streng genommen keine Oxydationsstufe ohne mindestens Spuren ihrer nächst niederen Verbindungsstufe existieren kann, dass also z. B. im $FeBr_3$ endliche Mengen Ferrosalz und freies Brom vorhanden sein müssen; denn solange diese fehlen, ist gemäss der Formel die Tendenz zu ihrer Bildung unendlich gross. Die für das Gleichgewicht nötigen Quantitäten der benach-

barten Verbindungsstufe sind jedoch meist so klein, dass sie sich dem chemischen Nachweis entziehen. Das Beispiel des Cuprijodids zeigt jedoch, dass es auch einmal anders sein kann.

Das bekannte Wort „natura non facit saltus“ gilt also cum grano salis auch hier.

Breslau, 14. Juni 1903.

(Eingegangen: 14. Juni.)

ÜBER ZERSETZUNGEN IN CYANKALISCHEN SILBERBÄDERN.

Von *Eduard Jordis* und *Wilh. Stramer*.

Der eine von uns¹⁾ wies schon früher darauf hin, dass die Vorgänge, welche sich in cyankalischen Silberbädern während des Betriebes abspielen, noch keineswegs aufgeklärt sind. Namentlich über die Gründe des Cyanverlustes, der eine zeitweise Regenerierung der Bäder nötig macht, kann man sich noch keine genügende Vorstellung bilden. Ferner fehlen noch Untersuchungen darüber, ob ein mit Chlorsilber angesetztes, also Chlorionen enthaltendes Bad brauchbar ist. Es hat ja jedenfalls den geringeren Widerstand für sich; nach der Gleichung

wird ausserdem anodisch die Lösung des Cyansilbers erleichtert, also eine Verschlammung der Anoden hintangehalten. Wir haben die Gelegenheit, Bäder im Betriebe zu beobachten, benutzt, um Beiträge zur Beantwortung dieser Fragen zu sammeln.

Zu dem Zwecke wurden drei Bäder bestimmt, von denen zwei mit Cyansilber eines mit Chlorsilber angesetzt war. Im übrigen war in allen dreien alles ganz gleichmässig gehalten; Zusätze, Konzentration, Volumen und bei Verwendung gleich grosser Wannen auch die Oberflächen der Elektrolyte, Temperatur, Bewegung u. s. w. stimmten vollkommen überein. Das Chlorid- und ein Cyanbad waren im Betriebe, das zweite Cyanbad blieb als Vergleichslösung dicht neben dem ersten stromlos stehen. Auf dieses konnte also nur die Kohlensäure und der Sauerstoff²⁾ der Luft einwirken, auf die anderen ausserdem der elektrische Strom. Zu gleichen Zeiten ausgeführte Analysen gestatteten die nötigen Vergleiche.

Dass die Kohlensäure, die ja eine cyankalische Silberlösung glatt zersetzt⁴⁾, den Cyanverlust nicht allein bedingt, hat schon Herr Stockmeier⁵⁾ betont. Denn in alten Silber-

bädern findet sich Ammoniak, Cyanammonium und Kaliumformiat, die durch Nebenreaktionen entstehen. Ueber die Art, den Umfang und die Produkte der letzteren ist aber gar nichts bekannt. Nun kann man an eine verseifende Wirkung des Wassers bei Gegenwart von Alkali denken, wenn man die Blausäure als Nitril auffasst; ferner an Oxydationen durch den Sauerstoff der Luft oder durch anodische Stromarbeit, und an eine kathodische Reduktion zu Amin. Ueber solche elektrolytische Reaktionen musste unsere Anordnung wenigstens qualitativ Aufklärungen ergeben. Für quantitative Messungen ist der Betrieb ja natürlich weniger geeignet. Die Manipulationen an den Bädern, die Schwierigkeit, trotz angebrachter Niveaumarken das Volumen konstant zu halten, wechselnde Beanspruchung der Bäder und dergl. bilden unvermeidliche Fehlerquellen, welche die Forschung im Laboratorium nicht kennt. Man muss dies bei Beurteilung des folgenden Zahlenmaterials beachten, dessen quantitative Kontrolle und Weiterbildung Sache der Laboratoriumsuntersuchung ist.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Beobachtungen an dem stromlosen und dem arbeitenden Cyanbade zusammengestellt. Der Cyan- und der Karbonatgehalt sind titrimetrisch bestimmt, letzterer durch Fällung mit Baryum-

