die Kupferraffination und die Nickelraffination. Interessant ist, dass die Nickelraffination in der allerletzten Zeit enorm zugenommen hat. Gegenüber der Raffination ist die direkte Gewinnung der Metalle auf elektrochemischem Wege in Deutschland recht schwach, trotzdem viel Arbeit und viele Kosten in den letzten Dezennien für die Ausarbeitung geeigneter Methoden aufgewendet worden sind. Man hat kein wirklich rentables Verfahren zur Gewinnung des Kupfers und des Zinnes direkt aus den Erzen finden können. Verfasser bespricht die Gründe dafür. Es sind nur der Aluminiumprozess oder die Natriumgewinnung, die eine wirklich bedeutende Stelle in der Elektrochemie einnehmen, abgesehen von der Goldgewinnung nach dem Verfahren von Siemens & Halske.

Nun geht Verfasser auf die Besprechung der Chloratindustrie über, giebt eine kurze Uebersicht über die Geschichte derselben, über die Verwendung von Wasserkraften und über die einzelnen Fabriken. Anschliessend hieran wird

die Bedeutung der Chloralkalielektrolyse für die Gewinnung von Alkali und Soda besprochen und es werden die drei Typen des Quecksilberverfahrens, des Diaphragmaverfahrens und des Glockenverfahrens einander gegenübergestellt und besprochen. Verfasser meint, dass die grössere Hälfte des Weltkonsums vom Diaphragmaverfahren geliefert wird, während die kleinere Hälfte dem Quecksilberverfahren und seinen Modifikationen zufällt. Das Glockenverfahren hat bis jetzt wegen seiner Jugend keine grosse Verbreitung gefunden. Es wird aber doch schon in Aussig und in drei Fabriken Deutschlands mit insgesamt 4000 Pferdestärken ausgeführt. Zum Schluss weist Verfasser auf die Einführung der anodischen Oxydation für die Fabrikation der übermangansäuren Salze und für die Regeneration des Kaliumbichromats aus den Chromabfällen der Farbenfabriken hin, sowie auf das elektrolytische Bleichverfahren und die Herstellung von Bleichflüssigkeiten.

Herr Prof. Dr. M. Le Blanc-Karlsruhe: ÜBER ELEKTROLYSE MIT WECHSELSTRÖMEN.

Nach Versuchen von Karl Schick.

Die Versuche sind veranlasst durch die Behauptung in dem Patent von Richards und Röpper (D. R.-P. Nr. 105077, 1898), dass man durch Wechselstromelektrolyse einer Thiosulfatlösung zwischen Kadmiumelektroden in guter Ausbeute Kadmiumsulfid herstellen könne. Beim Wechselstrom soll sich bei dem einen Stromstoss an der Elektrode CdS bilden, beim nächsten Stromstoss aber Wasserstoff, der das Sulfid von der Elektrode abdrängen und zum Herunterfallen veranlassen soll. Bei der Besprechung dieses Patenten in dieser Zeitschrift ist bereits die Vermutung geäussert worden, dass der Prozess kaum quantitativ CdS bilden werde, sondern das bei dem einen Stromstoss gebildete Sulfid durch den andern wieder reduziert werden dürfte.

Die Verf. fanden nun, dass man bei einem Wechselstrom von 1000 Wechseln in der Minute, und bei einer Stromdichte von 4,6 Ampère pro Quadratdecimeter überhaupt so gut wie gar keine Ausbeute bekommt, bei niederem Wechsel steigt die Ausbeute. Sie erreicht aber erst bei einem Wechsel von 1 in der Minute etwa 75%, und das auch nur bei sehr starker Rührung, wovon die Patentschrift nichts erwähnt. Bei Gleichstrom und guter Rührung erhält man quantitativ CdS ; die Farbe desselben ist bei schnellem Wechsel heller als bei ganz langsamem Wechsel. Schon aus diesen Versuchen kann man entnehmen, dass das Kadmiumsulfid kathodisch reduziert wird, und dass die bei niederer Wechselzahl erhaltene

Ausbeute nur darauf beruht, dass durch die Rührung das Sulfid von der Elektrode entfernt und so der Reduktion entzogen wird.

