

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 27.

5. Juli 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräfen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Lipsk**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breitweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaisersstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

- A. Thiel u. A. Windelschmidt: Zur Frage der Zusammensetzung der Bäder für Elektroanalyse 1137.
R. Zaloziecki u. J. Hausmann: Zur Kenntnis des Torfwasches 1141.
J. C. A. S. Thomas: Die langsame Zersetzung der nassen Schießbaumwolle 1143.
L. Vignon: Über die chemischen Eigenschaften der Textilfasern 1144.
Gerichtliche Entscheidungen in Patentsachen 1145.

Referate:

Mineralöle, Asphalt 1149; — Ätherische Öle und Riechstoffe 1154.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Vereinigte Staaten von Amerika: Denaturierter Alkohol; — Wolframgewinnung; — Zolltarifentscheidung; — Die Natriumnitratblagerungen am Colorado River 1157; — Die Streichholzindustrie in Argentinien; — Japan; — England; — Norwegen: Beschaffung von Material für die amtliche Statistik; — Bukarest; — Moskau; — Frankreich 1158; — Wien; — Triest; — Budapest; — Deutschland; — Der Arbeitsmarkt im Mai 1907 1159; — Halberstadt; — München; — Handelsnotizen 1160; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums; — Jahresversammlung des Schweizerischen Apothekervereins; — Association des chimistes de la sucrerie et de la distillerie; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher; — Patentlisten 1162.

Verein deutscher Chemiker:

Märkischer Bezirksverein: Prof. Dr. M. Bodenstein: „Geschwindigkeit der Bildung der Kontaktsschwefelsäure“ 1165
Bezirksverein Mittelfranken: Prof. Henrich: „Über die Hypothese des Atomzerfalls“; — Bezirksverein Sachsen-Anhalt: Dir. Dr. Askenasy: „Die Anwendung der Elektrizität in der elektrochemischen Industrie“ 1166; — Prof. Dr. Foehr: „Die Fabrikation von Lithopone“ 1167; — Württembergischer Bezirksverein: Dr. Oskar Schmidt: „Die Herstellung der ungebrannten Kunststeine“ 1168.

Zur Frage der Zusammensetzung der Bäder für Elektroanalysen.

Von A. THIEL und A. WINDELSCHMIDT.

(Eingeg. d. 26./4. 1907.)

In Übereinstimmung mit den Ansichten, die gelegentlich der X. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft (Berlin 1903) geäußert wurden¹⁾, hat F. Foerster vor einiger Zeit²⁾ darauf hingewiesen, daß es wünschenswert ist, um die Bedingungen der Elektroanalyse möglichst einfach und übersichtlich zu machen, zunächst die Lösungen komplexer Salze zu vermeiden, und hat von diesem Gesichtspunkte aus Untersuchungen angestellt, wie weit sich die Elektrolyse in Sulfatlösungen ohne die Verwendung überflüssiger oder störender Zusätze zur Bestimmung und Trennung zweckmäßigerweise durchführen läßt.

Diese Arbeit hat A. Fischer³⁾ veranlaßt, demgegenüber die Vorzüge der Anwendung von Komplexbildnern eingehend darzulegen sowie gegenüber der von Foerster besonders empfohlenen, wohl bewährten Drahtnetzelektrode der Classenischen Schale das Wort zu reden.

1) Z. f. Elektrochem. 9, 760ff (1903).

2) Diese Z. 19, 1842, 1889 (1906).

3) Diese Z. 20, 134 (1907); vgl. die Entgegnung von Foerster, ebenda 20, 312 (1907).

Bis zu einem gewissen Grade mag ja nun allerdings die Elektrodenform „Geschmackssache“ sein — um einen am rechten Orte von Abegg geprägten, glücklichen Ausdruck zu gebrauchen —, aber die Drahtnetzelektrode besitzt doch so viele, unverkennbare Vorzüge, daß sie aller Voraussicht nach die Schale in absehbarer Zeit im wesentlichen verdrängt haben wird.