nitrat, Lösen des Baryumkarbonates in $\frac{n}{2}$ Sal-

petersäure und Resttitration mit $\frac{n}{2}$ Natronlauge. Die Ergebnisse sind als KCN und K_2CO_3 berechnet. Wenn nur die Kohlensäure der Luft den Cyanverlust verursacht, so müssten nach der Gleichung $2(CN)' + H_2CO_3 = CO_3'' + 2HCN$ jedem gefundenen Mol K_2CO_3 zwei Mol verschwundenes KCN entsprechen. Es wurde daher die gefundene Menge K_2CO_3 auf KCN umgerechnet und zu der am gleichen Tage bestimmten Menge KCN hinzugezählt. Stimmte die so erhaltene Summe an KCN mit der angewandten Menge überein, dann war keine andere Reaktion eingetreten. War sie kleiner, so bestehen Nebenreaktionen, die Cyan verbrauchen. War sie grösser, so musste ein

1) Jordis, die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, W. Knapp, Halle a. S., 1901, S. 34, 35 u. 37.

2) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie 18 (1895), 60 bis 69.

3) Farup, Zeitschr. f. Elektrochemie 8 (1902), 569f.

4) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chemie 6 (1890), 101.

5) Handbuch der Galvanostegie, W. Knapp, Halle a. S., 1899, S. 54.

Gleichgewichtszustand zwischen $(CN)'$ und $(CO_3)''$ bestehen. Dies zeigte sich auch im Anfang jeder Reihe; Kohlensäure wird aufgenommen, ohne die entsprechende Menge Cyan zu verdrängen. Später aber ist mehr Cyan verschwunden, als der Karbonatmenge entspricht, also bestehen Nebenreaktionen.

Der Cyanverlust und die Karbonatzunahme sind beim arbeitenden Bade immer grösser als beim stromlosen, auch bei der Berechnung auf einen Tag. Im übrigen schwanken letztere Zahlen stark, aber Zunahme und Abnahme gehen bei beiden Lösungen parallel, so dass in der That atmosphärische Einflüsse vorliegen müssen. Vermutlich wird der Grund in der Windrichtung bei feuchter, schwerer Luft zu suchen sein, wodurch die Gase mehrerer benachbarter Kamine dem Arbeitsraume zugeweht werden. Doch sind die Zahlen der Wintermonate niedriger als die des Frühjahres und Herbstes. Diese an sich schon lange beobachtete Erscheinung kann vielleicht auf Temperaturein-

flüsse zurückgeführt werden. An sehr kalten und sehr warmen Tagen arbeiten die Bäder unbefriedigend und bedürfen häufiger der Regenerierung. In den Uebergangszeiten sinkt aber in der Nacht eventuell die Temperatur stark, weil nicht mehr geheizt wird. In dem Chloridbade ist der Cyanverlust und die Karbonatzunahme noch weit bedeutender, so dass das Chloridbad viel häufiger regeneriert werden muss, wie Tabelle 2 zeigt, bei der der Einfachheit halber nur die Karbonatmengen verzeichnet sind.

Die vermehrte Karbonatbildung kann nur durch eine vermehrte anodische Oxydation zustande kommen, an der offenbar die Chlorionen Schuld tragen. Diesem Nachteil steht gegenüber der Vorteil, dass der Widerstand nur zwei Drittel von dem des reinen Cyanidbades beträgt und ohne Schaden, namentlich ohne Verschlammung der Anoden, bis zu höherem Gehalt an Karbonat mit relativ starken Strömen gearbeitet werden kann. Für die Praxis ergibt die Kalkulation, welche Vorteile überwiegen.

Tabelle 1.