Als weiterer Beweis dieser Behauptung gilt folgender Versuch: Zwei Zellen mit je zwei Kadmiumelektroden, eine mit Thiosulfat, die andere mit schwachsaurer 2n. Natriumacetatlösung wurden hintereinander geschaltet und elektrolysiert. In der Acetatlösung löst sich das Cadmium bei Gleichstrom quantitativ zu einer klaren Lösung auf, an der Kathode schlagen sich nur wenige Prozent Cadmium nieder. Schickt man durch die beiden Lösungen Wechselströme und bestimmt die Menge Niederschlag, bezw. die Menge des in Lösung gegangenen Cadmiums durch Wägen der Elektroden (Wechselzahl und Rührung in beiden Zellen gleich), so findet man bei über 1000 Wechseln ganz geringen Verlust der Elektroden, der bei langsamem Wechsel bis 100% zunimmt (vergl. Fig. 114). Bei einem Wechsel über 1000 in der Minute wirken Diffusion und Rührung nicht mehr schnell genug, um das aufgelöste Cadmium von der Elektrode zu entfernen, es wird deshalb beim nächsten Stromstoss wieder quantitativ niedergeschlagen. Ähnliches fand sich bei Silber und Zink. Der Einwurf, dass Cadmium, wenn einmal in die unlösliche Verbindung CdS eingegangen, nicht mehr abgeschieden werde, wird dadurch widerlegt, dass eine mit festem Kadmiumsulfid überzogene Elektrode kathodisch leicht vollkommen zu reduzieren ist.

Derartige Wechselstromversuche können also über die Entstehungsgeschwindigkeit von festen Niederschlägen nichts aussagen, sie können aber bei passender Anordnung zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösung dienen. Denkt man sich zwei Kupferelektroden in Cyankalilösung mit Wechselstrom elektrolysiert, so wird, wenn einmal das Kupfer in das Komplexion eingetreten ist, keine Kupferabscheidung mehr möglich sein, da sich das Kupfer wegen der kleinen Konzentration seiner Ionen nunmehr schwerer abscheidet als Wasserstoff. Es wird also dasjenige Kupfer, welches schon ein Komplexion bildet, bei dem darauf folgenden entgegengesetzten Stromstoß nicht mehr abgeschieden werden können, statt seiner entweicht Wasserstoff. Ist aber das Kupfer in die Verbindung

strom erzeugt, dessen Richtung vermittelst eines Stromwenders beliebig schnell gewechselt werden konnte. In dem Teil des Stromkreises, der nur von Gleichstrom durchflossen wurde, befand sich ein Gleichstromampèremeter, ein Kupfervoltmeter und ein regulierbarer Widerstand, in dem anderen ein Hitzdrahtampèremeter. Beide Strommesser zeigten dieselbe Stromstärke an. Die beiden Elektroden waren etwa 1 cm voneinander entfernt, waren gewöhnlich 1,6 cm breit und tauchten 5 cm in 100 oder 250 ccm Flüssigkeit ein. Rückseite und die aus der Flüssigkeit hervorragenden Teile waren mit Paraffin überzogen, gerührt wurde durch Hindurchleiten von Wasserstoff durch die Lösung. Jeder Versuch dauerte 15 Minuten. Die Wechselzahl variierte zwischen 1 und 40000 in der

Fig. 114.

mit dem Cyan noch nicht eingegangen, so wird der nächste entgegengesetzte Stromstoß es auch wieder ausscheiden können.

Finden wir also, dass bei einer bestimmten Wechselzahl die Kupferelektroden in Cyankalilösung dem Faradayschen Gesetz entsprechend quantitativ aufgelöst werden, so ergibt sich, dass die Zeit während eines Stromstoßes für die Reaktion der Vereinigung von Kupfer und Cyan genügt.

