

## Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 23. März 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Studien über das Carbid des Urans**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 274—280). Das für die Versuche verwendete reine Uranoxyd wurde aus dem, kleine Mengen Eisen und beträchtliche Mengen von Alkalien enthaltenden, technischen Oxyd in der Weise hergestellt, dass dieses in Nitrat verwandelt, letzteres zweimal umkrystallisirt und dann in Aether gelöst wurde. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbliebene Rückstand von reinem Nitrat wurde durch Glühen in Oxyd umgewandelt. Durch Erhitzen des grünen Uranoxyds (500 g) mit Zuckerkohle (60 g) im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 900 A. und 50 V. wurde das Urancarbid als geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Das Carbid besitzt ein metallisches Aussehen, das spec. Gew. 11,28 und ungefähr die Härte 8. Im Fluorstrom gelinde erhitzt, entzündet es sich; von Chlor wird es bei 350°, und zwar gleichfalls unter Feuererscheinung, angegriffen. Brom und Jod wirken erst bei noch höherer Temperatur ein. Im Sauerstoff verbrennt das Carbid mit lebhaftem Glanz, wenn man es auf 370° erhitzt. Die Verbrennung setzt sich dann ohne äussere Wärmezufuhr von selbst fort. Verdünnte Mineralsäuren greifen in der Kälte das Urancarbid nur langsam an, concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte langsam, in der Wärme rasch darauf ein. In Berührung mit Wasser entwickelt das Carbid ein Gasgemenge, das zu ungefähr  $\frac{4}{5}$  aus Methan besteht, daneben grössere Mengen Wasserstoff, geringere Mengen Aethylen und Spuren Acetylen enthält. Das entwickelte Gasgemenge entspricht aber nur etwa einem Drittel des in dem verwendeten Carbid enthaltenen Kohlenstoffs, während die übrigen  $\frac{2}{3}$  sich in Form flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe wiederfinden. Unter den letzteren, deren näheres Studium noch aussteht, finden sich ungesättigte Verbindungen. Die Analyse des Uraniumcarbids führte zu der Formel  $C_3U_2$ .

Täuber.

**Einfluss der chemischen Natur der Körper auf ihre Durchlässigkeit für die Röntgen'schen Strahlen**, von H. Meslans (*Compt. rend.* 122, 309—311). Die bisherigen Versuche des Verf. über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand haben ergeben, dass in erster Linie der Kohlenstoff in seinen verschiedenen Modificationen und seine Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durchlässig sind für die Röntgen'schen Strahlen, dass dagegen die Einführung von Chlor, Schwefel, Phosphor und besonders von Jod in das Molekül organischer Verbindungen diese Durchlässigkeit wesentlich beeinträchtigt. Besonders undurchlässig sind ferner die Metallsalze. Die Durchlässigkeit scheint indessen nicht allein von den Bestandtheilen einer Verbindung, sondern auch von ihren chemischen Eigenschaften abzuhängen.

Täuber.

**Ueber das Kupfersilicium**, von Vigouroux (*Compt. rend.* 122, 318—319). Durch Erhitzen von Silicium mit Kupfer oder mit Kupferoxyd im Wasserstoffstrome auf hohe Temperaturen erhält man homogene Legirungen von grosser Härte, so lange das Verhältniss des Siliciums zum Kupfer 20 zu 100 nicht übersteigt. Verwendet man einen höheren Procentsatz von Silicium, so findet man in der Legirung nach dem Erkalten in Blättern krystallisirtes Silicium ausgeschieden. Um eine Substanz, welche die Merkmale einer chemischen Verbindung beider Elemente mit einander besitzt, zu erhalten, erhitzt man ein Gemisch von 10 Th. Silicium und 100 Th. Kupfer so lange, bis das überschüssige Kupfer sich verflüchtigt hat. Die so gewonnene Verbindung ist sehr hart und spröde, besitzt stahlgraue Farbe auf frischem Bruch und das spec. Gew. 6.9 bei 18°. Sie löst sich in Säuren unter Bildung von Kupfersalzen und Kieselerde; von Halogenen wird sie unter Feuererscheinung zersetzt, und zwar wirkt Fluor schon bei gewöhnlicher, die anderen Halogene erst bei erhöhter Temperatur. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{SiCu}_2$ .

Täuber.

**Ueber das Thionylchlorobromid und das Thionylbromid**, von A. Besson (*Compt. rend.* 122, 320—322). Lässt man Bromwasserstoff auf siedendes Thionylchlorid einwirken, so erhält man ein Gemenge von Thionylchlorobromid  $\text{SOClBr}$ , Thionylbromid  $\text{SOBr}_2$  und grössere oder geringere Mengen Schwefelbromür  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Da der Siedepunkt des Reactionsgemisches allmählich steigt und bei gesteigerter Temperatur eine partielle Zersetzung der Reactionproducte eintritt, so operirt man am besten auf dem Wasserbade und trennt die entstandenen Verbindungen durch fractionirte Destillation im Vacuum. Zuerst geht das Chlorobromid über; dasselbe stellt eine hellgelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.31 bei 0° dar. Es destillirt bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei etwa 115°. Bei höherer Temperatur zerfällt es in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ , Br und  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ; mit Wasser zersetzt es sich rasch in  $\text{SO}_2$ , HCl und HBr. Quecksilber