Datum	Vergleichslösung							Bad im Betrieb						
	gefunden in 1 Liter Gramm		Zunahme K_2CO_3			berechnet		gefunden in 1 Liter Gramm		Zunahme K_2CO_3			berechnet	
	KCN	K_2CO_3	Gramm	in Tagen	in einem Tage	KCN aus K_2CO_3	Summa KCN	KCN	K_2CO_3	Gramm	in Tagen	in einem Tage	KCN aus K_2CO_3	Summa KCN
1902														
4. IX.	16,62	0,6920	—	—	—	0,6522	17,27	15,96	0,692	—	—	—	0,6522	17,27
8. „	16,62	0,8625	0,1705	4	0,0426	0,8130	17,43	15,96	1,035	0,343	4	0,086	0,9953	16,96
15. „	16,32	1,035	0,173	7	0,0247	0,9953	17,31	15,36	1,208	0,173	7	0,0247	1,139	16,50
22. „	15,72	1,380	0,345	7	0,0493	1,301	17,02	13,92	1,725	0,517	7	0,074	1,626	14,55
2. X.	14,48	1,725	0,345	10	0,0345	1,626	16,11	12,36	2,415	0,690	10	0,069	2,276	14,64
28. „	14,40	2,588	0,863	26	0,0332	2,440	16,84	13,68	3,450	1,035	26	0,040	3,252	16,93
	Summa:		1,8965	54	0,0351			Summa:		2,758	54	0,051		
regeneriert!														
8. XI.	16,20	0,6900	—	—	—	0,6503	16,85	16,20	0,69	—	—	—	0,6503	16,89
17. „	16,08	0,6900	0,0	9	0,0	0,6503	16,73	15,72	0,86	0,17	9	0,019	0,8106	16,53
14. XII.	14,40	1,035	0,345	27	0,013	0,9953	15,40	19,80 ¹⁾	1,725	0,865	27	0,032	1,626	21,42
23. „	14,00	1,897	0,862	9	0,096	1,788	15,78	18,60	2,415	0,690	9	0,077	2,276	20,87
1903														
12. I.	14,00	2,420	0,523	20	0,026	2,281	16,28	18,60	3,278	0,863	20	0,043	3,089	21,87
26. I.	13,20	3,450	1,030	14	0,073	3,252	16,45	16,80	4,14	0,862	14	0,061	3,902	20,70
2. II.	13,02	3,450	0,0	7	0,0	3,252	16,27	16,08	4,658	0,518	7	0,074	4,391	20,47
9. „	12,36	3,450	0,0	7	0,0	3,252	15,61	15,30	5,00	0,342	7	0,049	4,713	20,01
23. „	12,40	4,490	1,04	14	0,074	4,157	16,55	14,64	5,52	0,52	14	0,037	5,202	19,84
2. III.	12,00	4,490	0,0	7	0,0	4,157	16,15	13,68	5,86	0,34	7	0,050	5,524	19,20
9. „	12,00	4,490	0,0	7	0,0	4,157	16,15	13,50	5,70	—	7	—	5,373	18,87
24. „	12,00	4,490	3,800	131	0,029	4,157	16,15	—	—	5,170	131	0,04	—	—
regeneriert!														
5. IV.	19,32	—	—	—	—	—	—	19,32	—	—	—	—	—	—
15. „	19,08	—	—	—	—	—	—	18,78	—	—	—	—	—	—
18. „	19,10	0,8625	0,8625	13	0,066	0,8130	19,91	18,80	0,8625	0,8625	13	0,066	0,8130	19,61
21. „	18,72	0,8625	0,0	3	0,0	0,8130	19,53	18,24	1,035	0,173	3	0,055	0,9953	19,23
23. „	18,36	1,035	0,173	2	0,086	0,9953	19,35	18,00	1,380	0,245	2	0,122	1,301	19,30
28. „	18,24	1,5525	0,417	5	0,083	1,462	19,70	17,64	1,8975	0,517	5	0,103	1,788	19,42
4. V.	17,76	2,070	0,518	6	0,086	1,951	19,71	17,40	2,415	0,518	6	0,086	2,276	19,67
12. „	17,76	2,425	0,355	8	0,044	2,286	20,04	16,68	2,5875	0,172	8	0,021	2,440	19,12
			2,3254	37	0,063					2,48,85	37	0,067		

1) KCN zugegeben!

Es entsteht nun die Frage, wo die Cyanmengen bleiben, die mehr verschwinden, als der Karbonatmenge entspricht. Auch hierüber haben wir versucht, analytische Belege zu sammeln, sind aber noch nicht über qualitative Beobachtungen hinausgegangen. Die Mannigfaltigkeit an Körpern, die in lange gebrauchten Bädern vorliegen, scheint eine recht beträchtliche zu sein. Nach Ausfällung des Silbers und Cyans müssen sie ja in dem Filtrat zurückbleiben. Nun kann man das Cyansilber durch Säuren

niederschlagen oder das Kaliumsilbercyanid durch Zugabe von Silbernitrat in Cyansilber zerlegen. In letzterem Falle braucht man nun weit mehr Silber, als der Cyanmenge entsprechen würde, folglich sind noch andere Stoffe da, die Silber verbrauchen. Zieht man den Niederschlag mit Wasser aus, so erhält man Fraktionen, die sich am Licht sehr schnell, andere die sich sehr langsam zersetzen. Ausser reduzierenden Körpern ist Oxalsäure und Essigsäure vorhanden, letztere wird aber erst bemerkt, wenn die von Silber

Tabelle 2.

