbarkeit nicht immer korrespondieren können, ist selbstverständlich, was übrigens Herr Förster für Antimon und Zinn selbst zugibt.

Ein gegebener Elektrolyt ist doch bei Einhaltung bestimmter Bedingungen für den Verlauf des Versuches genau definiert. Wo die zeitlichen Veränderungen nicht bekannt sind, hat eben die Forschung einzusetzen. Weshalb soll man z. B. bei Kupfer, aus Besorgnis, die Erscheinungen möchten für den Anfänger (welcher doch nicht in Frage kommt) zu kompliziert sein, auf den Vorteil verzichten, in salpetersaurer Lösung Kupfer und Blei in allen Verhältnissen trennen zu können. Aus schwefelsaurer Lösung ist eine solche nur möglich bei Gegenwart von weniger als 3—4 mg Blei<sup>8)</sup>, eine Menge, die wegen ihrer Kleinheit nicht als Auswege für eine genaue Bleibestimmung im Messing dienen kann.

Die Trennung von Kupfer und Eisen läßt sich ebenfalls nur unvollkommen in schwefelsaurer Lösung vornehmen, sobald größere Mengen des zweiten Metalls vorliegen. Diese Trennung gelingt nach den Versuchen des Herrn Strom im hiesigen Laboratorium in 20 Minuten aus salpetersaurer Lösung unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten<sup>9)</sup>. Die Trennung des Kupfers von Zink und Kadmium, besonders aber von Nickel, gelingt nach Herrn Förster in schwefelsaurer Lösung nur durch Einhalten der einer schnellen Abscheidung entgegenstehenden Spannung von nur 2 Volt, während Salpetersäure oder Nitrate eben infolge der scheinbaren Vermehrung der H-Ionen (Depolarisation) höhere Stromstärken, ja bei Bewegen bis 4 Amp./100 qcm, und damit eine Trennung von etwa 0,3 g Kupfer in 20 Minuten zulassen.

Gerade die Anwendung von keinem weiteren Meßinstrument, als nur einem nicht „allzu stark entladenen Akkumulator“ hebt Herr Förster als einen besonderen Vorteil seiner Verfahren her-

vor. Abgesehen von der Unzuverlässigkeit von Akkumulatoren in Händen von Anfängern und der doch notwendigen Kontrolle des Akkumulators selbst durch ein Meßinstrument, erinnert ein Arbeiten ohne Meßkontrolle doch allzusehr an die ersten Anfänge der Elektroanalyse, wo man sich über die angewandte Ampère- und Voltzahl überhaupt nicht aussprach. Außerdem erlaubt die von Herrn Förster empfohlene Arbeitsweise nicht die Übertragbarkeit der so ausgeführten Bestimmungen auf andere Elektroden- und Volumenverhältnisse.

Salpetersäure findet weiterhin die beste Verwendung bei der Fällung des Silbers<sup>10)</sup>, Quecksilbers, Wismuts<sup>11)</sup> und vor allem des Bleies<sup>12)</sup>.

Daß übrigens die sulfatischen Lösungen erst durch die Benutzung der Netzelektrode anwendbar geworden seien, trifft nicht zu, da die Fällungen aus solchen Elektrolyten mit Anwendung der Platinschale ebenso gut verlaufen und auch älteren Datums sind, als die Netzelektrode. Nach Versuchen des Herrn Fußgänger im hiesigen Laboratorium gelingt z. B. die Kupferfällung aus Schwefelsäure in der Platinschale noch genau und sicher bei 2,3 Volt bei ruhendem Elektrolyten.

Nach alledem besteht kein Grund, in der Elektroanalyse von der Salpetersäure einerseits und der Schalenkathode andererseits unbedingt abzugehen.

Doch nun zu den von Herrn Förster scharf verurteilten komplexen Salzen! Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon und Zinn, Silber und Gold lassen sich in exakter Weise nur aus komplexen Salzen niederschlagen. Auch für Wismut und Zink ist deren Anwendung bei größeren Mengen nicht zu umgehen<sup>13)</sup>.

