

Produkt des Versuchs II b schmolz bei  $189-191.5^0$  (unt. Zers.); Bräunung beginnt bei  $185^0$ <sup>28)</sup>.

Das 2-Nitroso-naphthol-(1) ist von grünlichgelber Farbe; gelegentlich des Versuchs II wurde es zur Befreiung von  $\alpha$ -Naphthol in Soda gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Das so erhaltene, nicht weiter gereinigte Produkt bildete gelbe Nadelchen vom Schmp.  $152-156^0$  (unt. Zers.)<sup>28)</sup>.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Trennung der Isomeren mit Hilfe von Bisulfit vollständig ist.

Die analog wie die übrigen Bisulfit-Verbindungen erhaltene Bisulfit-Verbindung des 4-Nitroso-naphthols-(1) ließ sich aussalzen; sie war zwar nicht in analysenreiner Form zu gewinnen, besaß aber die zu erwartenden Eigenschaften.

#### Zusammenfassung.

1. Die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) ist ein Additionsprodukt aus 1 Mol.  $\text{NaHSO}_3$  und 1 Mol. Nitroso-naphthol. — 2. Das 1-Nitroso-naphthol-(2) reagiert mit Bisulfit in der Chinon-oxim-Form. — 3. Außer dem 1-Nitroso-naphthol-(2) verbinden sich auch andere Nitrosoderivate von Naphtholen mit Bisulfit. — 4. Die Fähigkeit der Nitroso-naphthole zur Bisulfit-Addition hängt von der relativen Stellung der Oxy- und Nitrosogruppen ab; die in der Reihe der Azo- und Sulfoderivate der Naphthole hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten sind auch auf die Nitroso-naphthole zu übertragen. — 5. Von den für die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) vorgeschlagenen Formeln ist die Formel III (s. S. 71) die wahrscheinlichste.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

## 7. K. Arndt: Untersuchungen über die elektrolytische Metallfällung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November 1928; eingegangen am 19. November 1928.)

Aus den umfangreichen Arbeiten, welche ich im Verlauf von etwa 8 Jahren über die elektrolytische Metallfällung mit verschiedenen Mitarbeitern durchführte, habe ich bisher nur eine kurze Mitteilung über die Streuung galvanischer Bäder veröffentlicht<sup>1)</sup>.

Um das Streuvermögen eines galvanischen Bades, nämlich sein Vermögen, auch vertiefte und sonst von der Anode ferner liegende Stellen des als Kathode eingehängten Gegenstandes gut mit Metall zu decken, zahlenmäßig festzulegen und den Einfluß zu bestimmen, welchen die Zusammensetzung des Bades, die Stromdichte usw. auf die Streuung ausüben, stellten

<sup>28)</sup> Nach Angaben der oben zitierten Autoren (s. Anm. <sup>24)</sup>) schmelzen die umkristallisierten Substanzen bei folgenden Temperaturen (unt. Zers.).

Fuchs:  $\alpha$ -Isomeres  $175-185^0$ ;  $\beta$ -Isomeres  $145-150^0$ ,

Worms: „ — „  $147-148^0$ ,

Iljinski: „  $190^0$  „ —

Spätere Forscher geben für sorgfältig gereinigte Präparate an:

Friedländer, Reinhardt, B. 27, 238 [1894]:  $\alpha$ -Isomeres  $193-194^0$ ;

Meisenheimer, Witte, B. 36, 4164 [1903]:  $\beta$ -Isomeres  $162-164^0$  (unt. Zers.).

<sup>1)</sup> K. Arndt und O. Clemens, Chem.-Ztg. 1922, 925.