Finden wir aber, dass kein Kupfer sich auflöst, d. h. dass das in einem Stromstoß in die Lösung gebrachte Kupfer durch den darauf folgenden entgegengesetzten quantitativ wieder niedergeschlagen ist, so hat die Zeit für die Vereinigung zu einem komplexen Ion nicht mehr genügt. Man wird also mit Hilfe solcher Messungen dem bisher unzugänglichen Problem der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ionen beikommen können. Die Versuchsanordnung war folgende: Der Wechselstrom wurde aus Gleich-

Minute. Zunächst wurden zwei Kupferelektroden in 2n. Natriumbisulfatlösung elektrolysiert. Es war vorauszusehen, dass das Kupfer, da es in Bisulfat kein Komplexion bildet, bei der Elektrolyse mit Wechselstrom überhaupt keine Abnahme erleidet. Dies bestätigte sich, denn bei einem Wechsel von über 2000 in der Minute lösten sich nur wenige Procente bei einer Stromdichte von 4,6 auf, bei 14000 Wechseln zählte der Verlust nur nach Zehntelprozent (vergl. Fig. 114).

Die folgenden Versuche wurden mit einer Cyankalilösung ausgeführt. Bei einer 4n. KCN-Lösung und 4,6 Ampère pro Quadratdecimeter Stromdichte ging das Kupfer bei einem Wechsel von 700 wie bei Gleichstrom quantitativ in Lösung, und es entwickelte sich die äquivalente Menge H_2 ganz im Gegensatz zu der Bisulfatlösung. Bei 3400 Wechsel gingen 90% in Lösung, bei 17600 58%, bei 38600 33%, stets unter Abscheidung äquivalenter Mengen Wasserstoff (Fig. 116).

Verringert man die Konzentration oder die Stromdichte, so wird die Kupfermenge, die bei gleicher Wechselzahl in Lösung bleibt, stets geringer. In einer 0,1 n. KCN-Lösung bleiben

dies daher, dass die Menge der in der Elektrodennähe befindlichen KCN-Moleküle nicht mehr zur Aufnahme der durch die lang andauernden Stromstösse in Lösung gebrachten grossen

Fig. 115.

Fig. 116.

z. B. bei der Stromdichte 2,3 und der Wechselzahl 30000 in der Minute nur wenige Prozente in der Lösung. Ist die Cyankalikonkonzentration zu klein, so wird selbst bei langsamem Wechsel das Kupfer nicht mehr quantitativ aufgelöst, wie die Kurve für 0,1 n. KCN zeigt. Es rührt

Kupfermengen ausreicht. Je kürzer die Stösse werden, d. h. je grösser die Wechselzahl wird, desto mehr tritt dies in den Hintergrund.

Bei grossen Wechselzahlen verhalten sich die Kupferelektroden in verdünnter Lösung analog den Kupferelektroden in konzentrierter

Lösung. Man sieht in Fig. 115, dass die Kurven sich schneiden.

Aus alledem ersieht man, dass die Geschwindigkeit, mit der die Kupferionen reagieren, zwar sehr gross, aber doch noch fassbar ist. Man kann sagen, dass, wenn Kupferionen in 0,1 n. Konzentration mit KCN von 4 oder 1 n. Konzentration zusammengebracht werden, innerhalb $\frac{1}{1000}$ Minute sich nahezu die Gesamtmenge der Kupferionen mit dem Cyankali verbunden hat.

Durch Extrapolation findet man, dass bei einem Stromwechsel von 80000 für die 4 n. KCN -Lösung bei 4,6 Stromdichte kein Kupfer mehr in der Lösung bleibt. Der Redner findet mit Hilfe von Schlüssen auf die Konzentration bezüglich der Kupferionen, dass wenn Kupferionen in $\frac{1}{800}$ Normalkonzentration mit 4 oder 1 n. Cyankaliumlösung zusammenkommen, nach $\frac{1}{80000}$ Minute die Reaktion kaum begonnen hat. Durch diese beiden Grenzzahlen gewinnen wir eine Anschauung von der hier herrschenden Reaktionsgeschwindigkeit.

