

Diese Auffassung unterscheidet sich wesentlich von der Annahme, die Reaction zwischen Jodmethyl und der tertiären Base finde überhaupt nicht statt, die gerechtfertigt wäre, wenn das quaternäre Jodid nicht existenzfähig wäre.

Der Grund für die ausserordentliche Verlangsamung der Reaction, der für eine Anzahl von ähnlichen Fällen als »Sterische Hinderung« bezeichnet wird, ist die Ansammlung grösserer Atomcomplexe in der Nähe des reagirenden Atoms. Wenn man für die geschilderten Verhältnisse den Ausdruck »Sterische Verlangsamung« wählt, so würde die sterische Hinderung als Grenzfall derselben zu betrachten sein. In dieser Definition würde die sterische Hinderung keineswegs den Schluss erlauben, das betreffende Additions- oder Reactions-Product sei nicht existenzfähig und komme deshalb eben nicht zu stande. Es wird verständlich, wie durch die Wahl energischer wirkender Reagentien oder labilerer Gruppen die sterische Verlangsamung compensirt wird und man zum gesuchten Körper gelangt.

Universitätslaboratorium Genf.

#### 424. Richard Amberg: Ueber die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen.

[XIV. Mittheilungen über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen].

(Eingegangen am 9. Juli 1903.)

Die quantitative elektrolytische Fällung von Zink aus schwach sauren Lösungen erfordert eine ständige Aufsicht; die Verwendung alkalischer Lösungen ist zwar des Oefteren in der Literatur erwähnt, niemals aber systematisch durchgeführt worden, sodass die vorhandenen Angaben sich nicht ohne Weiteres auf alle Fälle übertragen lassen. Zudem brachten die Arbeiten von Hantzsch<sup>1)</sup> und Rubenbauer<sup>2)</sup> in die Beurtheilung der Constitution alkalischer Metalllösungen neue Gesichtspunkte, die möglicherweise zur Aufklärung des elektrolytischen Verhaltens solcher Lösungen dienen konnten.

Nach Hantzsch (l. c.) verdient Zinkhydrat kaum noch den Namen einer Säure, »da Alkalizinkate in wässriger Lösung sich in erheblicher Menge überhaupt nicht nachweisen liessen«. Darnach scheinen alkalische Zinklösungen »die Hauptmenge des Zinkhydrats in kolloidaler Form zu enthalten«. Wie auch seine Messungen der

1) Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289. 2) ibidem 39, 331.

Leitfähigkeit zeigen, können zinkhaltige Anionen nur in sehr geringer Anzahl in solchen Lösungen enthalten sein, Zinkmetall-Jonen als deren Spaltungsproducte also in kaum bestimmbar Mengen, da man nicht annehmen kann, dass das kolloidale Zinkhydroxyd Metallionen bildet. Bezüglich der elektrolytischen Ausfällung des Metalls liegen hier also die Verhältnisse ähnlich wie bei complexen Salzen, die bekanntlich häufig mit Erfolg zur Ausfällung des in ihrem Anion auftretenden Metalles benutzt werden.

Aus Rubenbauers Arbeit »Ueber die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natronlauge« (l. c.) folgt, wenn wir für Kalilauge ein entsprechendes Verhalten annehmen dürfen, dass für jede Temperatur und Concentration der Lauge ein Maximalwerth an dauernd in Lösung bleibendem Zinkhydroxyd besteht, bei dessen Ueberschreitung bis 90 pCt. der ganzen Zinkmenge plötzlich wieder ausfallen kann. Während der Elektrolyse muss also soviel Alkali im Ueberschuss zugegen sein, dass diese Erscheinung in dem ganzen in Betracht kommenden Temperatur- und Concentrations-Bereich ausgeschlossen ist. Da sich ferner bei den ersten Versuchen zeigte, dass das aus schwachen Alkalilaugen gefällte Elektrolytzink leicht schwammig wird, so steht zu vermuthen, dass die Feststellung des Verhältnisses Alkalihydroxyd: Zinkhydroxyd von massgebender Bedeutung für die Ermittlung der günstigsten Zusammensetzung des Elektrolyten ist. In der That stellte sich heraus, dass von einer unteren Grenze der specifischen Dichte an aufwärts nicht die Concentration der Lauge sondern obiges Verhältniss über die Güte des Metallniederschlages entscheidet und selbst — *ceteris paribus* — einen constanten Werth annimmt.