Datum	Cyanidbad				Chloridbad			
	gefunden in 1 Liter Gramm K_2CO_3	Zunahme			gefunden in 1 Liter Gramm K_2CO_3	Zunahme		
		Gramm K_2CO_3	in Tagen	in einem Tage		Gramm K_2CO_3	in Tagen	in einem Tage
1902								
13. VI.	regeneriert nach 3 Monaten				regeneriert 21. VI. 1903 nach 5½ Wochen			
23. "	0,00	0,00	2	0,00	0,20	0,20	10	0,02
30. "	0,345	0,345	9	0,038	1,40	1,20	7	0,17
18. VII.	0,86	0,52	18	0,03	3,10	1,70	18	0,095
28. "	1,20	0,34	10	0,034	4,50	1,40	10	0,14
12. VIII.	1,70	0,50	15	0,033	4,70	0,20	15	0,013
19. "	2,59	0,89	7	0,13	5,18	0,48	7	0,07
28. "	3,105	0,51	9	0,057	5,52	0,34	9	0,04
12. IX.	4,001	0,90	15	0,060	7,20	1,68	15	0,11
					Summa	7,20	91	0,08
15. "	—	—	—	—	regeneriert nach 93 Tagen			
23. "	4,10	0,10	11	0,09	1,00	1,00	8	0,125
30. "	4,48	0,38	7	0,054	1,725	0,725	7	0,13
8. X.	6,90	2,42	8	0,30	—	—	—	—
	Summa	6,905	III	0,06				
15. "	regeneriert nach 118 Tagen				3,70	1,98	15	0,13
28. "	1,00	1,00	13	0,08	3,50	(—0,20)	13	(—0,015)
8. XI.	1,89	0,89	11	0,08	4,14	0,64	11	0,06
17. "	1,73	—(0,16)	9	—(0,02)	4,14	0,00	9	0,00
8. XII.	1,90	0,17	21	0,008	4,48	0,34	21	0,016
14. "	2,42	0,52	6	0,09	5,52	1,04	6	0,14
23. "	3,45	1,03	9	0,12	6,00	0,48	9	0,05
	Summa	3,61	69	0,052	Summa	4,68	84	0,056
1903					regeneriert nach 102 Tagen			
10. I.	regeneriert nach 87 Tagen ¹⁾				0,170	0,17	2	0,085
12. "	0,00	0,00	2	0,00	2,40	2,23	14	0,16
26. "	1,38	1,38	14	0,10	2,76	0,36	7	0,05
2. II.	1,55	0,17	7	0,02	3,10	0,34	7	0,05
9. "	1,60	0,05	7	0,007	3,96	0,86	14	0,06
23. "	2,76	0,96	14	0,07	4,50	0,54	7	0,08
2. III.	2,80	0,04	7	0,006	6,55	2,05	32	0,065
3. IV.	4,13	1,33	32	0,041	Summa	6,55	83	0,079
					regeneriert nach 86 Tagen			
6. "	—	—	—	—	0,0	0,0	1	0,0
7. "	4,485	0,35	4	0,08	—	—	—	—
15. "	4,830	0,35	8	0,04	—	—	—	—
18. "	4,830	0,00	3	0,00	—	—	—	—
21. "	4,830	0,00	3	0,00	—	—	—	—
25. "	5,157	0,345	2	0,17	1,449	1,449	17	0,085
28. "	5,865	0,690	5	0,14	2,07	0,53	5	0,106
	Summa	5,665	108	0,052				
I. V.	regeneriert nach 111 Tagen				—	—	—	—
4. "	—	—	—	—	2,588	0,51	6	0,09
12. "	0,8625	0,8625	12	0,072	3,105	0,517	8	0,065

1) Nur um neue Vergleichsreihe zu beginnen.

befreiten Filtrate an der Luft stehen, kann also auch ein sekundäres Produkt sein. Im Chloridbade kann man vielleicht auch Chlorierungsprodukte vermuten.

Da die Beobachtungen ein Ansteigen der Zersetzungen vom arbeitenden Cyanid zum Chloridbade ohne allen Zweifel nachweisen, müssen Messungen der Anodenpotentiale, bezw. der Zersetzungs-Spannungen weitere Aufklärungen versprechen, da ja neben der Silberauflösung noch andere Vorgänge einhergehen. Der eine von uns (J.) behält sich vor, nach Abschluss anderer Arbeiten solchen Messungen näher zu treten.