Es wurden noch einige Metalle untersucht, die sich in Cyankalilösung freiwillig unter Wasserstoffentwicklung auflösen, wie Zink, Nickel u. s. w. Silber unterscheidet sich von diesen Metallen, es scheidet sich bekanntlich aus Cyankalilösung vor dem Wasserstoff ab, und verhält sich deshalb wie Kupfer in Natriumsulfatlösung. Geringe Temperaturschwankungen scheinen auf diese sämtlichen Metalle keine erhebliche Einwirkung zu haben; jedenfalls zeigt ein mit Kupfer auch bei 0° ausgeführter Versuch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle keinen grossen Temperaturkoeffizienten hat, ähnlich wie bei der Auflösung des Zinks in Säuren, und ganz anders, wie man es sonst bei Reaktionsgeschwindigkeiten zu finden gewohnt ist. Weitere Versuche in dieser Hinsicht sollen noch angestellt werden.

Redner geht nun noch auf zwei andere Anschauungen ein, mit deren Hilfe diese Versuche eventuell auch erklärt werden könnten.

Bei den obigen Betrachtungen ist angenommen, dass die Ionenbildungsgeschwindigkeit, d. h. der Uebergang von Metall in Ionenzustand unendlich gross ist, bei Wechselzahlen bis 2000 ist dies sicherlich richtig, weil dort quantitativ Auflösung stattfindet; bei grösseren Wechseln könnte man aber auch annehmen, dass sich Cyan abscheidet, anstatt dass Kupfer aufgelöst wird, und dass der folgende Stromstoss nur dazu dient, dieses Cyan wieder in Ionenzustand zu bringen, der Rest der Strommenge aber dazu, Wasserstoff zu entladen. Auf diese Weise würde Kupfer schliesslich ganz passiv werden und sich wie Platin verhalten, an dem bekanntlich schon bei 2000 Wechseln nichts mehr geändert wird. Eine Stütze schien diese An-

schauung durch den Umstand zu erhalten, dass Kupfer sich je nach seiner Vorgeschichte verschieden verhält. Geglühtes und in Alkohol reduziertes Kupfer wird sehr viel schneller dem Platin ähnlich, erhält aber nach Behandlung mit Gleichstrom oder langsamem Wechselstrom seine normale Natur wieder. Durch geeignete Vorbehandlung erhält man stets dieselben Resultate. In diesem normalen Zustande würde die Annahme der Cyanabscheidung vielleicht nicht unrichtig sein. Gegen die Auffassung, dass auch im normalen Zustande die Metalle eine nicht genügende Ionenbildungsgeschwindigkeit besitzen, und dass die Resultate dadurch zu erklären sind, spricht 1. der Einfluss der Konzentration des Cyankali, der sonst schwer zu verstehen wäre; 2. das gleichmässige Verhalten aller Metalle; und 3. die Thatsache, dass normales Kupfer bei intermittierendem Gleichstrom bis zu 15000 Stromstössen in der Minute mit gleich langen Pausen zwischen denselben quantitativ in Lösung geht.

Eine weitere Deutung der Resultate wäre folgende: Bei 20000 Wechsel und 4,6 Dichte beträgt die bei einem Stromstoss in Lösung gesandte Kupfermenge 0,0001 mg pro Quadratcentimeter Elektrodenfläche. Nun besitzen die Metalle auch Gasbelegungen. Man könnte annehmen, dass bei dem einen Stromstoss Wasserstoff ausgeschieden wird, der bei dem anderen Stromstoss wieder in Ionenzustand überführt wird. Die Mitwirkung dieser Gasmengen würde mit steigender Wechselzahl prozentual immer stärker ins Gewicht fallen. Ausserdem könnten sich die die Doppelschicht bildenden Kupferionen an dem Vorgang beteiligen. Sollte die Verminderung der Ausbeute nur auf diesen Ursachen beruhen, dann müsste man aber erwarten, dass die Ausbeute unabhängig von der gewählten Stromdichte bleibt, wenn man nur dafür sorgt, dass bei jedem Stromstoss etwa 0,0001 mg Kupfer pro Quadratcentimeter abgeschieden, •resp. aufgelöst werden, d. h. die Ausbeute müsste dieselbe bleiben, ob man langsamen Wechsel mit kleiner Stromdichte oder schnellen Wechsel mit grosser Stromdichte anwendet. Bei 4,6 Dichte wird ebensoviel Kupfer bei 20000 Wechseln pro Stromstoss in die Lösung geschickt, wie bei 0,7 Dichte bei 3000 Wechseln. Die Ausbeute sollte also in beiden Fällen dieselbe sein, sie unterscheidet sich aber um 20%.