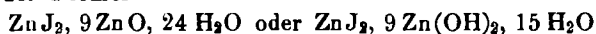
reagirt in der Kälte unter Bildung von  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , S und  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Die zweite Fraction ist das Thionylbromid, eine orangegelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.61 und dem Sdp.  $68^\circ$  bei 40 mm Druck. In der Hitze zerfällt es in  $\text{SO}_2$ , Br und  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Quecksilber entzieht der Verbindung das Brom. Wiewohl diese Reaction schon bei sehr niedriger Temperatur stattfindet, ist es nicht gelungen, eine Verbindung SO dabei zu gewinnen, immer wurde nur  $\text{SO}_2$  und S neben  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  erhalten, und zwar schied sich der Schwefel immer unmittelbar an der Stelle ab, wo die Berührung des Thionylbromids mit dem Quecksilber stattfand. Ein Versuch, das Thionylbromid analog dem Thionylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefeldioxyd zu erhalten, war ohne Erfolg.

Täuber.

**Ueber ein krystallisirtes Zinnsulfophosphid**, von A. Granger (*Compt. rend.* 122, 322—323). Leitet man Phosphordämpfe über erhitztes Zinnsulfid, so erhält man eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Sn}_3\text{PS}_2$  ( $= \text{SnP}, 2 \text{SnS}$ ) entspricht. Dieselbe bildet dunkelgraue, glänzende Schuppen, die von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen werden.

Täuber.

**Zinkoxyjodide**, von Tassilly (*Compt. rend.* 122, 323—325). Durch 12stündiges Erhitzen von 20 g Zinkjodid mit 20 g Wasser und 0.2 g Zinkoxyd im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  wurde eine in weissen Blättchen krystallisirende Verbindung gewonnen, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht. Durch Zusatz einer für die Fällung des Zinks nicht hinreichenden Menge Ammoniak zu einer Lösung von Zinkjodid wurde eine in feinen Nadelchen krystallisirende Verbindung der Formel  $\text{ZnJ}_2, 5 \text{ZnO}, 11 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Dieselbe wird durch Wasser zersetzt. Durch Einwirkung von Zinkoxyd auf  $\text{ZnJ}_2, 4 \text{NH}_3$  in wässriger Lösung erhält man eine krystallisirte Verbindung der Formel  $3 \text{ZnJ}_2, 5 \text{NH}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Täuber.

**Darstellung und Eigenschaften des Ceriumcarbids**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 357—362). Die Bildung des Ceriumcarbids vollzieht sich verhältnissmässig leicht, wenn man ein Gemenge von 48 Th. Zuckerkohle und 192 Th. Cerdioxyd im elektrischen Ofen erhitzt. Um 100 g Ceroxyd vollständig zu reduciren, genügt bei Anwendung eines Stromes von 300 Amp. und 60 V. ein 10 Minuten langes Erhitzen. Das so gewonnene Ceriumcarbid besitzt krystalinische Structur und das spec. Gew. 5.23. Die Halogene zersetzen die Verbindung unter Feuererscheinung und zwar wirkt Fluor bereits bei gelinder Wärme, Chlor bei  $230^\circ$ , Brom und Jod erfordern noch höhere Temperaturen. Im Sauerstoff verbrennt das Carbid bei Rothgluthhitze, wobei krystallinisches Ceriumoxyd zurückbleibt. Im

Schwefeldampf erhitzt bildet es Ceriumsulfid, welches mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Ceriumcarbid löst im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten als Graphit wieder aus. Durch geschmolzenes Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat wird das Carbid unter Feuererscheinung oxydirt. Conc. Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme zerstört sie das Carbid unter Bildung von schwefeliger Säure. Mit Wasser entwickelt das Carbid ein Gasgemenge, welches ungefähr 75 pCt. Acetylen, 21 pCt. Methan und 4 pCt. Aethylen enthält. Dieses Ergebniss regt die Frage an, ob das untersuchte Carbid vielleicht ein Gemenge zweier chemischer Individuen wäre; allein es ist nicht gelungen, ein Product zu erhalten, welches im Wesentlichen nur Methan oder nur Acetylen entwickelt hätte, immer wurde ein Gasgemenge erhalten, welches ungefähr obige Zusammensetzung besass. Ausser den gasförmigen entstehen noch geringe Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe. Das Ceriumcarbid besitzt die der Formel  $C_2Ce$  entsprechende Zusammensetzung.

Täuber.