Auf einen Vorteil des Arbeitens mit der Netzelektrode gegenüber der Schale sei noch hingewiesen, dessen Erwähnung wir bisher vermissen. Da die Elektroden in ein Becherglas tauchen — ebenso wie die früher ausschließlich gebrauchten Vollmantelelektroden, so kann man den Vorgang der Abscheidung in der Regel recht gut mit dem Auge verfolgen, unerwünschte Abscheidungsformen erkennen und nötigenfalls Abhilfe schaffen. Die Schale hingegen verbirgt uns das Aussehen des Niederschlages; der Ausgang, erfreulich oder betrübend, wird erst nach Schluß der Bestimmung, d. h. wenn es eventuell zu spät ist, offenbar. Doch geben wir zu, daß es sich auch hier um eine Frage des Geschmackes handelt; uns jedenfalls ist es wünschenswerter, zu sehen, was geschieht, als was geschehen ist.

Daß man alle Bestimmungen und Trennungen elektrolytischer Art nur in schwefelsaurer bzw. in alkalisch gemachter Sulfatlösung ausführen könnte, ist selbstverständlich als ausgeschlossen zu bezeich-

nen⁴). Wäre es möglich, so könnte man jedoch darin wegen des Ausschlusses jeglicher Komplikation⁵) nur einen großen Vorteil sehen. Berechtigt ist zweifellos das Bestreben, die Unzahl von Vorschriften für die Zusammensetzung elektroanalytischer Bäder nach Möglichkeit zu reduzieren auf einige wenige, unentbehrliche und wirklich brauchbare. Es ist ja schier unglaublich, was für Stoffe man nicht schon dem Elektrolyten einverleibt hat! Manche davon sind ja tatsächlich nicht direkt schädlich, aber gänzlich überflüssig.

Nun aber ein Beitrag zur Kenntnis scheinbarlicher Zusätze.

Das Oxalat als komplexbildender Bestandteil elektroanalytischer Bäder ist von A. Classen eingeführt worden. Nach seinen Angaben, welche durch die anderer Lehrbücher der Analyse und Elektrolyse bestätigt werden, erzielt man bei Anwendung des Ammoniumoxalats gute Resultate. In manchen Fällen trifft das sicherlich zu. In dem speziellen Falle der Elektrolyse des Nickels⁶) haben wir uns jedoch von dem Gegenteil überzeugt. Nach unseren Analysenresultaten, die übrigens durchaus nicht

vereinzelt dastehen, gibt die Classensche Ammoniumoxalatmethode beim Nickel durchaus unbrauchbare Resultate. Diese Behauptung bedarf selbstverständlich eines einwandfreien Beweises, den wir mit folgendem führen wollen.

Die Ungenauigkeit der Classenschen Oxalatmethode beim Nickel.

Schon vor 10 Jahren erhielt L. Wolman⁷⁾ beim Arbeiten nach Classens Vorschrift anstatt 0,1968 g Nickel 0,2018 und 0,2026 g, d. h. 2,5 bzw. 2,9% zuviel. Später hat Verwehr gelegentlich seiner Untersuchung über die Abscheidung kohlenstoffhaltigen Eisens⁸⁾ auch eine Ausdehnung auf die entsprechenden Bestimmungen des Kupfers, Zinks, Kobalts und Nickels angekündigt, die jedoch ausgeblieben ist.

Unsere eigenen Versuche bestätigen durchaus die Resultate von Wolman.

12 Versuche, die genau nach der Vorschrift von Classen ausgeführt wurden, hatten das in der nachstehenden Tabelle verzeichnete Ergebnis⁹⁾.

Nr. des Ver- suches	Bad- Spannung Volt	Strom- dichte ND ₁₀₀ (Amp.)	Temp.	Daner	Ni an- gewandt ¹⁰⁾	Ni gefunden	Differenz	
							in g	in % des angew. Ni
1	3,0	0,6	18°	5h—	0,1025	0,1059	+0,0034	+3,32
2	4,3	0,9	18°	5h—	0,1045	0,1086	+0,0041	+3,92
3	3,9	1,0	18°	4h25'	0,1344	0,1399	+0,0055	+4,09
4	2,9	1,0	60°	3h—	0,2792	0,2863	+0,0071	+2,54
5	3,1	0,9	60°	3h—	0,2792	0,2871	+0,0079	+2,83
6	2,9	1,0	60°	3h30'	0,2792	0,2873	+0,0081	+2,90
7	3,0	0,9	60°	3h—	0,2792	0,2871	+0,0079	+2,83
8	3,0	0,9	65°	3h—	0,2328	0,2393	+0,0065	+2,79
9	2,8	0,9	70°	4h30'	0,1884	0,1934	+0,0050	+2,65
10	2,6	0,9	70°	4h—	0,2292	0,2352	+0,0060	+2,62
11	3,2	1,0	75°	3h10'	0,1993	0,2031	+0,0038	+1,91
12	2,9	1,0	70—80°	3h20'	0,1994	0,2021	+0,0027	+1,35