Ferner müsste man erwarten, dass die Ausbeute in der verdünnten Lösung eher anstiege, jedenfalls nicht kleiner würde, das letztere ist aber der Fall. Es resultiert, dass die zuerst gegebene Erklärung mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeiten die wahrscheinlichste ist, wenn auch die anderen Phänomene bis zu einem gewissen Grade mitspielen mögen.

Diskussion.

F. Krüger-Göttingen: Bei einer Untersuchung über Polarisationskapazität, die vorläufig im Auszuge in den Göttinger Nachrichten erschienen ist, bin ich auf Erscheinungen gestossen, die ich ebenfalls nur durch die Annahme einer endlichen Geschwindigkeit von Ionenreaktionen deuten zu können glaubte. Es zeigte sich nämlich, dass die Kapazität von Quecksilber-elektroden in Lösungen von KCN und KJ , versetzt mit den entsprechenden Quecksilbersalzen, sich stärker mit der Schwingungszahl änderte als umgekehrt proportional der Wurzel aus derselben, was der Fall sein sollte, wenn nach der Theorie des Herrn Geheimrats Warburg auch hier die Diffusion die Hauptrolle spielte. Die theoretische Behandlung dieses Falles ergab dann, dass, falls allein die Reaktionsgeschwindigkeit maassgebend ist, die Kapazität umgekehrt proportional der ersten Potenz der Schwingungszahl sein und die Phasenverschiebung 90° betragen sollte. Spezielle Untersuchungen sind darüber noch nicht gemacht, da dies zunächst ausserhalb des Planes der Arbeit lag, doch dürfte durch die Untersuchung der Polarisationskapazität ein Mittel gegeben sein, die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen zu bestimmen.

Heinrich Wohlwill-Hamburg: Ich wollte die Frage an den Herrn Vortragenden richten, ob nicht in höherem Maasse die Diffusion eine Rolle spielt, indem diese Reaktionen doch nur in der allernächsten Nähe der Elektroden vor sich gehen und daher bei dieser verhältnismässig hohen Stromdichte schon eine Verarmung in der nächsten Umgebung eintreten kann, die nur in dem Falle, wo die Wechselzahl geringer ist, durch Diffusion wieder aufgehoben würde. Dadurch würde eventuell der Einfluss der Konzentration und der Stromstärke zu erklären sein.

M. Le Blanc-Karlsruhe: Nun, dass die Diffusion keine sehr bedeutende Rolle spielt, geht aus Versuchen hervor, die ich mit Kupferelektroden habe machen lassen in einer Lösung, in der keine Komplexbildung stattfand. Da sieht man, dass schon bei Stromwechseln von 1 bis 2000 in der Minute praktisch keine Auflösung von Kupfer mehr zu beobachten ist, der Einfluss der Diffusion also bereits ausgeschaltet ist.

W. Nernst-Göttingen: Ich möchte mich auch dem anschliessen, was Herr Dr. Krüger gesagt hat, dass man nämlich in der Lage sein würde, die quantitative Theorie der Vorgänge vollständig auf dem Wege zu geben, den Herr Dr. Krüger beschritten hat. Hier ist aber wohl die Hypothese gemacht worden,

dass die Geschwindigkeit der Nachlieferung der Wasserstoffionen aus dem Wassermolekül unendlich gross ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit der Kupferionen aus den komplexen Ionen abgespalten werden?

