

verehre auch ich, sie dürfen aber nicht als Deckmantel für allerhand Unklarheiten dienen. Da ich durchaus nicht Raschigs Person, sondern nur seine Denkmethode bekämpft habe, so werde ich gewiß einer der ersten sein, der Raschig zujubelt, wenn es ihm gelingen sollte, in der Tat für die Katalyse ein Kekulé, mit dem er sich vergleicht (diese Z. 19, 2086 [1906]), zu werden. Bis dahin aber sollte er nicht den Anspruch erheben, mit Hilfe der von mir charakterisierten Spekulationen „unter Blinden als Einäugiger König“ zu sein, sondern lieber ruhig nach dem Kantschen Rezept arbeiten, „durch sichere Erforschungen die Regeln aufzusuchen, nach welchen gewisse Erscheinungen der Natur vorgehen“.

## Nochmals die Elektroanalyse der Metalle.

Von F. FOERSTER.

(Eingeg. d. 29./I. 1906.)

Vor kurzem habe ich dargetan<sup>1)</sup>, daß für die elektroanalytische Metallabscheidung die Sulfatlösungen die theoretisch am übersichtlichsten sich verhaltenden Elektrolyten bilden, die vielfach vorgeschlagenen Komplexsalze aber sehr leicht Komplikationen hervorrufen, und daß in vielen praktisch gerade sehr wichtigen Fällen der Metallelektroanalyse die Anwendung der letzteren leicht vermieden und die theoretisch einfachsten Verhältnisse mit sicherem Erfolg innegehalten werden können, wenn man sich geeignet gestalteter Kathoden, wie der Winklerschen Drahtnetzektroden, bedient. Diese Ausführungen hat A. Fischer<sup>2)</sup> einer abfälligen Kritik unterworfen, freilich nicht dadurch, daß er auch nur versucht hätte, den Kern meiner Ausführungen zu widerlegen, sondern nur, indem er, neben Angriffen auf einzelne Punkte meiner Darlegungen, darzutun sucht, daß die Komplexsalze in gewissen Fällen auch Vorteile böten, eine Auffassung, der ich freilich gar nicht entgegengetreten bin. Da bei den der Sache Fernstehenden die von A. Fischer gegen meine Arbeit gerichteten Bemängelungen an der Triftigkeit meiner Ausführungen Bedenken erwecken könnten, will ich wenigstens den Hauptpunkten der Kritik Fischers etwas näher treten.

Wenn er enttäuscht war, daß die meinen eingehenden theoretischen Darlegungen folgende Beschreibung von Einzelverfahren sich nur auf wenige Metalle beschränkte, so liegt das nur an seiner von mir nicht veranlaßten irrigen Erwartung, als hätte ich allerlei der verschiedensten Möglichkeiten der Metallanalyse in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen wollen, während mir nur daran lag, in einigen, freilich in der praktischen Elektroanalyse zumeist benutzten Fällen die tatsächliche Anwendbarkeit meiner Überlegungen darzutun. Wenn ich dabei die Sulfatlösungen als die einfachsten Verhältnisse bietenden Elektrolyte vor-

schlug, so habe ich nirgends beansprucht, damit etwas ganz Neues gefunden zu haben, und A. Fischer hätte es sich wahrlich ersparen können, mich darüber zu belehren, daß die Sulfatlösungen für die Elektroanalyse die zuerst angewandten Elektrolyte waren; ist es doch der Kernpunkt meiner Ausführungen, daß man aus der Elektroanalyse alle durch die Einführung der Komplexsalze später hineingebrachten Komplikationen überall da entfernen soll, wo sie nicht nötig sind. Die Fälle, für welche das zutrifft, sind gerade solche von ausgedehnter praktischer Bedeutung; auf sie habe ich aufmerksam gemacht.

A. Fischer bemängelt auch meine Empfehlungen der Sulfatlösungen überhaupt. Er sagt: „Wenn nun die Fällung des Cadmiums aus relativ stark schwefelsaurer Lösung, dank der günstigen Beeinflussung durch die hohe Überspannung des Wasserstoffes an diesem Metall so glatt gelingt, braucht man daraus nicht notwendig zu folgern, daß man nun prinzipiell alle Metallfällungen aus dieser Lösung vornehmen müsse, bzw. ausführen könne. Dies verlangt jedoch J. Foerster, ohne jedoch darauf hinzuweisen, daß diese Forderung mit den chemischen Eigentümlichkeiten vieler für die Elektroanalyse wichtigen Metalle unvereinbar ist. Hierher gehören Quecksilber, Blei und Wismut, Zinn und Antimon, Silber und Gold, Eisen und Mangan“.