Da Herr Förster glaubt, es lägen für Antimon und Zinn keine Versuche vor, mit anderen als Schwefelalkalilösungen auszukommen, so sei darauf hingewiesen, daß man hier ursprünglich gerade mit primären Salzen Versuche angestellt hat<sup>14)</sup> (z. B. Salzsäure), und daß gerade deren Unbrauchbarkeit Classen zur Anwendung der komplexen Sulfosalze bestimmt hat. So ist dessen Methode zur Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn bis heute noch nicht durch eine andere zu ersetzen gewesen. Noch vor etwa einem Jahre habe ich durch Herrn Steinschneider versuchen lassen, Antimonfluorid aus schwefelsaurer Lösung zu elektrolysieren, doch weisen so-

<sup>10)</sup> F. W. Küster und H. v. Steinwehr, Z. f. Elektrochem. **4**, 451 (1897).

<sup>11)</sup> Wimmenauer, Z. f. anorg. Chem. **27**, 1 (1901). Brunck, Berl. Berichte **2**, (35) (1871).

<sup>12)</sup> Classens Elektroanalyse S. 178.

<sup>13)</sup> So ist es mir nur aus Komplexsalzlösung, nämlich Kalihydrat einerseits und Kaliumoxalat andererseits gelungen, 1,5 g metallisches Wismut in feinkörnigem Zustande von rötlichweißem Glanz auf einer Schalenfläche von 100 qcm abzuschneiden, aus Elektrolyten, die mir zur Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles dienen werden.

<sup>14)</sup> Siehe Classen, Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 190. Literaturangaben.

<sup>7)</sup> Für Quecksilber gibt Herr Förster die praktische Unbrauchbarkeit der schwefelsauren Lösung selbst zu.

<sup>8)</sup> Die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure ist kleiner als 4 mg/100 ccm.

<sup>9)</sup> Ein sehr geringer Zusatz von Hydrazinsulfat kurz vor Unterbrechung der Elektrolyse verhindert die störende Depolarisation durch das Ferriion, da dieses dadurch reduziert wird.

wohl die äußerst langsame Abscheidung der letzten Reste sowie die zugehörigen Potentialmessungen hier gerade auf eine Komplexbildung in schwefelsaurer Lösung<sup>15)</sup> hin, indem nach 24 Stunden immer noch etwa  $\frac{1}{12}$  der angewandten Metallmenge (0,2 g) bei 0,10 Amp., 2,2–2,4 Volt und 60–70° in Lösung waren, während bei gesteigerten Stromgrößen sofort Schwammbildung eintrat. Auch intensives Rühren führte nicht zum Ziel.

Daß die Komplexbildner während der Elektrolyse anodisch verändert werden, kann ich ebenso wenig als Nachteil ansehen, wie die kathodische Zersetzung der Salpetersäure. Allerdings ist es erwünscht, daß der Komplexbildner ebenso glatt zerfällt, wie beispielsweise die von Classen in die Elektroanalyse eingeführte Oxalsäure. Die an der Kathode eventuell eintretenden Reduktionen sind natürlich nicht zu vermeiden und müssen so geleitet werden, daß sie keinen schädlichen Einfluß auf die Elektroanalyse selbst ausüben.

Die von Herrn Förster gegebene Erklärung der Kohlenstoffaufnahme der Metalle aus oxalsaurer Lösung, wie sie für eine Reihe von Metallen<sup>16)</sup> unter gewissen, nicht der Elektroanalyse entsprechenden Bedingungen gewiß ist, erscheint nicht einwandfrei. Nach Herrn Förster soll die in alkalischer Lösung entstehende Glyoxylsäure als Aldehyd verharzen und das entstehende Kondensationsprodukt als wahrscheinliches Kolloid durch Elektrosmose zum Metall gelangen. Dieser durch nichts bewiesenen Erklärung ist entgegenzuhalten, daß nicht alle Metalle in oxalsaurer Lösung Kohlenstoff aufnehmen. Zinn ist z. B. eine Ausnahme<sup>17)</sup>. Außerdem steht dieser Erklärung entgegen, daß nach den Versuchen von Verwer<sup>18)</sup> aus dem hiesigen Laboratorium der Kohlenstoff nicht aus dem Oxalsäure-, sondern aus dem Kohlenstoffsäurerest stammt. Seit Anfang dieses Jahres verfolge ich den Chemismus der Kohlenstoffaufnahme näher und hoffe, darauf später zurückzukommen.

