

Kupferacetat gefällt werden. Einen Körper der letzteren Art, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, hat kürzlich Hr. Meyerowitz aus Diäthylketon und Ameisenäther dargestellt und gefunden, dass derselbe schon durch Kupferacetat in eine grüne, krystallinische Kupferverbindung, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$, übergeführt wird.

Aus diesen und anderen später mitzutheilenden Beobachtungen glauben wir schliessen zu dürfen, dass hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Wasserstoff benachbarter Methyl- und Methylengruppen die Radicale Phenyl, Carboxäthyl, Benzoyl, Acetyl und Formyl eine aufsteigende Reihe bilden, deren erstes Glied (Phenyl) den schwächsten und deren letztes (Formyl) den stärksten Einfluss auf den benachbarten Wasserstoff ausübt. Bemerkenswerth ist übrigens, dass gerade die stärksten Säureradicale wie Formyl und Aethoxalyl, $(\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)$, sich am leichtesten in Ketone einführen lassen, während die Aether schwächerer Säuren sich viel indifferenter verhalten. So hat es uns bisher nicht gelingen wollen, Aceton mit Kohlensäureäther in glatter Weise zu Acetessigäther zu verbinden. *

206. Edgar F. Smith: Oxydationsversuche mittels des galvanischen Stromes.

(Eingegangen am 8. April.)

Bei meinen Arbeiten über die Abscheidung und Trennung der Metalle durch den galvanischen Strom kam mir der Gedanke: Wäre es nicht möglich, mit Hülfe desselben Chrom, Schwefel und andere Elemente in ihre höheren, leicht bestimmbareren Oxydationsstufen überzuführen?

Es gelang in der That, den Schwefel eines Kupferkieses in Schwefelsäure umzuwandeln und zwar in folgender Weise: Etwa 10 g festes Aetzkali wurden in einem kleinen Nickeltiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, und dann durch eine ganz kleine Flamme eben im Schmelzen erhalten. Der Tiegel wurde jetzt mit dem positiven Pol der Batterie verbunden, während der als negative Elektrode dienende Platindraht gerade unter die Oberfläche des geschmolzenen Kalis tauchte. Auf diese wurde dann das gepulverte Mineral gebracht. Sobald der Stromkreis geschlossen war, machte sich eine lebhaftere Reaction bemerkbar, so dass kleine Theilchen umhergeschleudert wurden. Es ist deshalb nothwendig, den Tiegel

mit einem Uhrglase bedeckt zu halten, das mit einer Oeffnung für den Poldraht versehen ist.

Nachdem die Einwirkung etwa 10 Minuten gedauert hatte, wurde der Strom unterbrochen und die Schmelze, nach hinreichender Abkühlung, mit Wasser behandelt und damit erwärmt. Die von den ungelösten Oxyden abfiltrirte Lösung war durch etwas Kupfer blau gefärbt. Beim Ansäuern mit Salzsäure liessen sich weder schweflige Säure noch Schwefelwasserstoff bemerken. Es war deshalb anzunehmen, dass der ganze Schwefel in diesem Falle zu Schwefelsäure oxydirt worden war. Sie wurde in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt: der Niederschlag war nach dem Glühen rein weiss.

Ich führte nun verschiedene quantitative Bestimmungen aus. 0.1734 g Kupferkies in der beschriebenen Weise behandelt, lieferten 0.4086 g Baryumsulfat entsprechend 32.35 pCt. Schwefel. Eine Probe desselben mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali hatte 32.54 pCt. Schwefel ergeben.

Die Stromstärke war in diesem Falle 1 Ampère, die Dauer der Einwirkung 10 Minuten. Wie zuvor war etwas Kupfer mit in die wässrige Lösung gegangen, doch war dieselbe frei von Eisen. Der Rückstand löst sich leicht in Salzsäure bis auf eine kleine Menge metallischen Kupfers, das sich indessen an der Farbe leicht erkennen lässt. In einigen Fällen zeigte sich auch etwas metallisches Eisen an der negativen Elektrode. Es schien mir nicht unwahrscheinlich, dass diese metallischen Niederschläge geringe Mengen des Minerals einschliessen und so der Wirkung des Stromes entziehen möchten; um dieses zu verhindern, liess ich den Strom noch mehrere Minuten in der entgegengesetzten Richtung kreisen. Es stellte sich heraus, dass diese Vorsichtsmaassregel zwar beim Kupferkies überflüssig, absolut nothwendig aber in anderen Fällen ist.

Ein anderer Kupferkies ergab die Resultate:

(1.) 29.9 pCt. (2.) 30.11 pCt., (3.) 29.70 pCt. Schwefel.

Die angewandten Mengen betragen:

(1.) 0.1528 g, (2.) 0.1445 g, (3.) 0.1082 g.

Zur Zersetzung dienten 10 g Kalihydrat und ein Strom von 1 Ampère, der 10 Minuten einwirkte. Für grössere Mengen des Minerals muss die Alkalimenge entsprechend vergrössert werden.

Vortheile der Methode sind die Zeitersparniss bei der Oxydation und die Reinheit der Sulfatlösung von Oxyden der Schwermetalle, namentlich von Eisenoxyd.

Allerdings ist ein constanter Strom von 1 Ampère nicht in jedem chemischen Laboratorium leicht zu beschaffen.

Versuche, auch den Schwefel im Eisenkies auf diese Weise zu oxydiren, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben; nur etwa die Hälfte

des Schwefels gelang es mir in Schwefelsäure zu verwandeln, selbst bei einhalbstündiger Wirkung des Stromes. Ich habe Grund zu hoffen, dass durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen auch hier die Methode zum Ziele führen wird. Die Versuche über den Eisenkies, sowie auch über andere Sulfide sollen fortgesetzt werden.

Meine ersten Oxydationsversuche stellte ich nicht mit den oben genannten Schwefelmetallen, sondern mit Chromeisenstein an. Es wurde in genau der gleichen Weise wie beschrieben verfahren. In zwei Fällen erhielt ich etwa 53 pCt. Chromoxyd in einer Sorte, die nach einer anderen Methode 54 pCt. gegeben hatte. Meine Versuche über dieses Mineral sind noch nicht abgeschlossen; wie es scheint, treten hier störende Nebenwirkungen des Stromes auf und sind noch die Bedingungen zu ermitteln, diese zu beseitigen oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren.

Zu den Zersetzungen wurden sowohl Nickel- wie Eisentiegel, beim Chromit auch Platintiegel verwendet. Zweckmässig erscheint es, dieselben etwa 2 Zoll hoch und $1\frac{1}{2}$ Zoll breit zu wählen.

Zum Schlusse sage ich Herrn D. L. Wallace für seine werthvolle Hülfe meinen besten Dank.

University of Pennsylvania.

207. W. Ostwald: Ueber die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 12. April.)

Es haben sich in letzter Zeit wieder die Stimmen gemehrt, welche für die Annahme des Atomgewichts des Sauerstoffs $O = 16$ abgegeben worden sind. Nachdem aber von so beachtenswerther Seite, wie im Aprilheft der Berichte von Loth. Meyer und K. Seubert (S. 872) geschehen, ein Votum dagegen geltend gemacht worden ist, scheint es mir nicht unangemessen, auf das voraussichtliche Ergebniss der über diese Frage geführten Verhandlungen schon jetzt hinzuweisen, um möglicherweise dadurch die Dauer derselben zum Vortheil der Sache abzukürzen.

In den messenden Wissenschaften ist der vorliegende Streit über die Einheit nicht der erste solcher Art. Es ist schon früher nöthig gewesen, eine Einigung über die Einheit der Länge, sowie über die