Der mittlere Fehler beträgt im Durchschnitt aller 12 Versuche +2,81% in recht guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Wolman.

Um nun aber auch den letzten noch denkbaren Einwand zu entkräften, als seien Wolman und wir ganz besonders hartnäckig vom Unglücke ver-

folgt worden, bedarf es nur eines Hinweises auf Classens Originalangaben¹¹⁾. Classen teilt folgende Tabelle mit:

Angewendet 1,2—2,1 g $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

	Stromdichte Amp.	Elektroden- Spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden
(1)	0,9—1	3,1—2,9	65—70°	2 Stunden 50 Minuten	15,13%
(2)	0,5—0,6	3,38—3,4	17°	5 „ — „	15,11%
(3)	0,9—1,0	4,09—4,35	15—30°	3 „ 35 „	15,05%
(4)	0,5—0,53	2,7—2,85	60—65°	4 „ — „	15,17%

⁴⁾ Vgl. auch Foerster, diese Z. 20, 312 (1907).

⁵⁾ Ammoniak wird zwar anodisch stark verändert (in ammoniakalischer Nickellösung konnte als Anodengas unter Umständen nahezu reiner Stickstoff erhalten werden), die Gefahr irgend welcher Störungen ist davon aber nicht zu befürchten.

⁶⁾ Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 154 (1897); Neumann, Analytische Elektrolyse, S. 118 (1897); Treadwell, Analytische Chemie, II. Teil, 2. Aufl., S. 98 (1903).

⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 3, 541 (1907).

⁸⁾ Chem.-Ztg. 25, 792 (1901).

⁹⁾ A. Windelschmidt, Dissertation Münster 1907.

¹⁰⁾ Es wurden elektrolysiert abgewogene bzw. abgemessene Mengen einer Nickelsulfatlösung, deren Gehalt durch mehrere tadellos stimmende Elektrolysen nach der als genau bekannten und zum Überfluß nachgeprüften Ammoniakmethode ermittelt war.

¹¹⁾ Elektrolyse, 4. Aufl., S. 155 (1897).

Die Übereinstimmung der Versuche untereinander ist befriedigend. Anders sieht es freilich mit der absoluten Genauigkeit aus.

Das analysierte Doppelsalz enthält 14,86% Nickel. Die angewandten Mengen Metall betragen mithin zwischen 0,180 und 0,315, im Mittel (wollen wir annehmen) etwa 0,25 g. Wie groß die Differenzen der Einzelbestimmungen gegen die Theorie, in Grammen bei 0,25 g angenommener Nickelmenge und in Prozenten des angewandten Nickels sind, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Elektrolysen von Classen.

Gefunden	Theorie	Differenz %	Differenz in g bei 0,25 g Ni	Differenz in % des angew. Ni
(1) 15,13	14,86	+0,27	+0,0044	+1,78
(2) 15,11	14,86	+0,25	+0,0041	+1,65
(3) 15,05	14,86	+0,19	+0,0031	+1,26
(4) 15,17	14,86	+0,31	+0,0051	+2,04

Vergleichbar werden Analysenresultate erst, wenn man die Fehler in Prozenten des überhaupt bestimmten Anteils ausdrückt. Es müssen ja naturgemäß Fehler bestimmter Größe relativ um so unerheblicher schenken, je ärmer die Analysensubstanz an dem zu bestimmenden Stoffe ist. Zu welchen Konsequenzen es aber führt, wenn man eine Methode, die wie die genannte Classensche, bei rund 15% Nickelgehalt im Mittel 0,25% zuviel gibt, als genügend genau empfiehlt, das wird ohne weiteres einleuchten, wenn man sich folgendes vorstellt.