Unzutreffend ist vor allem die Angabe des Herrn Förster, daß die Kupferfällung aus Cyankaliumlösung erst in dem Maße zu Ende gehe, als das Cyankalium an der Anode „verbrannt“ werde und dadurch 16–20 Stunden dauere. Wenn man hier, ebenso wie dies Herr Förster für die Kupferfällung aus schwefelsaurer Lösung vorschreibt, die günstigsten Bedingungen wählt, so dauert die Reduktion aus dem Cyankaliumkomplex nicht mehr als 2 Stunden, wie die auf meine Veranlassung durch Steinschneider und

Hensen ausgeführten zahlreichen Versuche festgestellt haben. Die Bedingungen sind folgende<sup>19)</sup>:

| Cu<br>angew. | Cu<br>gef. | Elektrolyt                               | Amp. | Volt        | Temp.     | Dauer             |
|--------------|------------|--|------|-------------|-----------|-------------------|
| 0,2940       | 0,2938     | 2,5 g KCN<br>+ 1 g<br>KOH auf<br>100 ccm | 1,1  | 3,5–<br>4,7 | 60–<br>70 | 2 Std.<br>20 Min. |

Wenn man indes den Elektrolyten so auswählt, wie er sich bei der Trennung von Kupfer und Silber<sup>20)</sup> ergibt, so kann man obiges Resultat nicht erlangen. Man darf eben die Komplexbildner nicht prinzipiell auch als Leitfähigkeitsmittel ansehen, sondern muß zur Leitfähigkeit erforderlichenfalls dem Verlauf nützliche Elektrolyte zusetzen, wenn nicht eine Trennung zwingt, davon abzugehen. Die Abnahme der Platinanode unter den oben gegebenen Bedingungen beträgt höchstens 0,3 mg pro Versuch, die außerdem nicht zur Kathode gelangen<sup>21)</sup>. Wie exakt schließlich die Eisenfällung aus oxalsaurer Lösung bei richtiger Arbeitsweise ist, zeigen unzählige hier angestellte Versuche. Äußerst wertvoll ist in praktischer Hinsicht diese Methode nicht allein für die Trennung des Eisens von anderen Metallen, sondern auch für die Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen, die hier täglich mit Hilfe einer zylindrischen massiven Platinkathode vorgenommen wird<sup>22)</sup>.

Soweit die Verwendung komplexer Salze zu Einzelbestimmungen! Wie steht es nun mit ihrer Benutzung zu Trennungen?

Hier liegt ihr Hauptwert, wenn man sich nicht ausschließlich auf die Trennung von Metallen beschränken will, die durch den Wasserstoff in der Spannungsreihe<sup>23)</sup> von einander getrennt sind.

Ich erinnere nur an die folgenden, in der Metall- und Stahlanalyse häufig vorkommenden Trennungen, die sich durch Anwendung komplexer Salze elektrolytisch durchführen lassen:

Silber von Kupfer, Antimon, Arsen und Zink.  
Quecksilber von Kupfer, Antimon, Kadmium und Zink.

Kupfer von Arsen und Mangan.

Nickel (Kobalt) von Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Uran.

Eisen von Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Uran.

<sup>19)</sup> Dieselben habe ich mit Herrn Steinschneider vor einem Jahre festgestellt.