M. Le Blanc-Karlsruhe: Jawohl, das ist richtig. Aber gerade, um das Kupfer aus den komplexen Salzen herauszubringen, ist eine hohe Spannung notwendig, und infolgedessen steht sehr viel Spannung zur Verfügung, um das Wasserstoffion herauszubringen, so dass vielleicht dieser Umstand zu Gunsten der Annahme spricht, dass die Wasserstoffentwicklung noch genügend Geschwindigkeit besitzt¹⁾. Es wird sehr interessant sein, wenn man die Sache auseinander halten kann, wie es nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Krüger der Fall sein wird.

F. Quincke-Leverkusen: Ich möchte Herrn Professor Le Blanc fragen: Mir ist aufgefallen, dass bei geringerer Stromdichte die Ausbeute sinkt. Bei bestimmter Verdünnung der Lösung müsste aber bei geringerer Stromdichte das ausgeschiedene Kupferion auf eine grössere Anzahl von Cyanionen stossen. Es müsste also eigentlich die Ausbeute steigen.

M. Le Blanc-Karlsruhe: Nein, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fallender Konzentration einerseits der Cyanionen und anderseits der Kupferionen ab, man bekommt also prozentual, wenn man zu verdünnten Lösungen übergeht oder mit geringerer Stromdichte arbeitet, mehr Kupfer wieder heraus, und weniger Kupfer bleibt in Lösung.

F. Quincke-Leverkusen: Das stimmt für die Cyanionen, die durch den umgekehrten Strom erst ausgelöst werden. Wenn wir aber eine ionisierte Lösung haben, was also besonders bei Salzen, die keine Komplexe bilden (bei den Komplexen mag es weniger der Fall sein), in Betracht käme, so wäre mir eine Steigerung wahrscheinlicher.

M. Le Blanc-Karlsruhe (einfallend): Es handelt sich ja hier nur um Salze, die Komplexe bilden. Für die Sulfate z. B. kommt es nicht in Frage, weil in derartigen Lösungen Kupfer

1) Anmerkung bei der Korrektur: Die Thatsache, dass bei Gleichstrom in Kupfercyanid-Lösungen und bei langsamem Wechselstrom in Cyankalium-Lösungen die Auflösung von Kupfer und die Abscheidung von Wasserstoff quantitativ erfolgt, zeigt wohl mit Sicherheit, dass die Nachlieferungsgeschwindigkeit der H^+ (bei gleicher Stromdichte) bei allen vorliegenden Versuchen genügend gross ist.

schon bei einem Wechsel von 1 bis 2000 in der Minute fast gar nicht in Lösung geht. Da ist nichts zu sehen, da tritt der Unterschied der Konzentrationen nicht mehr hervor.

M. Bodenstein-Leipzig: Ich wollte sagen, dass der kleine Temperaturkoeffizient in der Reaktion nicht befremdend ist, denn der grosse Temperaturkoeffizient herrscht immer in Gebieten, wo die Reaktionen mit unseren gewöhnlichen Hilfsmitteln und Zeiten bequem messbar sind, und mit steigender Temperatur fällt jedesmal die Empfindlichkeit der Reaktion gegen die Temperatur, also mit steigender Temperatur fallen die Temperaturkoeffizienten. Nun würde diese Reaktion, die bei Zimmertemperatur ausserordentlich schnell verläuft, das Gebiet ihrer messbaren Geschwin-

digkeit bereits bei viel niedrigerer Temperatur haben. Da könnte sie sehr wohl den grossen Temperaturkoeffizienten haben und hier bei einer für sie sehr hohen Temperatur würde sie zu einem kleinen Temperaturkoeffizienten gekommen sein. Gerade jetzt sind auch im Leipziger physikalisch-chemischen Institut Untersuchungen gemacht worden über die Chlorierung von Benzol, bei der sich unter gewissen Bedingungen auch ausserordentlich kleine Temperaturkoeffizienten herausgestellt haben.