Es möge Handelsnickel von beispielsweise 99,5% Ni analysiert werden; nach Classen findet man im Mittel 1,7% des angewandten Nickels zuviel; das Metall würde also 101,2%ig gefunden werden.

Geht so schon aus Classens eigenen Analysen deutlich hervor, daß unsere unbrauchbaren Resultate etwa keineswegs der Anwendung der Drahtnetzelektrode zur Last gelegt werden können, so haben wir uns doch zu allem Überflusse auch selbst noch durch Elektrolysen mit der Platinenschale als Kathode davon überzeugt, daß die Fehler unter diesen Umständen ganz dieselbe Größe hatten.

Nur durch den Zusatz von Ammoniak kann man, ähnlich wie es Verwehr für Eisen fand, die Resultate der Nickelelektrolyse von Classen etwas verbessern, ohne jedoch wirklich brauchbare Werte zu erhalten.

Alles in allem bleibt also nichts übrig, als ganz bündig zu erklären:

Beim Nickel ist der Zusatz von Oxalat zum elektrolytischen Bade eine nicht nur überflüssige, sondern direkt schädliche Komplikation. Die Classensche Methode ist hier nicht brauchbar und kann nur bei kleinem Nickelgehalte scheinbar befriedigende Resultate liefern.

Dagegen ist die Ammoniakmethode¹²⁾ nach Fresenius und Bergmann absolute einwandfrei.

¹²⁾ Vgl. Neumann, Elektrolyse, S. 116 (1897).

Die Ursache der Fehler bei der Bestimmung des Nickels nach Classen.

A. Fischer wendet sich in der zitierten Arbeit gegen Foersters Annahme, daß der Kohlenstoffgehalt von Metallen, die durch Elektrolyse in oxalsaurer Lösung erhalten werden, durch elektroosmotische Mitwanderung eines aus der Oxalsäure indirekt entstandenen Kolloids veranlaßt werde. Da er ferner mitteilt, daß er seit etwa einem Jahre den Chemismus der Kohlenstoffaufnahme näher verfolge, so glauben wir mit unseren Erfahrungen über diesen Gegenstand nicht länger zurückhalten zu sollen.

Es wurde zunächst sicher nachgewiesen, daß die groben Fehler der Classenschen Methode beim Nickel lediglich auf einen Gehalt des Metalls an einer kohlenstoffhaltigen Verunreinigung zurückzuführen sind.

„Oxalatnickel“ löst sich in konzentrierter Salpetersäure nicht zu einer klaren, grünen Flüssigkeit, wie etwa „Ammoniaknickel“, sondern gibt eine braunschwarze, trübe Lösung, die sich auch in der Wärme nicht aufhellt. Da nun ein Kohlenstoffgehalt von Metallen, die aus einer organischen Säuren enthaltenden Lösung elektrolytisch abgeschieden wurden, schon bekannt war, so lag die Annahme, daß es sich hier ebenfalls um „Kohlenstoff“ handele, mehr als nahe. Zu seiner Bestimmung wurde nunmehr eine Behandlung des elektrolytischen Nickels mit Kupferammoniumchloridlösung, wie sie für die Kohlenstoffbestimmung in Eisen angegeben ist¹³⁾, vorgenommen. Eine 30%ige Lösung des krystallisierten Salzes wirkt sehr rasch auf das Nickel ein. Das Metall färbt sich sofort schwarz und hinterläßt nach völliger Lösung auf der Drahtnetzelektrode einen dünnen, schwarzen Überzug, während massenhaft schwarze Flocken überdies in der Lösung umherschwimmen.

Von einem Nickelniederschlage, der um 0,0065 g zu schwer war, wurden diese Flocken in einen Goochtiegel abfiltriert, erst mit rauchender Salzsäure, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Trockenschrank bei etwa 110° getrocknet. Sie wogen 0,0052 g. Das Gewicht der nickelfreien, schwarz überzogenen Kathode war noch um 0,0011 g zu hoch. Beim Glühen wurde der Goochtiegel um den ersten, die Kathode um letzteren Betrag leichter; zusammen gingen also beim Glühen 0,0063 g „Kohlenstoff“ weg, d. h. das Nickel verdankte sein zu hohes Gewicht tatsächlich nur dem Gehalte an jenem schwarzen Stoffe.