<sup>20)</sup> Brunck, Berl. Berichte **34**, 1604 (1901), schreibt hierfür vor: 3–4 g KCN + 0,5 g KOH/100 bei 0,04–0,24 Ag auf 0,34–0,08 Cu und 0,3 bis 0,4 Amp. bei 2,2–4,9 Volt.

<sup>21)</sup> Vgl. A. Fischer, Z. f. anorg. Chem. **42**, 382 (1904).

<sup>22)</sup> Auch Treadwell empfiehlt diese Titerstellung in seinem Buche. Siehe ferner Classen, Z. f. anal. Chem. **42**, 516 (1903). Ich bin im Begriffe, darüber spezielles zu berichten mit Rücksicht auf die Abhandlung von H. Kinder, Chem.-Ztg. **30**, 631 (1906).

<sup>23)</sup> Le Blanc, Lehrb., 3. Aufl. S. 215 (1903).

<sup>15)</sup> Ähnlich dürften die Verhältnisse für Wismut und Zinn liegen.

<sup>16)</sup> Verwer, Chem.-Ztg. **25**, 792 (1901).

<sup>17)</sup> Siehe Atomgewichtsbestimmung des Zinnes aus oxalsaurer Lösung von Classen, Berl. Berichte **21**, 2900. Auch aus dem Treadwellschen Laboratorium liegen über die Zinnelektrolyse aus oxalsaurer Lösung die besten Erfahrungen vor. Siehe Hensz, Z. f. anorg. Chem. **37**, 2 (1903) und Treadwells Lehrbuch d. analyt. Chem. (1905) II S. 158 und 171.

<sup>18)</sup> l. c.

Als Komplexbildner kommen in Betracht Alkali- und Ammoniumhydroxyd, Oxalsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, die Sulfide der Alkalien und des Ammoniums, sowie Cyankalium. Bedenklich ist die Anwendung von Citraten, Tartraten und auch Phosphaten, was von hier aus stets betont wurde<sup>24)</sup>.

Durch geeignete Wahl eines dieser Komplexbildner ist man in der Lage, jedem der zu trennenden Metalle, einschließlich des stets vorhandenen H-Ions, einen gewünschten Grad von Komplexität zu erteilen und so eine Dosierung der Ionenkonzentration zu erreichen, wie sie durch Wahl einer Säurekonzentration nie hergestellt werden kann. Die Zahl möglicher Stufen ist dabei außerordentlich groß. Man ist befähigt, je nach Bedarf ein Metall, das in primärer Lösung an zweiter Stelle ausfällt, zuerst zu reduzieren<sup>25)</sup>. Es trifft dies z. B. zu bei der Trennung von Eisen und Zink<sup>26)</sup> aus Cyankaliumlösung, desgleichen von Antimon und Zinn aus Schwefelnatriumlösung<sup>27)</sup>.

Für die beiden letzten Metalle führen primäre Lösungen nicht zum Ziele, wie aus Messungen, die Herr P. Maffia im Jahre 1901 in dem hiesigen Laboratorium angestellt hat, hervorgeht.

Hiernach unterscheiden sich die Zersetzungsspannungen für Sb<sup>+++</sup> und Sn<sup>++</sup> in den Halogensalzlösungen von etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Ionenkonzentration um ungefähr 0,30 Volt, derart, daß sich Sn<sup>++</sup> zuerst abscheidet. Für verdünnte Stannochloridlösungen beträgt der Unterschied jedoch nur 0,03 Volt. Ist nun Zinn als Stannion zugegen, was gegen Schluß der Analyse immer eintreten wird, so fällt Antimon zuerst aus, da seine Zersetzungsspannung um 0,06 Volt niedriger ist, als die des Stanniions. Man wird also am Schlusse eine Legierung von Antimon und Zinn erhalten.

Dies Beispiel zeigt, daß bei sauren Lösungen binärer Metallsalze ebenfalls Schwierigkeiten eintreten, zumal, wenn das auszufällende Metall wechselnde Wertigkeit besitzt. Man muß bei den komplexen Salzen den Nachteil, daß die Zersetzungsspannung des Metallions im Verlaufe der Elektrolyse stärker ansteigt als im primären, in den Kauf nehmen und eben dafür sorgen, daß die Abscheidungsspannung der ersten Metallmengen des zweiten Metalls noch um etwa 0,1 Volt höher liegt, als die letzten Mengen des ersten.