wir gegenüber einer Anode 2 Kathoden hintereinander, von denen die vordere eine runde Öffnung von 20 mm Durchmesser hatte, und bestimmten durch Wägen, wieviel Metall auf dem vorderen, wieviel auf dem hinteren Kathodenblech abgeschieden wurde. Auf diese Weise fanden wir z. B., daß aus saurem Kupfersulfat-Bade 7%, dagegen aus cyankalischen Kupfer-Bade 39% des Kupfers auf der hinteren Kathode niedergeschlagen wurden. In einem gut streuenden Bade biegen die Stromlinien sehr weit von der geraden Linie zwischen Anode und Kathode ab, so daß z. B. in einem cyankalischen Silberbade fast ebensoviel Silber auf der Rückseite der Kathode abgeschieden wird, wie auf der Vorderseite, welche der Anode zugekehrt ist. Je geringeren Gehalt an den betreffenden Metall-Ionen das Bad hat, und je besser es leitet, um so größer ist im allgemeinen die Streuung. In Fortsetzung dieser Versuche haben wir nun die Verteilung des abgeschiedenen Metalles auf der Kathoden-Fläche studiert, indem wir an den verschiedenen Stellen die Dicke mit der Mikrometer-Schraube maßen, oder indem wir z. B. den Silber-Niederschlag ablösten, in winzige Quadrate zerschnitten und für jedes Quadrat die Silbermenge maßanalytisch ermittelten. Als wir die erhaltenen Werte aufzeichneten, bekamen wir öfter wellenförmige Kurven mit deutlichen Bergen und Tälern. Danach schalteten wir zwischen die Anode und die Kathode eine nicht leitende Scheidewand aus Glimmer oder aus Celluloid mit einem feinen Loch in der Mitte; nun schied sich das Metall in konzentrischen Ringen ab, die je nach dem Elektrolyten und den sonstigen Bedingungen sich mehr oder minder scharf ausprägten. Bei diesen Versuchen, welche Hr. Dr. Ploetz weiterführte, wurden aus saurer Kupfersulfat-Lösung (sog. Öttelscher Lösung, welche im Liter 150 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g Alkohol enthält) die Ringe auf versilbertem Kupferblech recht schön erhalten. Das Löchlein in der Scheidewand aus Celluloid war 1 mm weit, die Entfernung von der Anode zur Scheidewand 10 mm, von dieser zur Kathode 2 mm; die Stromstärke war 0.022 Amp. während 20 Min. Bei genauer Betrachtung können wir 6 Zonen, die abwechselnd heller und dunkler sind, unterscheiden; die äußerste Ringzone hat 16 mm Durchmesser. Unter dem Mikroskop zeigen sich in dem mittleren dunklen Kreis pilzförmige Gebilde, sog. Knospen, zusammengedrängt; sie erscheinen auch noch in der 2. Zone, wo die Stromdichte nicht mehr so groß ist. Besonders interessant wird das Bild, wenn man an die Grenze der äußersten Zone geht; wir können hier die einzelnen Kupfer-Krystalle unterscheiden, die sich aneinander reihen und Gruppen bilden, während durch die Lücken die Silber-Unterlage blinkt. Auch weiter außen, wo das bloße Auge keinen Kupfer-Niederschlag mehr schaut, sehen wir im Mikroskop noch Krystalle, die mit der Entfernung vom Ringsystem immer spärlicher werden.

Eine Erklärung für diese merkwürdige Ringbildung bietet sich, wenn man unter verschiedenem Winkel auf das die Ringe tragende Blech schaut, während es senkrecht belichtet wird. Es erscheinen bei schräger Aufsicht Zonen dunkel, welche beim senkrechten Draufschaugen hell waren und umgekehrt. Ausgezeichnet sind hierbei die Winkel  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $90^\circ$ ; z. B. erscheint der mittlere Kreis bei senkrechter Aufsicht dunkel, aber unter einem Winkel von fast  $90^\circ$ , also wenn das Auge in der Ebene des Bleches blickt, glänzend hell; daraus folgt, daß hier die reflektierenden Krystallflächen einen Winkel von  $45^\circ$  mit der Unterlage bilden.

Daß von Ring zu Ring die Lage der spiegelnden Krystallflächen sich ändert, erkläre ich mir dadurch, daß die Krystalle sich bekanntlich in der

Richtung der Stromlinien einzustellen suchen. Bei der benutzten Versuchs-Anordnung fallen die aus dem engen Loch herausstrahlenden Stromlinien immer schräger auf die Kathode, je weiter sie sich von der Mitte entfernen. Ich stelle mir vor, daß die Krystalle sich nur mit einer gewissen Gefügigkeit diesem Zwange beugen, bis mit immer schräger werdendem Stromlinien-Winkel sie plötzlich in eine neue Lage umspringen.