Die Bedingungen der Bildung des „Kohlenstoffs“ bei der Elektrolyse wurden ebenfalls untersucht; dabei stellten sich sehr erhebliche Unterschiede beim Nickel im Gegensatz zum Eisen, an dem Verwehr¹⁴⁾ Versuche anstellte, heraus.

Zunächst konnte bei der Elektrolyse einer nickelfreien Ammoniumoxalatlösung zwischen zwei Platinblechen auf der der Anode zugekehrten Seite der Kathode nach längerer Dauer ein zarter, schwarzer Überzug, der jedoch nicht wägbar war, beobachtet werden.

¹³⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., II., S. 63 (1899); Verwehr hat diese Methode beim Eisen ebenfalls angewandt.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 25, 792 (1901).

Als derselbe Versuch mit einer vernickelten Drahtnetzelektrode (Ammoniaknickel) und einer Platinanode vorgenommen wurde, war nach 5stündiger Elektrolyse bei 60—70° ebenfalls nicht die geringste Zunahme des Gewichtes der Kathode zu konstatieren, aber auch dem Auge verriet sich durch nichts eine etwaige Abscheidung von „Kohlenstoff“; die Lösung des Metalls in Kupferammoniumchloridlösung war absolut klar, die nickelfreie Kathode völlig blank. Nickel nimmt also *n a c h t r ä g l i c h* bei der Elektrolyse einer Oxalatlösung keinen „Kohlenstoff“ auf.

Während nun aber *Verwer* fand, daß bei der Elektrolyse des Eisens der Kohlenstoff erst aufgenommen wurde, wenn die Hauptmenge des Metalls bereits gefällt war, setzt die Kohlenstoffaufnahme beim Nickel sofort ein. So war nach 15 Minuten bereits ein feiner, brauner Hauch auf der Kathode zu sehen, nachdem die ausgeschiedenen 0,0069 g Nickel wie oben gelöst worden waren, ohne daß jedoch das Gewicht des „Kohlenstoffs“ bestimmbar war. Nach 45 Minuten wurden 0,0019, unmittelbar nach Beendigung der Analyse 0,0081 g „Kohlenstoff“ gefunden. Die Bestimmungen wurden an drei absolut gleich behandelten Parallelversuchen ausgeführt. Bei Anwendung der Schalenkathode zeigte sich genau das Gleiche.

Auf den Fall des Nickels lassen sich mithin die von *Verwer* gemachten Beobachtungen durchaus nicht anwenden; hier ist vielmehr die Quelle für den Kohlenstoffgehalt in irgendwelchen Zersetzungspprodukten des Oxalats zu suchen, ohne den Umweg über das Carbonat. Es ist daher hier auch ganz aussichtslos, durch möglichst frühzeitige Unterbrechung der Elektrolyse, etwa wie beim Eisen, die Resultate verbessern zu wollen. Ein Gehalt des Bades an Ammoniak verringert den Kohlenstoffgehalt des Nickels. Ersetzt man bei 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) in 120 ccm Badflüssigkeit außerdem fortschreitend das Oxalat durch Ammoniumsulfat, so fällt, wenn etwa nur 2,5 g Oxalat oder weniger neben etwa 5 g Sulfat angewendet werden, das Nickel rein aus, bei mehr Oxalat kohlenstoffhaltig. Am besten läßt man aber natürlich das Oxalat ganz weg.

E n i g e s ü b e r d i e N a t u r d e s „K o h l e n - s t o f f s“ i m N i c k e l .

Erzeugt man zur näheren Untersuchung der Verunreinigung größere Mengen Oxalatnickel in einer großen Platinschale und behandelt dann das Metall mit der Kupferammoniumchloridlösung, so reißt bald der Metallüberzug an vielen Stellen entzwei und liefert kleine Blättchen, von denen manche immerhin fast $\frac{1}{2}$ cm lang und breit sind. Es herrschen also offenbar in derartigen Überzügen, worauf auch andere Erscheinungen hinweisen, starke Spannungen, die beim Angriff auf die Oberfläche ausgelöst werden. Unter dem Mikroskop zeigt nun ein solches Blättchen ein ganz merkwürdiges Bild. Man sieht in dem noch vorhandenen Metall viele hellere Stellen, die hellbraun durchschimmern. Sie sehen aus wie Löcher, die mit einer feinen, in der Mitte gewöhnlich etwas eingerissenen Membran überkleidet sind. Nach und nach löst sich alles Metall unter Hinterlassung eines zusammenhängenden, dem unbewaffneten Auge braunschwarz, unter dem