**Ueber das Lithiumcarbid**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 362—363). Durch Erhitzen eines Gemisches von Lithiumcarbonat mit Kohle, in dem durch die Gleichung  $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$  angezeigten Mengenverhältniss, im elektrischen Ofen lässt sich das Lithiumcarbid gewinnen. Man hat darauf zu achten, dass das Erhitzen dann unterbrochen wird, wenn die Entwicklung von metallischen Dämpfen beginnt. Das Carbid scheint nämlich bei sehr hoher Temperatur entweder flüchtig zu sein, oder in seine Componenten zerlegt zu werden. Bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 50 V. hat man 10—12 Minuten lang zu erhitzen; bei einem Strome von 950 Amp. und 50 V. beginnt schon nach 4 Minuten eine reichliche Entwicklung von metallischen Dämpfen. Das Lithiumcarbid bildet eine weisse, krystallinische, durchscheinende Masse vom spec. Gew. 1.65 bei 18°. Es wird bereits in der Kälte durch Fluor und Chlor unter Feuererscheinung angegriffen, entzündet sich schon unterhalb Rothgluthhitze im Sauerstoff, Schwefel und Selendampf. Geschmolzenes Kaliumchlorat, -nitrat und -permanganat oxydiren es unter Feuererscheinung. Mit Wasser setzt es sich um unter Bildung von reinem Acetylen.

Täuber.

**Ueber Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma**, von A. Coehn und O. Lenz (*Z. f. Elektrochem.* 2, 25—29). Aus Kupferchlorür scheidet der gleiche Strom doppelt so viel Kupfer ab wie aus Kupfersulfat. Wird eine Kupferchlorürlösung zwischen einer Kupferplatte als Kathode und Kohle als Anode elektrolysirt, so entsteht an der Anode Kupferchlorid. Mischt sich dies auch der Kathodenflüssigkeit bei, so wird, da auch zweiwerthige Kupferionen hier ihre Ladungen abgeben, weniger Kupfer

abgeschieden, als wenn eine ganz reine Kupferchlorürlösung der Zersetzung unterläge; andererseits wirkt Kupferchlorid auf das schon ausgeschiedene Kupfer lösend ein; diese Störungen sind auch durch ein Diaphragma nicht zu vermeiden. Die Bedingungen, unter denen die günstigste elektrolytische Zerlegung von Kupferchlorürlösungen erfolgt, ergaben sich durch folgende Beobachtungen: Kupferchloridlösung bedarf wegen der Polarisation der Anode zur Elektrolyse zwischen Kupfer und Kohle einer Badspannung von 2 Volt; das Kupfer scheidet sich auch bei ganz geringer Stromdichte schwammig aus, da es alsbald Kupferchlorür fällt, und dieser Fremdkörper, wie es stets solche thun, die Krystallisation des elektrolytischen Niederschlages stört; verhindert man das Ausfallen des Kupferchlorürs durch Hinzufügen von Kochsalz oder Salzsäure zur Lösung, so erhält man auch aus dem Chlorid dichtes Kupfer. Aus Kupferchlorür lässt sich zwischen Kupfer und Kohle bei einer Spannung, welche unter der vom Chlorid benötigten liegt (0.44 und 0.73 Volt Anfangsspannung wurde benutzt), leicht ein guter Kupferniederschlag erzielen. Hierbei schichtet sich die an der Anode entstehende Kupferchloridlösung scharf unter die Chlorürlösung. Taucht man also die Kathode nur etwa bis zur halben Tiefe, die Anode aber bis auf den Boden der Zersetzungszone ein, so erhält man bei solcher Anordnung sehr nahezu der Theorie entsprechend doppelt so viel Kupfer wie in einem eingeschalteten Kupfervoltmeter. Die Concentration, bei welcher die theoretische Kupfermenge erhalten wurde, ist 4—5 g Cu in 1 Liter; der Lösung sind 50 ccm einer 30 proc. Kochsalzlösung und etwas Salzsäure zugesetzt. Bleibt die Stromdichte unter 20 Amp./qm, so ist das ausfallende Kupfer dicht und hellroth. Man kann die Elektrolyse so anordnen, dass die am Boden der Zelle sich ansammelnde Kupferchloridlösung abgezogen werden kann, während im oberen Theil neue Chlorürlösung hinzufliessen, die durch Einwirkung der erhaltenen Kupferlösung auf Kupfer erhalten wurde.

Foerster.

Ueber die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton, von St. v. Laszczynski (*Z. f. Elektrochem.* 2, 55—57). Die Leitfähigkeit von KJ, LiCl, KCNS, NaCNS, NH<sub>4</sub>CNS, HgCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> in Acetonlösung wurde untersucht, und es zeigte sich, dass diese Lösungen viel schwächer leiteten als die entsprechenden wässrigen. Nur ausnahmsweise convergirten die beobachteten Werthe mit zunehmender Verdünnung so stark, dass man  $\mu_{\infty}$  zu schätzen vermochte. Es ergab sich dann grösser als für die wässrige Lösung, entsprechend der geringeren inneren Reibung der Acetonlösungen.

Foerster.

Ueber die Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran, von F. Oettel (*Z. f. Elektrochem.* 2, 57—58). Elektrolysiert man Salzsäure ohne Membran, so wird das an der Anode sich in der Flüssig-

keit lösende Chlor durch den nascirenden Wasserstoff wieder zu Salzsäure reducirt, und die Stromausbeute ist schlecht. Vermindert man jedoch die Löslichkeit des Chlors im Elektrolyten, indem man Kochsalz oder noch besser Schwefelsäure hinzusetzt, so kann die Stromausbeute an Chlorknallgas bei 600—700 Amp./qm Stromdichte auf 92—98 v. H. gesteigert werden, und behält diesen Betrag so lange, bis die Concentration der Salzsäure auf etwa 1 v. H. herabgegangen ist.