Eine Abweichung der vorliegenden Versuche von der üblichen elektroanalytischen Praxis besteht in der Verwendung von Nickel als Kathodenmaterial, welches in diesem Falle dem Platin vorzuziehen sein dürfte. Bekanntlich legiren sich Zinkbeschläge so innig mit dem Platin der Kathode, dass sie nicht ohne starken chemischen Angriff des Letzteren entfernt werden können. Obwohl nun wiederholt andere Metalle als Kathoden vorgeschlagen sind, ist man doch im allgemeinen darauf zurückgekommen, das Platin für die Fällung von Zink und anderen Metallen mit einem Ueberzuge von Silber oder Kupfer zu versehen, eine Methode, die sowohl Zeit erfordert als auch die Quelle von Ungenauigkeiten sein kann. Da auch eine Silberschale sich nicht bewährte, so verwandte ich auf Anrathen des Hrn. Sturm Nickel in Form von flachen Blechen, Cylindern und Schalen<sup>1)</sup>. Von

<sup>1)</sup> Eine Schale aus Reinnickel, genau nach der Classen'schen Form der Platinschale gearbeitet, wurde mir vom Westfälischen Nickelwalzwerk in Schwerte geliefert.

Kali- und Natron-Lauge wird dieses Metall nicht merklich angegriffen, das Zink haftet fest darauf und lässt sich durch kalte, verdünnte Salzsäure so schnell wieder ablösen, dass das Nickel selbst nur einen sehr geringen Gewichtsverlust erleidet. Mattirte und hochglanzpolierte Oberflächen sind gleich gut brauchbar, sofern sie nur gleichmässig bearbeitet sind. Die Aussenfläche der Schalen ist zweckmässig blank polirt.

Die Anode bestand in allen Versuchen aus Platin und zwar je nach der gewählten Kathode in Form eines senkrecht stehenden Drahtes, einer Spirale oder Scheibe.

Den einfachsten Fall unsres Elektrolyten stellt das System Alkali-lauge-Zink dar. Vor näherem Eingehen auf die fixen Alkalien wurden einige Versuche mit ammoniakalischen Zinklösungen angestellt, jedoch ohne Erfolg: das Metall fällt zwischen 20° und 80° schwammförmig aus und ermöglicht nur mit den im Vergleich zu den später angewandten Stromdichten sehr niedrigen Werthen von  $ND_{100} = 0.02$  bis 0.05 Ampère, geringe Mengen Zink festhaftend abzuscheiden. Erst Zusätze von Cyankalium, wie sie Millot<sup>1)</sup> schon anwandte, ergeben gut brauchbare Metallbeschläge, dehnen aber die Zeit der Fällung auf 12 Stunden aus. Dabei erzeugen ammoniakalische Lösungen infolge ihrer starken Verdunstung breite oxydische Ränder und greifen auch leicht das Nickel an.

Bessere Ergebnisse wurden mit Natronlauge und besonders mit Kalilauge erzielt. Da die aus Letzterer erhaltenen Abscheidungen stets ein noch helleres und besseres Aussehen besaßen als die aus Ersterer, so wurden die folgenden systematischen Versuche fast nur mit Kalilauge durchgeführt, doch erscheint es nicht ausgeschlossen, dass absolut reine Natronlauge sich ebenso brauchbar erweisen wird.

Besteht der Elektrolyt<sup>2)</sup> nur aus Kalilauge und Zink, so muss für die unten erwähnten Stromdichten das Verhältniss der Molekularzahlen Kalium zu Zink mindestens  $\frac{m_1}{m_2} = 45$  betragen, wobei die spezifische Dichte der Lauge nicht unter 1.05 sinken darf.

Häufiger wird jedoch der Fall eintreten, dass das Zinksalz einer Mineralsäure in der Lauge zu lösen ist<sup>3)</sup>. Alsdann erhöht sich das Molekularverhältniss  $\frac{m_1}{m_2}$  nicht nur um den zur Sättigung des Anions erforderlichen Betrag an Kaliumhydroxyd sondern um einen höheren. Die eingangs erwähnte untere Grenze für die Dichte der Lauge be-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 37, 339.

<sup>2)</sup> Dargestellt durch anodisches Lösen von reinem Zink in Kalilauge.