Die Trennung ist um so leichter möglich, wenn sich noch die Wasserstoffabscheidung nach Art eines Sicherheitsventils dazwischen schiebt<sup>28)</sup>. Es trifft dies zu für die Trennung von Antimon und Zinn. Eine derartige Sicherung sollte immer angestrebt werden, da eine Trennung ausschließlich auf Grund der Variation der Spannung nur sehr mühsam durchzuführen ist. Eine Poten-

tialmessung der Metallelektroden bei großer und der restierenden Metallmenge<sup>29)</sup> gibt immer an, ob ein zu verwendender Komplexbildner für eine gewisse Eigenkonzentration geeignet ist, und sollte stets vorgenommen werden, bevor man sich zur Anwendung eines neuen Komplexbildners entschließt<sup>30)</sup>, soweit die vorhandene, noch sehr unvollständige Literatur nicht ausreicht.

Was nun die Schnelligkeit der von Herrn Förster beschriebenen Methoden angeht, so wird diese nicht den mit Recht heute bestehenden Ansprüchen gerecht. So kann Herr Förster die Elektroanalyse von 0,25 g Kupfer, eine Menge, die exakten Gewichtsanalysen als Auswage zugrunde gelegt werden muß, erst in 80 Minuten zu Ende führen, selbst unter Einhalten der günstigsten Bedingungen. Dasselbe gilt für die Trennungen von Zink, Nickel und Kadmium. Die Trennung von Eisen dauert sogar acht Stunden, da sie bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muß.

Viel günstiger sind die Resultate der elektrolytischen Schnellfällung<sup>31)</sup>. Bekanntlich lassen sich Elektrolysen durch ein intensives Bewegen des Elektrolyten sowohl unter den bisherigen „normalen“ Stromgrößen, besonders aber durch die dabei zulässige hohe Stromstärke<sup>32)</sup> ganz außerordentlich beschleunigen, bei gleicher Genauigkeit wie früher.

Daß für die Schnellfällung nur massive Elektroden in Betracht kämen, ist von hier aus niemals behauptet worden<sup>33)</sup>. Nach den vielen Erfahrungen, die ich nunmehr dank der wirksamen Unterstützung durch Herrn Geh. Reg.-Rat Classen über diese Art der Elektroanalyse besitze, bin ich heute noch der früher<sup>34)</sup> geäußerten Ansicht, daß die Classensche Elektrodenform und -Anordnung zur Elektrolyse mit bewegtem Elektrolyten besonders geeignet ist. Es bezieht sich diese Feststellung natürlich hier vornehmlich auf die Handhabung, da bei dieser Arbeitsweise die Ka-

<sup>29)</sup> Hierunter ist die Menge Metall zu verstehen, die ohne analytischen Fehler bekanntlich immer unausgefällt bleibt und bleiben darf.

<sup>30)</sup> Auch die bisher schon benutzten Komplexbildner müssen nach und nach daraufhin untersucht werden, um ein Urteil über ihre Güte zu gewinnen, namentlich da, wo mehrere vorgeschlagen werden. Diesen Weg habe ich eingeschlagen, Z. f. anorg. Chem. **42**, 396—402 (1904).

<sup>31)</sup> Während den Vorteil eines langsamen Rührens schon von Klobukow 1886 erkannt hatte, ging Amberg 1903 (Z. f. Elektrochem. **10**, 385 [1904]) im hiesigen Laboratorium auf Anraten von Herrn Geh. Reg.-Rat Classen zu einem energischen Rühren über, während Köster (Z. f. Elektrochem. **10**, 553 [1904]) zu derselben Zeit im hiesigen Institute hiernit noch die Anwendung hoher Stromstärke für die sonst so schwierige Mangansuperoxydabscheidung mit Erfolg verknüpfte. Unabhängig hiervon gingen die Amerikaner Exner und Gooch und Medway in gleicher Richtung vor.