Foerster.

**Einige Versuche mit Ueberschwefelsäure, von Elbs** (*Z. f. Elektrochem.* 2, 162). Es wird eine Versuchsordnung beschrieben, welche die Bildung von Kaliumpersulfat leicht zu zeigen gestattet.

Foerster.

**Die Wirkung der salpetrigen Säure im Grove-Element, von Ihle** (*Z. f. Elektrochem.* 2, 174). Die elektromotorische Kraft des Grove-Elementes hängt ab von der Concentration der Salpetersäure; beträgt die letztere mehr als 38 v. H.  $\text{HNO}_3$ , so ist die elektromotorische Kraft constant = 1.8 Volt. Schwächere Salpetersäure giebt anfangs eine geringere elektromotorische Kraft, die aber schneller oder langsamer wieder den höheren Werth annimmt. Geht der Gehalt an  $\text{HNO}_3$  auf 27—28 v. H. herab, so bleibt die niedrige elektromotorische Kraft von 0.7 Volt, also diejenige des Smee-Elementes, dauernd. Fügt man aber in diesem Fall der Salpetersäure etwas salpetrige Säure hinzu, so schnellt die elektromotorische Kraft wieder auf den bei conc. Salpetersäure gefundenen Werth herauf, zerstört man die salpetrige Säure wieder, so geht auch die elektromotorische Kraft des Grove-Elementes wieder zurück. Es ist also die hohe elektromotorische Kraft des Grove-Elementes auf die Anwesenheit von salpetriger Säure zurückzuführen, welche sich immer in conc. Salpetersäure findet. Dieser Befund bestätigt eine von Armstrong schon früher (*diese Berichte* 27, Ref. 71) aufgestellte Vermuthung; er steht auch mit dem von Veley zuerst erkannten Verhalten der Metalle gegen reine Salpetersäure in Beziehung.

Foerster.

**Die Werthigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten verschiedener Concentration, von W. Bolton** (*Z. f. Elektrochem.* 2, 73, 93, 181). Schon aus mancherlei vereinzeltten Beobachtungen hatte es sich als möglich herausgestellt, dass Metalle, welche wie Quecksilber oder Kupfer Ionen von zweierlei Werthigkeit zu bilden vermögen, in Berührung mit bestimmten Lösungen bei der Elektrolyse bald die eine, bald die andere Art, bald beide Arten von Ionen in Lösung schicken bzw. zur Abscheidung gelangen lassen können. Diese Verhältnisse hat Verf. genauer untersucht. Er bediente sich dabei eines mit  $\frac{1}{10}$  n-Merkuronitratlösung beschickten Quecksilbervoltameters und schaltete dies hinter die diesem Instrument gleichgestaltete Zersetzungszelle, welche das zu untersuchende

Metall als Elektrode in Berührung mit verschiedenen Lösungen enthielt, und schickte durch beide Gefässe den Strom von 2, 4 oder 6 Callaud-Elementen während 1 bis 3 Stunden. Da im Voltameter nur einwerthige Quecksilberionen übertragen wurden, ergab ein Vergleich der hier und in der Zersetzungszelle überführten Zahl der Metallatome ohne Weiteres, ob in der letzteren ein- oder zweiwerthige Ionen oder beide Arten zugleich entstanden waren. Wurde Quecksilber in Berührung mit einer normalen Jodkaliumlösung gesetzt, in welcher nach einander immer abnehmende molekulare Mengen von Jodquecksilber gelöst waren, so ergab sich, dass, solange der Gehalt der Lösung mehr als  $\frac{1}{24}$  Grammmolekül  $\text{HgJ}_2$  im Liter betrug, nur zweiwerthige Hg-Ionen entstanden. Bei weiter zunehmender Verdünnung aber nimmt die Neigung des Quecksilbers, einwerthige Ionen in die Lösung zu schicken, schnell und stetig zu. Die Untersuchung konnte bis zu einer Verdünnung von  $\frac{1}{384}$  Mol.  $\text{HgJ}_2$  fortgesetzt werden, bei noch geringeren Concentrationen ist die an der Kathode mit der Verdünnung stark wachsende Polarisation so beträchtlich, dass hier statt der Quecksilberionen Wasserstoffionen ihre Ladungen abgeben, und zwar geschieht dies so lange, bis von der Anode her genügend Quecksilberionen in Lösung gegangen sind, dass die Polarisation sich wieder so weit gemindert hat, um die elektrolytische Quecksilberübertragung zuzulassen. Man kann daher den Punkt, an welchem durch eine Jodkaliumjodquecksilberlösung ausschliesslich einwerthige Quecksilberionen hindurchwandern, praktisch nicht erreichen. Ein ganz ähnliches Verhalten des Quecksilbers wie das Jodquecksilber veranlasst auch Bromquecksilber in normaler Bromkalilösung. Die Untersuchung der entsprechenden Chloridlösung scheiterte an Versuchsschwierigkeiten. In Lösungen von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Normalcyankali oder von  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  in normaler Rhodankalilösung scheidet Quecksilber selbst bei äusserst geringem Gehalt an  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  ausschliesslich zweiwerthige Ionen hinein. In ähnlicher Weise wie Quecksilber wurde auch Kupfer untersucht und für dieses festgestellt, dass es in Schwefelsäure, in Kupfersulfatlösung, in Schwefligsäure und Ammoniak bei allen Concentrationen nur als zweiwerthiges Ion durch den elektrischen Strom übergeführt wird, dass es dagegen in Berührung mit Natriumthiosulfat, Salzsäure, Cyankalium, Jodkalium und Bromkalium unter allen Umständen nur einwerthige Ionen entstehen lässt. In Chlor-natriumlösung gehen, solange ihre Concentration höher ist als  $\frac{1}{50}$ -normal, nur einwerthige, bei grösserer Verdünnung zweiwerthige Kupferionen in wachsender Zahl über; in Rhodankaliumlösung hingegen gehen bei höherer Concentration nur zweiwerthige, bei geringerer Concentration auch einwerthige Kupferionen in Lösung, deren Menge aber von einer bestimmten Verdünnung an nicht mehr zunimmt. Offenbar steht dieses ganze Verhalten des Quecksilbers und Kupfers