<sup>3)</sup> Man giebt vortheilhaft hochconcentrirte Kalilauge zur Lösung des Salzes und verdünnt dann bis zum gewünschten Grade.

trägt etwa 1.06, während pro Mol Zink als Minimum 75 Mol Kaliumhydroxyd anzuwenden sind. Man ist dann sicher, einen gleichmässigen, festhaftenden Niederschlag von der charakteristischen Farbe des Zinks zu erhalten; dasselbe gilt für alle Dichten aufwärts bis 1.40 und alle Werthe  $\frac{m_1}{m_2}$  bis ca. 400.

Der Einfluss verschiedener mit dem Zink eingebrachter Anionen auf den Ausfall der Elektrolyse stellt sich folgendermassen dar: Schwefelsäure und Salzsäure sind gleich gut verwendbar, nur besitzt die Letztere für hohe Dichten der Kalilauge den Vorzug leichterer Löslichkeit ihres Kaliumsalzes. Nitrate ergeben schwammiges Zink, wie auch die Untersuchungen von Mylius und Fromm<sup>1)</sup> erwarten lassen. Weinsäure blieb von der Benutzung ausgeschlossen, da sie Kohlenstoff in die Metalle einführen kann.

Eine eigenartige Wirkung hat ein Zusatz von Cyankalium, wie er schon mehrfach vorgeschlagen ist; in genügender Menge zugesetzt — etwa 1 g auf 100 ccm — verleiht es dem Zink eine bläuliche, fast spiegelblanke Oberfläche, und zwar am besten, wenn die Flüssigkeit mit Cyankalium vor Einschalten des Stromes bis nahe zum Sieden erhitzt wird. Die quantitative Ansfällung dauert jedoch 3—4 mal so lange wie die ohne Zusatz. Das vorherige Erwärmen scheint die Complexbildung durch Cyankalium zu beschleunigen, und das complexe Salz kann günstig auf die Beschaffenheit des Metallniederschlags wirken; zugleich aber wird die Concentration der Wasserstoffionen so stark herabgedrückt, dass eine viel geringere Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Welchem dieser beiden Umstände die günstige Wirkung zu verdanken ist, lässt sich hier nicht entscheiden.

Als niedrigste Abscheidungsspannung des Zinks zwischen Platin und Nickel wurden 2.6 Volt bei 20° beobachtet. Sobald jedoch die Kathode ganz mit Zink überdeckt ist, beträgt die Abscheidungsspannung bei 20° und ca. 2 cm Entfernung der Elektroden 3.0—3.1 Volt sowohl gegen Nickelblech wie gegen die Schalenform. Die Elektrolyse beginnt mit stürmischer Entwicklung von Wasserstoff, die allmählich, entsprechend seiner Ueberspannung am Zink von 0.49 Volt<sup>2)</sup>, in dem Maasse nachlässt, wie die freie Nickeloberfläche verschwindet.

Die Stromdichte richtet sich einerseits nach der Temperatur und darf andererseits um so grösser sein, je mehr überschüssige Kalilauge in der Flüssigkeit enthalten ist. Ist die Temperatur dauernd höher

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 144.

<sup>2)</sup> Dieser Werth stellt die Differenz der von Caspari gemessenen Ueberspannungen des Wasserstoffs an Zink und Nickel, bezogen auf platinirtes Platin, dar.

als 60°, so wird das Metall schwammig abgeschieden, bei 40° gelingt es, festhaftende Beschläge zu erhalten, doch ist mit der Einhaltung dieser Temperatur kein sichtlicher Vortheil verbunden, zumal mit weiter abnehmender Temperatur das Metall ein besseres Aussehen zeigt. Als günstig für die schnellere Abscheidung des Zinks erwies es sich jedoch, den Elektrolyten mit einer Anfangstemperatur von 60–70° in den Stromkreis einzuschalten und nach der Abkühlung bei gewöhnlicher oder der wenig höheren, durch die Stromwärme erzeugten Temperatur zu arbeiten. Man hat dann nur in den ersten etwa 10 Minuten für eine Klemmenspannung von 3 Volt zu sorgen, die bei der guten Leitfähigkeit der warmen Lösung eine nach den Versuchsbedingungen wechselnde Normaldichte von 1.5–3 Ampère pro 100 qcm bedingt, und die Stromstärke gemäss der fortschreitenden Abkühlung auf eine Dichte von etwa 0.5 Ampère zu verringern. Ist die grössere Menge des Metalles ausgefällt, so muss die Stromdichte wieder beträchtlich erhöht werden und darf 3 Ampère überschreiten, ohne die Brauchbarkeit des Niederschlages zu beeinträchtigen. Auf diese Weise gelangt man in 3–5 Stunden zum Ziel und erhält um so glattere metallische Beschläge, je niedriger die Stromdichte während des mittleren Zeitabschnittes gewählt wird. In der angegebenen Zeit lassen sich leicht bis 0.3 g Zink auf 100 qcm der Kathodenoberfläche niederschlagen.