Vorsitzender: Als Präsident für die Parallelsitzung heute Nachmittag wird Herr Professor Dieffenbach aus Darmstadt in Vorschlag gebracht.

Schluss der Sitzung: nach 1½ Uhr.

Dritte Sitzung am Donnerstag, den 4. Juni 1903, nachmittags 3 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Moissan-Paris; stellvertretender Vorsitzender: Herr Professor Heinrich Goldschmidt-Christiania.

Herr Prof. Dr. P. Lebeau-Paris:

ÜBER DIE BESTANDTEILE DER SILICIUMHALTIGEN ELEKTROMETALLURGISCHEN PRODUKTE.

Die ersten Resultate, die Herr Lebeau erhalten hat, betreffen das Studium der Eisensilicide und sind bereits dem IV. Internationalen Kongress der angewandten Chemie im Jahre 1900 vortragen worden. Wenn man eine Mischung von Kupfersilicid und Eisensilicid schmilzt, so erhält man das Eisensilicid $SiFe$ in rein krystallisiertem Zustande; wenn man das Mischungsverhältnis der drei Ausgangskörper Kupfer, Silicium und Eisen ändert, so findet man, wie Hahn und später auch Moissan gezeigt haben, in der Schmelze Krystalle von $SiFe$. Dasselbe Verfahren führte den Redner zu der Darstellung eines neuen $SiCo$, endlich ergab die Analyse von Ferrosiliciden, die 10 bis 30 % Silicium enthalten, dass in ihnen die definierten Verbindungen $SiFe$ und $SiFe_2$ vorhanden sind. Bei der Verfolgung dieser Untersuchungen hat der Redner auch das Eisensilicid Si_2Fe gefunden, vollkommen krystallisiert, eine Verbindung, die schon Chalmot beschrieben hat, aber deren Existenz noch zweifelhaft war.

Redner hat nun die Bildung einer grossen Anzahl von Metallsiliciden studiert, indem er die Metalle auf Kupfersilicid wirken liess. Einige Metalle, wie z. B. Silber, Zink, Zinn, Aluminium, haben eine Affinität zu Kupfer und bilden mit ihm Legierungen. Das Silicium wird in Freiheit gesetzt und findet sich in krystallisiertem Zustande in der abgekühlten Schmelze, andere Metalle dagegen wirken auf das geschmolzene Kupfersilicid, indem sie ihm das Silicium entziehen, um ein definiertes Silicid zu bilden,

oder sie geben zugleich Verbindungen mit dem Silicium und mit dem Kupfer.

Wenn man das Mischungsverhältnis der drei Stoffe: Kupfer, Silicium und Metall ändert, aber das Verhältnis der Menge Metall zu derjenigen des Kupfers konstant lässt und nur die Menge des hinzugesetzten Siliciums ändert, so erzeugt man eine Reihe von chemischen Systemen, in welchen ausser den existenzfähigen Verbindungen zwischen Kupfer und dem Metall, noch eine oder mehrere definierte Silicide existieren können. Die genaue Kenntnis der verschiedenen Bestandteile solcher Gleichgewichte kann nur dann erreicht werden, wenn man die Untersuchung gleichzeitig auf chemischem, physikalischem und metallographischem Wege führt. Wenn man sich jedoch begnügt mit dem Studium der Metallsilicide, welche nach der Erstarrung noch vorhanden sind, lässt sich das Problem leichter lösen, diese Verbindungen sind nämlich fast alle sehr widerstandsfähig gegen Reagentien, z. B. hat die Salpetersäure, welche Kupfer und die meisten Legierungen dieses Metalles leicht auflöst, fast gar keine Wirkung auf eine grosse Anzahl von Siliciden, wodurch es leicht wird, letztere zu isolieren. Wenn man eine Reihe von metallischen Regulis darstellt, welche bekannte Mengen von Kupfer, Silicium und Metall enthält, kann man mit Hilfe geeigneter Reagentien sehr leicht ein oder mehrere Silicide von der übrigen Schmelze trennen. Die Produkte, die man so erhält, sind im allgemeinen schön krystallisiert.