bei der Ionisirung in engem Zusammenhang mit der Beständigkeit der verschiedenen den einzelnen Ionenzuständen zugehörigen Salze; so kennen wir Jodür und Jodid des Quecksilbers, aber kein Cyanür, nur das Cyanid. Das Kupfer giebt nur ein Kuprisulfat oder ein Kuprojodid, dazu aber Chlorid und Chlorür, Rhodanid und Rhodanür.

Foerster.

**Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen**, von P. Schoop (*Z. f. Elektrochem.*, 2, 209—227). Die technische Herstellung von Bleichflüssigkeiten auf elektrolytischem Wege ist von Hermite begründet worden. Bei näherer Prüfung dieses Verfahrens hat sich die merkwürdige Thatsache ergeben, dass eine durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung erzeugte Bleichflüssigkeit viel intensiver zu wirken vermag als eine Chlorkalklösung von gleichem Gehalt an wirksamem Chlor: so konnten noch mit einer elektrolytisch gewonnenen Lösung mit 0.015 v. H. freiem Chlor schnelle und gute bleichende Wirkungen erzielt werden. Zu weiteren Versuchen wurde eine Chlorcalciumlösung vom spec. Gew. 1.042 in einem Apparat elektrolysiert, den sie so schnell durchfloss, dass dieselbe Lösung nur etwa 2 Minuten der Wirkung des Stromes ausgesetzt war. Dabei ergab sich, dass bei der gewählten Versuchsanordnung eine Klemmenspannung von weniger als 3 Volt am Bade genügte, um eine Elektrolyse zu bewirken. Bei einer Dichte von 42 Amp. auf 1 qm Anodenfläche betrug die Stromausbeute 82 v. H. und ging bei den Dichten 70 und 150 Amp. auf 72 bezw. 48 v. H. herab. Man kann also auf diese Weise concentrirtere Bleichflüssigkeiten nur auf Kosten sehr beträchtlicher Verluste an Stromarbeit erzielen. Das Gleiche ist der Fall, wenn man versucht, den Elektrolyten langsamer die Zersetzungszelle durchströmen zu lassen und dadurch die bleichende Verbindung in ihm anzureichern; denn mit der Zeit steigt das Potential der Anode langsam an, wodurch wieder eine Steigerung der Stromdichte an der Anode bewirkt wird. Als Material für die Kathoden kann Platiniridium ebenso gut wie Zink und Kupfer dienen; an der Anode giebt jedoch Platiniridium eine viel höhere Ausbeute, als Graphit unter sonst gleichen Umständen zu erzielen erlaubt. Aehnlich wie bei der Elektrolyse des Chlorcalciums wurde schliesslich auch für 3-procentige Kochsalzlösung gefunden, dass der Werth der daraus zu gewinnenden Bleichflüssigkeit mit zunehmender Stromdichte an der Anode sich vermindert.

Foerster.

**Studien über die Bildung von Ueberschwefelsäure**, von K. Elbs und O. Schönherr (*Z. f. Elektrochem.* 1, 417 u. 468; 2, 245). Die Entstehung von Ueberschwefelsäure hat man sich, wie schon bekannt ist, so zu denken, dass zwei  $\text{HSO}_4'$ -Ionen ihre Ladungen an der Anode abgeben und dabei zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zusammentreten. Die günstigsten Bedingungen für ihre Bildung sind daher die, welche