Ohne in eine nähere Erörterung der behaupteten Wichtigkeit von Gold und Silber, Eisen und Mangan für die Elektroanalyse einzutreten, führe ich hier zwei Sätze an, welche sich in Sperrdruck in meinem Aufsatz finden, von denen ich jetzt nur einige Worte besonders hervorhebe. Ich sagte einerseits: „Die praktisch für quantitative Fällung auf der Kathode meist in Frage kommenden Metalle: Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink können also der Theorie nach aus einer leicht herstellbaren Lösung eines ihrer einfachen Salze — mit Ausnahme des aus salzsaurer Lösung zu fällenden Quecksilbers — stets aus ihrer Sulfatlösung — quantitativ durch Elektrolyse abgeschieden werden, wenn man nur die H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung der Natur des zu bestimmenden Metalles anpaßt“. Und später sage ich: „daß man die sauren oder alkalischen Lösungen der Sulfate als Elektrolyte für die Elektroanalyse möglichst bevorzugen solle“. A. Fischer hätte also obige Sätze besser vermieden.

Wenn er ferner meiner Empfehlung der Kupferfällung aus Sulfatlösung unter anderem entgegenhält, daß größere Mengen Blei vom Kupfer durch Elektrolyse nur in salpetersaurer Lösung zu trennen sind, so frage ich, ob man deshalb auch überall da, wo sehr kleine Bleimengen anwesend sind (wie bei der meisten Messungen), oder dieses Metall ganz abwesend ist, die durch die Benutzung der Salpetersäure gegebenen, von Herrn Fischer auch gar nicht in Abrede gestellten Unbequemlichkeiten und Unübersichtlichkeiten in Kauf nehmen solle. Man war eben bisher vielfach der Meinung, daß die Anwendung salpetersaurer Lösung durch die Natur der elektrolytischen Kupferfällung erfordert werde. Dem bin ich entgegengetreten.

Was soll man aber dazu sagen, wenn A.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 19, Heft 44 u. 45 (1906).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 20, Heft 4 (1907).

Fischer die von mir empfohlene, auf exakte Forschungen begründete Methode der Kupferfällung aus Sulfatlösung mittels eines durch die Lösung kurz geschlossenen Akkumulators und meine Angabe, daß man dann keiner Meß- und Regulierinstrumente bedürfe, dahin kritisiert, daß „ein Arbeiten ohne Meßinstrumente doch allzu sehr an die ersten Anfänge der Elektroanalyse erinnert, wo man sich über die angewandte Ampère- und Voltzahl überhaupt nicht aussprach“! Nun, A. Fischer wird es dann auch zu einer Rückkehr zu der Zeit, wo die Chemie ohne Thermometer arbeitete, ansehen, wenn man für einen in einer bestimmten Lösung auszuführenden Prozeß angibt, daß er bei Kochhitze stattzufinden habe.

Wenn sich nun A. Fischer gegen meine Bemängelung der komplexen Salze wendet und sagt, daß sich Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon und Zinn, Gold und Silber nur aus komplexen Salzen niederschlagen lassen, so übersieht er wieder, daß ich ausdrücklich unterschieden habe, zwischen den durch freie Alkalien komplexen Lösungen, aus denen z. B. Nickel und Kobalt niedergeschlagen werden, und denen, in welchen Alkalisalze die Komplexbildner sind. Da ich nur die unnötige Anwendung der letzteren verwerfe, enthält A. Fischers oben angeführter Satz nichts, was meine Angaben abschwächen könnte, bei denen ich die Erörterung über Zinn und Antimon ausdrücklich vertagt, Eisen, Gold und Silber aber aus guten Gründen ganz außer Betracht gelassen habe. Daß die Anwendung von Komplexsalzen unter Umständen auch brauchbare Ergebnisse liefern kann, habe ich nie bestritten. A. Fischer hat gewiß auch recht, wenn er sagt: „Allerdings ist es erwünscht, daß der Komplexbildner ebenso glatt zerfällt (nämlich an der Anode), wie beispielsweise die von Classen in die Elektroanalyse eingeführte Oxalsäure. Die an der Kathode ev. eintretenden Reduktionen sind natürlich nicht zu vermeiden und müssen so geleitet werden, daß sie keinen schädlichen Einfluß auf die Elektroanalyse selbst ausüben“. Das ist gewiß sehr schön gesagt. Aber soll denn nun der Chemiker für genaue Elektroanalysen nicht Mittel und Wege suchen, daß an der Anode überhaupt kein Komplexbildner zu zerfallen oder an der Kathode fein säuberlich und unschädlich reduziert zu werden braucht? Das sind ja gerade die durch die Komplexsalze bedingten Störungen, deren tunlichsten Ausschluß ich anzustreben empfehle.