Wärmt man den Elektrolyten nicht vor, so sind alle Stromdichten von 3 bis herab zu 0.02 Ampère anwendbar<sup>1)</sup>, doch läuft man bei den hohen Dichten Gefahr, die Flüssigkeit so stark zu erwärmen, dass Schwambildung eintritt, und hat bei den niedrigen Stromdichten eine ebenso lange Dauer des Vorganges zu verzeichnen wie nach dem Zusatz von Cyankalium.

Bevor das ausgefällte Metall mit Luft in Berührung kommt, muss es abgekühlt sein, da sonst sein Gewicht, wie Ausspülen mit heissem Wasser zeigt, durch Oxydation leicht um 0.6 pCt. zunimmt.

Drei Beleganalysen von Zinksulfat mögen die Ausführung der Methode verdeutlichen:

Angewandt g	Stromdichte Ampère auf 100 qcm	Elektroden- spannung Volt	Temperatur	Dauer Stdn.	Gefunden pCt. Zink
0.6074	0.1–0.5	3.1–3.5	20°	5	22.79
0.5724	0.2	3.1	20°	7	22.75
0.5172	0.5	3.1–3.3	20°	4	22.70

<sup>1)</sup> Blech- und Cylinder-Elektroden wurden zur Ermittlung der Normaldichte mit ihrer doppelseitigen Oberfläche in Rechnung gezogen; dabei ergaben sich interessante Beobachtungen über die Vertheilung des abgeschiedenen Metalles und ihre Abhängigkeit von der Stromdichte. Dieselben bleiben einer späteren Bearbeitung vorbehalten.

Kurz erwähnt seien noch einige Versuche über den Einfluss anderer Kationen. Ammoniak in geringer Menge, wie es z. B. bei der Verwendung von Zinkammoniumsulfat entsteht, ist unschädlich, ebenso die Gegenwart von Hydroxyden der alkalischen Erden. Von Magnesium und Aluminium lässt sich Zink mit Hilfe der angegebenen Methode trennen. Die Hydroxyde von Wismuth, Blei und Kupfer sind ebenfalls in Kalilauge mehr oder weniger löslich. Das Wismuth besitzt jedoch in den angewandten Lösungen eine Abscheidungsspannung von 3.1 Volt und lässt sich demgemäss stets in dem ausgefallenen Zink nachweisen. Blei und Kupfer dagegen scheiden sich bei höchstens 2.5 bezw. 2.8 Volt ab, sodass, trotzdem das Blei immer schwammig ausfällt, Versuche über eine Trennung desselben von Zink noch durchgeführt werden sollen. Mangan geht, obgleich der grössere Theil sich als Hydroxyd abscheidet, in geringen Mengen mit in das Zink über, während bei Gegenwart von Eisensalzen in der Lösung die Farbe des Zinkniederschlages schon unzweideutig auf Eisengehalt schliessen lässt.

Kurz zusammengefasst besagen obige Ausführungen:

1. Die elektroanalytische Fällung von Zink aus alkalischen Lösungen ist ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich.

2. Die Fällung bedarf keiner ständigen Aufsicht, wenn man auf 0.5 g Zink 40 g Aetzkali bei einem Gesamtvolumen von 150 ccm anwendet, die Lösung 60—70° warm mit 3.0—3.1 Volt beschickt und die Stromdichte nach der Abkühlung auf ca. 0.5 Ampere einstellt.

3. Nickel eignet sich bei dieser Art der Fällung vorzüglich zum Material der Kathode.

Aachen, 8. Juli 1903.

#### 425. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger: Ueber das 3-Aminophtalimid.

(Eingegangen am 3. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung v. Hrn. O. Diels.)

Beschäftigt mit der Erforschung des Zusammenhanges zwischen der Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe und dem Zustande des Benzolringes in Aminocarbonsäuren, haben wir gelegentlich der Darstellung der 3-Aminophtalsäure einige neue und unerwartete Thatsachen aufgefunden. Wir versuchten diese Säure nach dem von Onnertz<sup>1)</sup> gegebenen Verfahren durch Reduction von 3-Nitrophtalsäure mit Eisen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3746 [1901].