möglichst viele  $\text{HSO}_4$ -Ionen an die Anode treten lassen, doch so, dass sie möglichst wenig Gelegenheit haben, mit Wasser zu reagiren. Daher ist, wie bekannt, einmal eine hohe Stromdichte an der Anode nothwendig, und ferner geben, wie Verff. zeigen, mittlere Concentrationen der Schwefelsäure, in welchen eben  $\text{HSO}_4$ -Ionen in reichlicherer Menge vorhanden sind als in den höchst concentrirten Lösungen, die besten Ausbeuten an Ueberschwefelsäure. Hält man die Temperatur genügend niedrig, auf  $8-10^\circ$ , so kann man bei einer Stromdichte von 100 Amp. auf 100 qcm schon aus einer Säure vom spec. Gew. 1.15 Ueberschwefelsäure in einer Stromausbeute von 7 v. H. erhalten, während bei einer Stromdichte von 5 Amp. erst eine Säure vom spec. Gew. 1.30 Ueberschwefelsäure in einer Ausbeute von 1.8 v. H. ergab. Die Stromausbeuten erreichen für jede Stromdichte ein Maximum, welches bei einem umso niederen specifischen Gewichte der Schwefelsäure erreicht wird, je höher die Stromdichte ist. Diese Maxima der Ausbeuten haben für höhere Stromdichten auch höhere Beträge. Bei grösserer Stromdichte, z. B. 100 Amp., lassen stärkere Säuren, z. B. solche vom spec. Gew. 1.65 oder 1.7, keinen Strom mehr hindurch, indem sich die Anode völlig mit reiner, nicht leitender Ueberschwefelsäure umgiebt. Erst wenn man diese durch äussere Temperaturerhöhung oder bedeutende Steigerung der Spannung zur Zersetzung bringt, erfolgt plötzlich ein kräftiger Strom. Die entstandene Ueberschwefelsäure vermag sich leicht wieder zu ersetzen, vor allem durch Temperaturerhöhung: bei  $60^\circ$  zerfällt sie fast so schnell, als sie sich bildet. Sie zerfällt aber auch freiwillig in Berührung mit Schwefelsäure und zwar, wenn die letztere verdünnt ist, in Schwefelsäure und Sauerstoff, ist sie concentrirter, so bildet sich Wasserstoffsperoxyd; dieses letztere entsteht nicht unmittelbar, ist also nicht als eines der Producte der Elektrolyse von Schwefelsäure anzusehen. Für eine gegebene Concentration der Schwefelsäure bildet sich bei fortgesetzter Elektrolyse unter den jeweiligen Versuchsbedingungen zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Gleichgewichtszustand heraus; so erklärt es sich, dass Berthelot bei Elektrolyse von Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.55—1.65 ein constantes Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}_2\text{O}_7=2:1$  fand; dass hier aber eine besondere Verbindung besteht, ist nach dem Gesagten nicht anzunehmen. Auf Grund vorstehender Erfahrungen war nun die Herstellung einer Lösung von reiner Ueberschwefelsäure möglich; zur Elektrolyse wurde die Anode mit einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.3, die durch eine Thonzelle getrennte Kathode mit etwas schwächerer Säure umgeben, während man sorgfältig mit Eis kühlte; die elektrolysirte Anodensäure wurde bei  $0^\circ$  mit der zur Bindung der noch vorhandenen Schwefelsäure nothwendigen Menge Baryumcarbonat verrieben; das Filtrat bestand aus ganz reiner, 519 g  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 1 l enthaltender Ueberschwefelsäurelö-

sung. In Berührung mit Wasser ist die Säure viel beständiger als bei Gegenwart von Schwefelsäure. In der Wärme zerfällt sie rasch, doch erfolgt dabei und selbst bei Gegenwart von Reductionsmitteln wie z. B. von Oxalsäure nur sehr schwer ein vollständiger Zerfall. Sehr bemerkenswerth ist, dass die Anwesenheit gewisser Metallionen, nämlich von K,  $\text{NH}_4$  und Al (nicht aber von Na) die Ausbeuten an Ueberschwefelsäure ganz ausserordentlich vermehrt. Weil das Ammoniumsulfat von diesen bei Gegenwart von Schwefelsäure am reichlichsten löslich ist, wird es mit Recht als das beste Material zur Herstellung uüberschwefelsaurer Verbindungen benutzt. Einen ganz ähnlichen Einfluss üben kleine Mengen von Salzsäure aus; wenige Centigramme derselben vermochten in einem Falle die Ausbeute an Ueberschwefelsäure von 10 auf 54 v. H. zu steigern; vielleicht erklärt sich hierdurch auch die in der Technik beobachtete, meist auf die Bildung von Ueberchlorsäure zurückgeführte Thatsache, dass ein kleiner HCl-Gehalt der Accumulatoren säure den Superoxydplatten äusserst schädlich ist. Als Elektrodenmetall für die Erzeugung von Ueberschwefelsäure eignet sich vor allem Platin, wenn es zu jedem Versuche frisch ausgeglüht wird. An Bleiplatten entsteht viel weniger Ueberschwefelsäure als am Platin, so dass im Hinblick auf die im Accumulator herrschenden Verhältnisse von Stromdichte und Säureconcentration die von Darriens ausgesprochene und von Schoop unterstützte Ansicht, dass Ueberschwefelsäure für die Vorgänge an der positiven Platte des Bleisammlers wesentlich sei, hinfällig wird. Bezüglich des hierüber gepflogenen Meinungs-austausches zwischen Elbs und Schoop siehe *Z. f. Elektrochem.* 1, 473; 2, 162, 273, 471.