Mikroscope im durchfallenden Lichte hellbraun erscheinenden Häutchens, in dem man noch immer jene Stellen an den sternartigen Schlitzten erkennen kann. Man hat im ganzen den Eindruck, daß das Metall in eine zusammenhängende, hellbraune Masse eingebettet war, die dann nach Herauslösung des Metallgerüstes zu einem dünnen Häutchen zusammenfällt. Das würde durchaus für die Annahme sprechen, daß ein Kolloidstoff mit dem Nickel zur Kathode wandert und dort mit dem Nickelion zusammen entladen wird, wobei das Metall durch das Schutzkolloid umhüllt und in amorphem Zustande erhalten bzw. an der Annahme krystallinischer Struktur gehindert wird. Dafür spricht auch der starke, charakteristische Glanz¹⁵⁾ des Oxalatnickels, dafür seine vielfach, unbeschadet des Glanzes dunkle Farbe, dafür ferner der wichtige Umstand, daß man Nickelniederschläge von ganz gleichem Aussehen durch willkürliche Beimischung anderer kolloidalen Stoffe hervorbringen kann. So haben wir Nickel von gleich starkem Glanz aus ammoniakalischer Lösung auf Zusatz ganz geringer Mengen von Gelatine erhalten, wobei die Verunreinigung garnicht einmal wägbar war. Ferner wurde aus Lösungen, die für bestimmte Zwecke mit Natriumbisulfit bzw. Natriumhypophosphit versetzt waren, Nickel gefällt, das stark schwefelhaltig bzw. phosphorhaltig (bis 6,5% Verunreinigung bei Hypophosphit!), dabei prachtvoll glänzend und von rein metallischem Aussehen war, offenbar infolge von kolloidalen Beimengungen. Daß das Mitwandern kolloidaler Zersetzungspprodukte der Oxalsäure in allen Fällen eintreten müßte, wie *Fischer* meint, ist durchaus nicht gesagt. Eigentlich hätte nach den Untersuchungen von *Müller* und *Bahntje*¹⁶⁾ auch in unserem Falle die Gelatine garnicht mit dem Nickel wandern sollen, wenn die beim Kupfer beobachteten Verhältnisse auch hier gültig wären; ebenso können z. B. beim Zinn wieder ganz andere Verhältnisse vorliegen. Es kann auch, was sogar sehr wahrscheinlich ist, die Natur der „Schutzkolloide“ von der Art des die Kathode überziehenen Metalls in hohem Grade abhängig sein.

Daß wir es beim Nickel keineswegs mit reinem Kohlenstoff, sondern mit komplizierten organischen Stoffen zu tun haben, geht aus einigen Analysen des sogen. Kohlenstoffs hervor, bei denen neben Kohlenstoff noch Wasserstoff gefunden, ein Sauerstoffgehalt wahrscheinlich gemacht wurde. Die verarbeiteten Mengen waren noch sehr unzureichend, da die Ausbeuten ja sehr gering sind. Mehr als 78% Kohlenstoff sind nicht gefunden worden. Weitere Untersuchungen an ausreichenden Mengen werden beabsichtigt.

Dadurch, daß im vorstehend behandelten Falle wieder einmal ein Komplexbildner als schädlich befunden wurde, wird ein weiterer Beweis für die Begründung der auch von *Foerster* vertretenen Forderung erbracht, nach Möglichkeit Komplikationen in der Zusammensetzung der Bäder zu vermeiden, wofür nicht besondere Verhältnisse sie wünschenswert oder notwendig erscheinen lassen.

Münster, Chemisches Institut der Universität.
April 1907.

¹⁵⁾ Vgl. „Glanzgalvanisation“ beim Kupfer, *Müller* und *Bahntje*, Z. f. Elektrochem. **12**, 317 (1906).

¹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 317 (1906).