Überrascht war ich, daß alle Krystalle, welche ich um dieses Ring-system herum sah, ziemlich dieselbe Größe zeigten, nämlich rund 0.005 mm = 5  $\mu$ . Ich hatte nämlich erwartet, daß die einzelnen Krystalle mit der Entfernung immer kleiner würden, weil ja die Stromdichte und damit die auf der Flächen-Einheit abgeschiedene Kupfermenge immer geringer wird. Wir haben es hier mit einer Diffusions-Erscheinung zu tun. Die Krystallkeime, welche an besonders günstigem Platze ausgesät sind, wachsen auf Kosten ihrer Umgebung, indem sie sich das spärliche Kupfer aus einem beträchtlichen Umkreis zusammenrauben. Es wird von manchen Forschern angenommen, daß die ihrer elektrischen Ladung entledigten Kupferatome noch eine gewisse, wenn auch außerordentlich kurze Zeit beweglich sind, bevor sie sich auf der Kathode festsetzen; sie könnten also zu den bevorzugten Stellen herandiffundieren, so daß auf diese Weise weniger, aber größere Krystalle entstehen. Aber die Entfernung, welche von diesen entladenen Metallatomen zurückgelegt werden müßte, erscheint mir im vorliegenden Falle, zu groß. Ich bin daher auf eine andere Erklärung verfallen: Es ist bekannt, daß sich die saure Kupfersulfat-Lösung mit metallischem Kupfer unter Bildung von einwertigen Kupfer-Ionen umsetzt nach der Gleichung:  $Cu + Cu^{++} = 2 Cu^+$ . Diese Umsetzung ist umkehrbar; das Gleichgewicht ist bei höherer Temperatur stark zugunsten der einwertigen Kupfer-Ionen verschoben. Auf Grund der obigen Gleichung erklärt man z. B., daß bei der elektrolytischen Kupfer-Raffination viel Kupfer-Schlamm zu Boden sinkt, indem sich die an der Anode gebildeten einwertigen Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer und zweiwertigen Kupfer-Ionen umbilden. Im Sinne dieser Anschauung nehme ich an, daß der Strom zunächst ziemlich gleichmäßig die Krystallkeime aussät, daß dann aber die ungünstiger gelagerten Keime sich wieder auflösen, und daß umgekehrt an den günstigen Stellen Kupfer abgeschieden wird, indem die obige Umsetzung von rechts nach links verläuft.

Nachdem Hr. Dr. Ploetz eine Stellung in der Industrie angenommen hatte, mußte ich die Untersuchungen ruhen lassen, bis ich vorübergehend in Hrn. Dr. Kreil und jetzt endlich in Hrn. E. Reiß einen neuen Mitarbeiter für diese mühselige Arbeit fand. Wir begannen nun, ohne Scheidewand auf versilberter Kathode das Kupfer mit so kleiner Strommenge abzuscheiden, daß wir die einzelnen Krystalle noch messen und zählen konnten. Wir fanden für Bleche von 4×4 cm Größe, die zwischen 2 Anoden hingen, die Stromstärke von 8 Milliamp. geeignet. Der Elektrolyt war wieder die Öttelsche Kupfer-Lösung.

Wir zählten die einzelnen Kupfer-Krystalle bei 500-facher Vergrößerung mit Hilfe eines Okular-Netzmikrometers, welches 25 Felder enthielt; die Länge eines Feldes betrug, wie wir durch Vergleich mit einem Objektiv-Mikrometer feststellten, 30  $\mu$ . Indem wir an den verschiedenen Stellen des Bleches 100—150 Felder auszählten, gelangten wir zu einem Mittelwert, der z. B. für 8 Milliamp. 5 Min. lang 25 Teilchen auf das Feld betrug; als wir ein Bad ohne Alkohol ansetzten, zählten wir ebenfalls im Mittel 25 Teilchen. Als wir dagegen mit 40 mA nur 1 Min. lang elektrolysierten, zählten wir 140 Teilchen;