<sup>32)</sup> Auch bei den von Herrn Förster behandelten Trennungen lassen sich Stromstärken bis zu 4,0 Amp. alsdann anwenden.

<sup>33)</sup> A. Fischer und R. J. Boddaert, Z. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).

<sup>34)</sup> An derselben Stelle.

<sup>24)</sup> Verwerl. c. und Lehrb. von Classen.

<sup>25)</sup> Über derartige Verschiebungen liegt noch außerordentlich wenig Versuchsmaterial vor.

<sup>26)</sup> Holland und Bertiaux l. c.

<sup>27)</sup> Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 4. Aufl., S. 233. Fischer l. c.

<sup>28)</sup> Vgl. Haber, Grundr. d. Elektrochemie 1898, S. 248—251.

thodenform, soweit sie nur die Diffusion beeinflusst, geringeren Ausschlag gibt, als bei der Elektrolyse mit ruhenden Elektroden. Theoretisch ist hier jede andere Elektrodenform gleich geeignet, vorausgesetzt, daß sie genügende Oberfläche besitzt und eine gleichmäßige Stromlinienverteilung zuläßt<sup>35</sup>).

So ist z. B. die von Perkin<sup>36</sup>) angegebene Rotationskathode, bestehend aus einem spiralförmig gewundenen Platindraht trotz guter Stromverteilung wegen der geringen Oberfläche nicht brauchbar<sup>37</sup>).

Recht geeignet, aber weniger bequem als die Platinschale, ist ein rotierender Platintiegel nach Gooch und Medway<sup>38</sup>). Exakter und billiger ist ein mattiertes Platiniridiumdrahtnetz, das nach meinen Angaben über einen pipettenartigen Glaszylinder gezogen wird<sup>39</sup>). Derselbe schließt so eng an das Netz an, daß dieses selbst bei hohen Umdrehungszahlen nicht die geringste Deformierung zeigt. Da die Drähte des feinmaschigen, etwa 60 qcm Oberfläche darbietenden Netzes trotzdem ringum benetzt sind, wird an den dem Glaszylinder zugewandten Seiten das Metall ebenso stark niedergeschlagen, wie an den Außenseiten, denen sich der spiralförmig gewundene Anodendraht gegenüber befindet. Der Glaskörper<sup>40</sup>) wird mit dem Netz zusammen gewogen; das Gesamtgewicht beträgt etwa 20 g. Netz und Anode haben ein Gewicht von nur je 7 g. Da sich unter dem Drahtnetz die Glasunterlage befindet, läßt sich jeder Niederschlag schnell und sicher beurteilen, was bei dem Netz allein nicht gut gelingt.

Es ist ferner ganz gleichgültig, ob die Kathode, die Anode, beide oder keine von beiden rotieren, wenn nur der Elektrolyt genügend durchmischt wird.

Diese Tatsache verdient besonders hervorgehoben zu werden, da Paweck<sup>41</sup>) die Möglichkeit vorsieht, bei der Metallelektrolyse beide Elektroden gleichzeitig rotieren zu lassen, was eine unnütze Komplikation des Apparates verursacht, da derselbe Zweck durch eine energische Bewegung einer Elektrode oder eines nichtleitenden Rührers von geeigneter Form einfacher zu erreichen ist<sup>42</sup>).

<sup>35</sup>) Also auch die Netzelektrode.

<sup>36</sup>) Chem. News **93**, 283 (1906), Elektrochem. Z. **13**, 143 (1906).

<sup>37</sup>) Herr Hensen hat im hiesigen Laboratorium festgestellt, daß noch nicht einmal 0,05 g Kupfer aus salpetersaurer Lösung bei Touren von 800—2400/Minute darauf festhaftend niedergeschlagen werden können.