Foster.

**Das Princip des Mittelleiters der Elektrolyse**, von W. Löb und H. Kauffmann (*Z. f. Elektrochem.* 2, 341). Es wird gestrebt, das bekannte Verhalten isolirter Metalltheile, welche sich in einem vom Strom durchflossenen Elektrolyten befinden, in der Elektrolyse nutzbar zu machen.

Foster.

**Zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium**, von F. Oettel (*Z. f. Elektrochem.*, 2, 394.) Bei der elektrolytischen Bereitung von Magnesium nach den bisherigen Verfahren hat man stets mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das ausgeschiedene Metall sich in einer Unzahl kleiner Kügelchen in der Schmelze vertheilt, welche sich nicht vereinigen können, weil sie von einer feinen Haut von Magnesiumoxyd umgeben sind. Dies stammt zu einem Theil aus einem Gehalt des angewandten Karnallits an Magnesiumsulfat, welches sich in der Schmelzhitze im Sinne der Gleichung  $\text{MgSO}_4 + \text{Mg} = 2 \text{MgO} + \text{SO}_2$  bethätigt; zum Theil entsteht das Oxyd auch durch Einwirkung des Wasserdampfes der Feuergase auf die Schmelze. Man hat daher einerseits aus der Schmelze das Sulfat zu entfernen, was man durch Erhitzen des geschmolzenen und ent-

wässerten Karnallits mit etwas Mehl, Zucker oder dergl. erreicht:  $\text{MgSO}_4 + \text{C} = \text{MgO} + \text{CO} + \text{SO}_2$ ; man giesst von der am Boden sitzenden Magnesia ab und kann das so vorbereitete Kaliummagnesiumchlorid, das man sorgfältig vor Feuchtigkeit zu schützen hat, zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium verwenden, bei welcher dafür Sorge zu tragen ist, dass die Feuergase nicht an die Schmelze herantreten können. Sollten dennoch einzelne Magnesiumkugeln entstehen, die sich schwer vereinigen, so genügt ein Zusatz einer kleinen Menge von Flussspath zur elektrolysirten Schmelze, um alsbald einen glänzenden Magnesiumregulus an der Kathode zu erzeugen. Hiernach liess sich eine einfache für das Laboratorium geeignete Versuchsanordnung zur Elektrolyse geschmolzenen Karnallits leicht finden, welche in der Arbeit beschrieben und durch eine Abbildung erläutert wird.

Foerster.

**Ueber die zusammengesetzten Metallbasen**, von N. Kurnakow (*Journ. prakt. Chem.* 52, 490—528; Forts. von *diese Berichte* 28, Ref. 970). Die Analogieen zwischen den Metallammoniakverbindungen und den Salzhydraten werden weiter ausgeführt. Auch bei diesen lassen sich nach ihren Eigenschaften dieselben Grenzgruppen unterscheiden, wie bei den Ammoniakverbindungen. Die erste Gruppe enthält die weniger beständigen Hydrate der Salze der Alkalien und alkalischen Erden (Verbb. mit sogen. Krystallisationswasser); die andere Endgruppe, die der beständigen Hydrate, entsprechend den beständigen Metallammoniakverbindungen, enthält unter anderen die grünen und violetten Hydrate der Chromoxydsalze  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ferner Salze, welche durch Austausch von  $\text{NH}_3$  gegen  $\text{H}_2\text{O}$  aus den Roseoverbb. des Co, Cr und Rh vom Typus  $\text{MX}_3 \cdot 6 \text{A}$  entstanden sind. Das in ihnen enthaltene Wasser ist fester gebunden als bei den unbeständigen Hydraten und besitzt einen grossen Einfluss auf die Eigenschaften der betr. Verbindungen (Beweglichkeit der Säurereste, molekulare Leitfähigkeit, Molekulardepression, Löslichkeit etc.). — Verf. unterwirft dann die bisher geltend gemachten Anschauungen über die Constitution der Metallammoniaksalze einer eingehenden Betrachtung. Folgende drei grundlegende Gruppen sind zu unterscheiden: I. Die Theorie des fünfwerthigen Stickstoffs oder die Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen (Graham, Hofmann, Schiff, Boedecker, Blomatrand, Cleve, Jörgensen), II. Die Annahme der Ungesättigtheit der Haloide und anderer Säuregruppen in den zusammengesetzten Salzen (Armstrong, Reyckler); die Theorie der chemischen Formen (Flawitzky). III. Die Vorstellung von den höheren Typen der Metallverbindungen (Mendelejeff); die Werner'sche Theorie. An dem vorliegenden bekannten theoretischen und experimentellen Material über diese verschiedenen Richtungen der Theorien (letzteres wird vom Verf. dadurch vermehrt, dass er die