4 mA während 10 Min. ergaben nur 17 Teilchen. Daß bei der geringeren Stromstärke nachher weniger Kupferteilchen vorhanden sind, wird darauf beruhen, daß verhältnismäßig viele Teilchen wieder aufgelöst wurden, wozu ihnen dagegen bei hoher Stromdichte wenig Zeit bleibt. Als wir mit 4 mA nur 5 Min. gearbeitet hatten, zählten wir 8 Teilchen; als wir dieses Blech nochmals einhängten und wieder mit 4 mA 5 Min. elektrolysierten, zählten wir nachher gar nur 7 Teilchen im Feld, welche sich auffälligerweise in Gruppen zu 3 oder 4 zusammengeschlossen hatten; auch hier sind die fehlenden Teilchen von dem Elektrolyten aufgefressen worden. Als wir das Bad auf 0° kühlten, ergaben sich bei 8 mA und 5 Min. 83 Teilchen, als wir dagegen auf 35° erwärmen, nur 5 Teilchen im Feld. Als wir ferner die Lösung auf das 10-fache verdünnten, stieg die Zahl auf 75.

Höhere Stromdichte, Abkühlen oder Verdünnen vermehrt also die Zahl der Kupfer-Krystalle, Erwärmen oder Erniedrigen der Stromdichte vermindert sie. Was die Größe der Teilchen anlangt, so fanden wir sie bei diesen Versuchen für die Öttsche Lösung bei Zimmer-Temperatur und 8 mA zu etwa 1.5 μ. Dagegen für 40 mA zu etwa  $\frac{1}{2}$  μ. Auch bei 0° waren die zahlreichen Teilchen zumeist nur ungefähr  $\frac{1}{2}$  μ groß; bei 35° dagegen hatten die wenigen Teilchen eine Größe bis zu 5 μ. Auffälligerweise erschienen in dem aus warmem Bade erhaltenen Kupferniederschlag längliche Krystallchen, die bis zu 6 μ lang waren. Solche stäbchenförmigen Krystalle hatte ich schon früher einmal in einem einzigen Falle bekommen, nämlich als ich den Elektrolyten von unten nach oben an der Kathode vorbeiströmen ließ. Auch in dem warmen Bade ist sicherlich wegen des Temperatur-Unterschiedes zwischen Boden und Oberfläche eine Strömung vorhanden. Daß die Stäbchen nicht alle sich nach einer Richtung strecken, sondern eine Art Wirbelbewegung andeuten, mag darauf beruhen, daß tatsächlich in der Flüssigkeitsschicht, welche der Kathode anliegt, Wirbelströme auftreten, wenn der Elektrolyt bewegt wird.

Weil wir die mittlere Zahl der Krystalle im Feld kennen, so ergibt sich ohne weiteres die Gesamtzahl der Krystalle auf der Kathodenfläche, z. B. bei 25 Teilchen im Feld für die gesamte Fläche von 32 qcm zu 89 Millionen. Aus der gemessenen Größe der Krystalle und dem spezif. Gew. des Kupfers ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die Krystalle Würfelform haben, das Gewicht der einzelnen Krystalle, so daß wir schließlich auf diesem Wege das Gesamtgewicht des niedergeschlagenen Kupfers errechnen können.

Nehmen wir an, daß die einzelnen Würfelchen eine Kantenlänge von 1.5 μ haben und setzen das spezif. Gew. des Kupfers zu 8.7 an, so ergibt sich für jene 86 Millionen Kupfer-Krystalle ein Gesamtgewicht von 2.4 mg. Der Strommenge von 8 mA während 5 Min. entspricht nach dem Faradayschen Gesetz eine Kupfermenge von 0.8 mg; die Wägung selber ergab uns  $\frac{1}{2}$  mg.