<sup>38</sup>) I. c. Die Befestigung der tiegelförmigen Kathode nach dem Vorschlage von Gooch und Medway durch einen Gummistopfen, der dem Elektrolyten und dessen Dampf ausgesetzt ist, kann nicht als nachahmenswert angesehen werden.

<sup>39</sup>) Price und Judgel. c. benutzten ebenfalls ein rotierendes Platinnetz, jedoch ohne Glaskörper.

<sup>40</sup>) Derselbe wird auf meine Veranlassung versuchsweise aus Quarzglas hergestellt. Eine genaue Beschreibung der Kathode erfolgt an anderer Stelle.

<sup>41</sup>) Elektrochem. Z. **10**, 243 (1904).

<sup>42</sup>) Auch die Beschaffenheit des Metalls ist praktisch unabhängig von einer Rotation der Nie-

Auch treffen die besonders in der amerikanischen Literatur gebräuchlichen Ausdrücke „Elektrolytische Bestimmung mit rotierender Anode oder Kathode“ nicht das Wesen der beschleunigten Metallfällung, das bereits von mir und Boddaert klar skizziert wurde<sup>43</sup>).

Im übrigen ist die allgemeine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Schnellelektrolyse seit meiner letzten Publikation<sup>44</sup>) von mir durch zahlreiche weitere Versuche erwiesen, wobei sich allerdings gezeigt hat, daß die amerikanischen Autoren, speziell E. F. Smith und seine Schüler, darin zu weit gehen, und daß viele ihrer Vorschriften nicht befolgt werden dürfen. Wenn auch die von mir<sup>45</sup>) ausgesprochene Vermutung, daß die komplexen Salze bei der Elektrolyse mit künstlicher Bewegung des Elektrolyten keinen so großen Vorteil ergeben, wie die primären Metallösungen, sich durch eine Reihe von Versuchen bestätigt hat<sup>46</sup>), so ist der erzielte Zeitgewinn immer noch hoch genug, um auch hier mit künstlich bewegtem Elektrolyten zu arbeiten.

Ich bin im Begriffe, über diese Methode der Elektroanalyse eine größere Arbeit zu veröffentlichen, und beschränke mich heute auf die kurze Bemerkung, daß neben vielen Einzelfällungen auch die Trennungen des Kupfers von Zink, Nickel, Eisen und Blei, sowie des Eisens und Nickels (Kobalts) vom Chrom und Aluminium mit Stromstärken von etwa 3,0 Amp. in weniger als einer halben Stunde mit größter Genauigkeit durchführbar sind.

Aachen, November 1906.

Anorgan. u. Elektrochem. Institut.

## Zur Kenntnis des Chlorkalks.

Von Dr. EUGEN SCHWARZ.

(Eingeg. d. 20./7. 1906.)

Trotz der vielen Untersuchungen über Bildung und Konstitution des Chlorkalks sind diese Fragen noch heute nicht eindeutig gelöst. Es wird noch immer darüber geschrieben, ob der Chlorkalk ein Gemisch von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium oder eine einheitliche Verbindung sei, ob der immer vorhandene überschüssige Kalk zum Molekül gehöre oder nicht usw. Doch ist durch die Untersuchungen von Lunge und Schäppi der vorteilhafteste Wassergehalt, sowie die günstigste Tem-

derschlagselektrode, woraus zu entnehmen ist, daß die dabei auftretenden mechanischen Kräfte unwesentlich sind. Für eine Beurteilung des Patentes von Cowper Coles ist diese Tatsache von Bedeutung.

<sup>43</sup>) I. c.

<sup>44</sup>) und <sup>45</sup>) I. c.

<sup>46</sup>) Diese geringere Beschleunigung von Fällungen aus komplexen Salzen durch lebhaftes Rühren läßt sich der Hauptsache nach nur auf eine zeitlich begrenzte Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes zurückführen, ist deshalb von besonderem theoretischen Interesse und wird von mir zurzeit für die verschiedensten Metalle und Komplexbildner näher untersucht.