In den Lehrbüchern der Galvanostegie findet man häufig die Behauptung, die Zersetzungsprodukte seien im Silberbade notwendig, um einen guten Niederschlag zu erhalten, neue Bäder sprächen schlecht an. Es wird daher empfohlen, einen Teil des alten Bades oder Kaliumformiat und Ammoniak zuzusetzen oder das neue Bad zu erhitzen, oder es zwischen Silberelektroden durch den Strom durcharbeiten zu lassen. In Wirklichkeit ist das alles nicht nötig! Ein frisch bereitetes Bad spricht sofort gut an und liefert eine tadellose Ware, sofern es mit reinen Materialien bereitet ist und man mit dem Volt- und Ampèremeter zu arbeiten versteht.

Nachschrift von Eduard Jordis.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen beweisen aufs neue, wie irreführend Beobachtungen sind, die an kleinen Mengen in kurzer Zeit im Laboratorium erledigt werden, wenn es sich darum handelt, über Elektrolysen zu urteilen. Ich habe schon einmal¹⁾ Zweifel an der strengen Reversibilität²⁾ selbst der Silber-

abscheidung geäußert, weil zweifellos anodische Nebenreaktionen¹⁾ auftreten. Was nun hier an grossen Bädern vorgeht, muss offenbar auch im kleinsten Troge (Farup) stattfinden. Nur entgehen da die Nebenreaktionen, die langsam und in kleinem Maasse verlaufen, der Beobachtung ebenso wie die dadurch gebildeten Produkte, die sich erst in Monaten anhäufen müssen, ehe sie deutlich fassbar werden; sie entgehen dem wissenschaftlichen Forscher, dem meistens die Beobachtungen der Praxis fremd bleiben, um so sicherer, als er sie gar nicht vermutet, und also nicht aufsucht. Deshalb darf man aber doch die Existenz und Realität dieser Nebenreaktionen nicht einfach ableugnen, wo sie doch in jedem Betriebe unbestreitbar zu Tage treten. Es ist daher auch das Silbervoltameter in der That kein streng reversibel, sondern nur ein mit ausserordentlich grossem Nutzeffekt arbeitender Apparat. Der praktischen Verwendbarkeit thut das natürlich keinen Abbruch, weil hier die Nebenreaktionen einen geringeren Fehler bedingen, als die Versuchsfehler. Es ist aber notwendig, sich vor Augen zu halten, dass ausser bei Silber, Kupfer und Quecksilberlösungen keine andere Elektrolyse so hohe Nutzeffekte aufweist, bei allen anderen vielmehr die Nebenreaktionen sehr merklich werden können und im Betriebe auch ganz sicher werden. Wird diesen Nebenreaktionen mehr Beachtung gewidmet, so eröffnet sich, da sie mit dem Hauptvorgang offenbar gesetzmässig verknüpft sein müssen, der wissenschaftlichen Forschung ein sehr wichtiges, wenn auch keineswegs leicht zu bearbeitendes Feld.

(Eingegangen: 6. Juni.)

1) l. c., S. 36.

2) Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. **30** (1899), 96f.

1) Richards, Collins und Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chemie **32** (1900), 321 bis 347; Jordis, l. c., S. 38.

REPERTORIUM.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE NATUR DER ELEMENTE.

Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen. R. Abegg: Kristiania Videnskabselskabets Skrifter I. Math.-naturw. Klasse 1902, Nr. 12.

Die Theorie des Verf., die eine grosse Reihe von chemischen Erscheinungen dem Verständnis zugänglicher machen würde, als es die alte Valenztheorie thut, nimmt an, dass zwar jedem Element eine Maximalzahl (8) von vorhandenen Valenzen zukommt, dass aber die Elemente nicht alle ihre Valenzen, die nicht von gleicher Stärke sind, zu bethätigen brauchen. Im Gegensatz zu früheren ähnlichen Theorien, die die konstante Valenz fallen lassen, hält sich

die Theorie des Verf. eng an das periodische System der Elemente. Der Gedankengang ist etwa folgender: Man darf zwischen den Affinitäten, durch welche chemische Verbindungen entstehen, und solchen, durch die Polymerisationserscheinungen hervorgerufen werden oder Molekularverbindungen zwischen Molekeln verschiedener Art sich bilden, nicht einen Wesens-, sondern nur einen Gradunterschied machen. Da erstere sich aber schwerer zerlegen, so ist man gezwungen, anzunehmen, dass es Affinitäten verschiedener Stärke giebt; auf denselben Schluss führt die Thatsache, dass Verbindungen von Stoffen, die mehrwertig auftreten können,