Der Unterschied zwischen dem oben berechneten und dem unmittelbar gefundenen Wert erscheint größer dadurch, daß wir in Wirklichkeit nicht ausgebildete Würfel vor uns haben, sondern Krystallite, welche noch großen Teils sozusagen in der Unterlage sitzen. Die Beobachtung, daß bei diesem zur Rechnung benutzten Niederschlag bei gerader Draufsicht nichts von dem Kupfer zu sehen war, wohl aber unter 90° das Blech mit dem roten Kupfer-Niederschlag besät erschien, deutet darauf hin, daß die Kupfer-Krystalle dachförmig mit einem Böschungswinkel von 45° gelagert sind. Wir dürfen also das Volumen des Würfels höchstens zur Hälfte, wahrscheinlich sogar nur zu  $\frac{1}{3}$  in die Rechnung einsetzen und gelangen auf diese Weise schließlich zu einem errechneten Gesamtgewicht des Niederschlages von rund 1 mg, was recht gut mit den unmittelbar gefundenen Daten übereinstimmt.

Die Übereinstimmung wird sogar noch besser, wenn wir berücksichtigen, daß nicht alle Kupfer-Teilchen  $1.5 \mu$  groß, sondern nicht wenige noch etwas kleiner sind.

Wir haben auch mit anderen Niederschlägen dieselbe Rechnung durchgeführt und ebenso günstige Resultate gefunden.

Ein Zusatz von 0.1% Gelatine zum sauren Kupferbade macht die Kupfer-Teilchen so klein, daß sie unterm Mikroskop nicht mehr einzeln gesehen, geschweige denn gezählt werden können. Aus cyankalischem Kupfer-Bade erhielten wir mit 8 mA in 5 Min. einen gleichmäßigen Kupfer-Überzug, in welchem einzelne Teilchen ebenfalls nicht zu sehen waren; die überschlägige Rechnung ergibt hier, daß der gleichmäßige Kupfer-Überzug nur  $0.05 \mu$  dick ist. Krystalle von  $0.05 \mu$  Größe können wir aber auch im besten Mikroskop unter günstigsten Bedingungen nicht mehr erkennen.

Ich führe diese Untersuchungen nach Möglichkeit weiter fort und gedenke, sie auch auf andere Metalle auszudehnen.

Charlottenburg, den 17. XI. 1928.

## 8. Erik Hägglund: Über den Einfluß von Zuckerarten auf die Stabilität von Bisulfit-Lösungen.

(Eingegangen am 17. November 1928.)

In einer vorläufigen Mitteilung habe ich den Einfluß von Zuckern auf die Stabilität des Sulfits kurz erwähnt<sup>1)</sup>. Wir fanden, daß Glucose in einer Konzentration von 2 g in 100 ccm  $\text{SO}_2$ -Lösung von Natriumbisulfit entspr. der Analyse:  $\text{Na}_2\text{O} = 1\%$ ,  $\text{SO}_2 = 4\%$ , die bekannte Zerfallsreaktion  $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , beschleunigt. In dem Moment, in dem sich Schwefel abzuscheiden beginnt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter, und zwar durch die dauernd neugebildeten Mengen Schwefel in immer stärkerem Ausmaße. Die Reaktion verläuft in vorliegendem Falle nicht quantitativ. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt schließlich infolge der Erhöhung der Acidität rasch ab<sup>2)</sup>.

Für die Sulfit-Zellstoff-Kochung ist es wichtig, daß das Sulfit möglichst stabil bleibt, denn in dem Maße wie das Alkali von stärkeren Säuren in Beschlag genommen wird, hört die Pufferwirkung der Kochsäure auf, und die Acidität kann schließlich so groß werden, daß die Lignosulfonsäure in der festen Phase (dem Zellstoff) auf einmal unter Dunkelfärbung verharzt (Schwarzkochung). Aber auch in den Fällen, in denen die Kochung vorher abgebrochen wird, ist es für die Qualität des Stoffs nachteilig, wenn infolge der Schwefelsäure-Bildung die Acidität der Kochsäure zu hoch ansteigt. Infolgedessen muß man befürchten, daß bei dem Aufschluß mit durch sogenanntes „Überlaugen“ erhaltenen Kochsäuren, die von vornherein mehr oder weniger große Mengen Zucker enthalten, die Qualität des Zellstoffs unter Umständen leiden wird. Dies haben wir auch bestätigen können<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ingenjörsvetenskaps-Akademiens meddelanden 1928, No. 86.

<sup>2)</sup> vergl. hierzu Foerster und Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. Chem. 128, 245 [1923].

<sup>3)</sup> Hägglund, Papierfabrikant 24, 657 [1928].