Den Hauptwert der Anwendung der Komplexsalze in der Elektrolyse erblickt A. Fischer in der Möglichkeit der Durchführung mannigfacher Metalltrennungen. Daß viele, und zwar praktisch gerade sehr wichtige Trennungen ohne Anwendung von Komplexsalzen durchgeführt werden, ist ebenso bekannt, wie der Umstand, daß die Literatur eine Fülle von Verfahren zur elektroanalytischen Metalltrennung in Komplexsalzlösungen enthält. In eine Kritik dieser von A. Fischer zusammengestellten Trennungen einzutreten, vermeide ich heute, wie ich es bei meiner ersten Mitteilung getan habe, weil ich diesen Fragen noch manchmal werde näher zu treten haben bei der Mitteilung teils schon fertiger, teils in Angriff genommener Experimentaluntersuchungen über die wissenschaft-

lichen Grundlagen dieser bisher meist empirisch gefundenen Arbeitsweisen.

Auf diesem Arbeitsgebiete, dessen Pflege ich bei Gelegenheit einer Besprechung der Angelegenheit auf dem Berliner internationalen Kongreß für angewandte Chemie im Jahre 1903 besonders empfahl (natürlich nicht, ohne sie schon selbst in die Hand genommen zu haben) A. Fischer zu begegnen, ist mir nur erfreulich. Wenn er hierbei, wie er angibt, unter Anderem auf eine zeitlich begrenzte Zerfallsgeschwindigkeit von Komplexen gestoßen ist, so wird es ihn vielleicht interessieren, daß diese den von Le Blanc und seinen Mitarbeitern gefundenen Verzögerungen bei der Bildung gewisser Komplexe entsprechende Erscheinung im Dresdner Laboratorium von F. Spitzer<sup>3)</sup> in einem sehr wichtigen Falle erkannt, eingehend studiert und schon im Jahre 1905 veröffentlicht ist. Bei der Lektüre dieser Arbeit wird er vielleicht auch finden, daß die Messung der Gleichgewichtspotentiale von Metallen gegen Komplexsalzlösungen, welche A. Fischer, wenn ich seine hierauf bezüglichen Bemerkungen recht verstehe, als ausreichenden Weg zur theoretischen Ermittlung der Möglichkeit von Metalltrennungen zu bezeichnen scheint, keineswegs diesen Ansprüchen genügt.

Daß A. Fischer, wie er zugibt, über genaue elektroanalytische Bestimmungen und Trennungen mit bewegtem Elektrolyten bald Mitteilungen machen wird, begrüße ich mit Freuden, und zwar um so mehr, als er auch hierbei sich von den Vorzügen einer Netzelektrode überzeugt hat. Man wird ja dann beurteilen können, wie weit die Arbeitsweise mit bewegtem Elektrolyten an Sicherheit und Bequemlichkeit die größeren apparatlichen Komplikationen durch eine Zeitverkürzung rechtfertigt gegenüber der viel einfacheren und mehrfach schon recht rasch durchzuführenden Arbeitsweise mit ruhendem Elektrolyten, für welche ich für eine Anzahl wichtiger Fälle die einfachsten und erfolg sichersten Verhältnisse ermittelte oder wieder in Erinnerung brachte.

Meine früheren Angaben bleiben trotz Fischers Kritik vollinhaltlich bestehen. Auf alle von A. Fischer behandelten Nebenfragen einzugehen, glaube ich hier unterlassen zu dürfen, da sich im Zusammenhange mit bald an anderer Stelle zu machenden Mitteilungen hierzu bessere Gelegenheit bieten wird.

Dresden, 27./I. 1907.

## Die Chlorierung der Wolle.

Nach LÉO VIGNON und J. MOLLARD.

(Eingeg. d. 29./12. 1903.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Chlor auf die Wolle in methodischer Weise zu erforschen. Zu diesem Zwecke setzten wir die Wolle zunächst der Einwirkung von trockenem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur, von feuchtem

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, insbesondere S. 358 bis 367 (1905); vgl. auch G. Coffetti und F. Foerster, Berl. Berichte **38**, 2944 (1905).