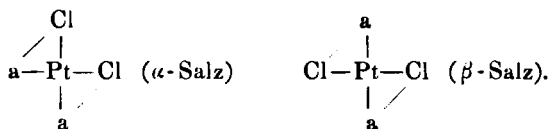
Molekularrefraction von Platin in verschiedenen Verbindungen bestimmt:  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 = 11.9-16.7$ ;  $\text{PtCl}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 = 16.1-21$ ;  $\text{PtCl}_4\text{K}_2 = 24.7$ ;  $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 = 37.7$ , womit er einen neuen Beweis für die Veränderlichkeit der Eigenschaften des Metallatoms durch Aufnahme verschiedener Gruppen in das Molekül erbringt) wird gezeigt, dass zur vollständigen Erklärung der Erscheinungen im Gebiet der zusammengesetzten Basen nicht eine der betrachteten drei typischen Anschauungsweisen genügt, sondern alle mit einander vereinigt werden müssen. — So definiert Verf. die zusammengesetzten Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalze, in denen das Ammoniak gleichzeitig vom Metall und den Säuregruppen zurückgehalten wird. Weiter stellt er auf Grund der Untersuchung der Isomeren  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  und der zusammengesetzten Thiamidsalze, bei denen die hinzutretenden Moleküle (Ammoniak, Thiamide) sich in gleicher Lage hinsichtlich des Complexes des Metallsalzes  $\text{MX}_m$  befinden, für die Verbb.  $\text{MCl} \cdot a$ ,  $\text{MCl} \cdot 2a$ ,  $\text{MCl} \cdot 3a$  die schematischen Formeln

$\text{M}-a-\text{Cl}$ ,  $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{a} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ ,  $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{a} \end{smallmatrix} \text{Cl}$  u. s. f. auf. Neben dieser Bindung

liesse sich auch noch die Existenz einer unvermittelten Bindung zwischen Metallatom und Säurerest annehmen, wie  $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{a} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ ,

$\text{M} \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{a} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ ,  $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{a} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ . Analoge Constitution wäre den Hydraten und

anderen zusammengesetzten Salzen beizulegen. Die Isomerie würde hier, wie in Werner's Theorie, stereochemisch zu erklären sein und sich für die isomeren Salze von Peyrone und Reiset in folgendem Schema darstellen:



Die Constitution der Doppelsalze stellt sich analog den Metallammoniaksalzen dar, z. B. für  $\text{AuCl} \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{KCl}$



genetische Zusammenhang zwischen den beiden äussersten Klassen der zusammengesetzten Verbb. anschaulich demonstriert. — Bezüglich der Details der umfangreichen Arbeit sei auf das Original verwiesen.

Lenze.

**Notiz über die Zusammensetzung und Constitution des Cubans**, von R. Schneider (*Journ. prakt. Chem.* 52, 555—559).

Dem von Breithaupt (*Lieb. Ann.* 59, 325) zuerst beschriebenen Mineral Cuban kommt nach den Analysen von Scheidhauer (*ebenda* 64, 280) die Formel  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  zu, während nach Untersuchungen von Eastwick, Magee und Stevens (*Syst. of Min.* 2, 68) das Mineral die Zusammensetzung  $\text{CuFe}_2\text{S}_4$  haben müsste. Verf. untersuchte eine Probe des in der Universitäts-Sammlung Berlin befindlichen Minerals und erhielt Analysenzahlen, welche zu der Formel  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  führten. Nach seiner Ansicht haben E. M. u. St. ein in der Zusammensetzung von demjenigen Scheidhauer's abweichendes Untersuchungsmaterial in Händen gehabt, für welches er nach dem Fundort den Namen »Barraconit« vorschlägt. Dem Cuban giebt er folgende rationelle Formel:



wonach das Cuban analog dem Sternbergit ein zweites natürliches Prototyp der vom Verf. aufgefundenen krystallisirten Sulfosalze  $\overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}} \left\{ \overset{\text{IV}}{\text{ZS}_2} \right.$  ist.

Lenze.

## Organische Chemie.

Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutytrat, von C. Glücksmann (*Monatsh. Chem.* 16, 897—905). Nach Barbaglia und Gucci (*diese Berichte* 13, 1572) soll sich bei der trocknen Destillation des Calciumisobutytrats u. A. Pinakolin bilden. Verf. hat diese Angabe nicht bestätigt gefunden, vielmehr statt des Pinakolins Methylisopropylketon und ein bei 114—116° siedendes Keton  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  erhalten, welches letzteres durch Chamäleon zu Oxalsäure und Isobuttersäure oxydirt wird und aus Methylisobutylketon oder wahrscheinlicher Aethylisopropylketon besteht.

Gabriel.

Ueber Hämatoxylin und Brasilin [III. Abhdlg.], von J. Herzig (*Monatsh. Chem.* 16, 906—918). Nach den früheren Untersuchungen (vgl. *diese Berichte* 27, Ref. 304 u. s. w.) liefert Brasilin, welches 4 Hydroxyle enthält, beim Alkylieren ein alkaliunlösliches Trialkylderivat, und entsteht aus dem 5 Hydroxyle enthaltenden Hämatoxylin ein alkaliunlösliches Tetraalkylderivat. Aus diesen Beobachtungen war vorläufig geschlossen worden, dass man es mit Körpern zu thun habe, die dem Xanthon und Fluoran analog constituirt sind. Die Analogie erweist sich jetzt als sehr unsicher, weil einerseits die