nicht aus dem gewünschten Salze, sondern wesentlich aus neutralem Magnesiumsulfid.

C. Versuche zur Darstellung fester Zinksalze der unterschwefligen Säure.

Der Elektrolyt wurde gewonnen durch Einleiten von SO_2 in einer Aufschlammung von 10 g ZnCO_3 in 100 ccm H_2O . Bei der Elektrolyse mit und ohne Diaphragma, mit und ohne Einleitung von SO_2 , bei Verwendung von Elektroden aus Pt wie aus Zn gelang es nicht, eine Ausscheidung von festem Zinkhydrosulfid zu erzielen. Wenn ein Niederschlag ausfiel, bestand er aus neutralem Zinksulfid, in manchen Fällen verunreinigt durch kathodisch abgeschiedenes Zink, ausnahmsweise auch durch Schwefel.

Da sich häufig Doppelsalze leichter abscheiden als die entsprechenden einfachen Salze, wurden Lösungen elektrolysiert, welche die sauren Sulfite von Natrium und Zink enthielten. Hierbei fielen Niederschläge aus, welche neben schwefligsaurem Zink und metallischem Zink reichlich Hydrosulfid, und zwar hauptsächlich als Natriumsalz enthielten. Bei der Elektrolyse einer Lösung, die in 100 ccm 33,5 g NaHSO_3 und 65,0 g $\text{Zn(HSO}_3)_2$ enthielt, unter Anwendung eines Diaphragmas und einer Kathode aus amalgamiertem Zinkblech, hatte sich eine breiige, schmutzigweisse Masse schon nach Zufuhr von 1 Amp.-Stunde so dicht abgeschieden, dass der Stromdurchgang erschwert und deshalb der Versuch abgebrochen wurde. Der Niederschlag wog nach dem Filtrieren und Trocknen unter Luftabschluss 12 g und bestand zu reichlich ein Viertel seines Gewichtes aus Natriumhydrosulfid, was einer Stromausbeute von rund 86 % entspricht; bedenkt man, dass auch noch etwas Hydrosulfid in der Lösung bleibt, so stimmt diese Ausbeute überein mit derjenigen, welche man an gelöstem Hydrosulfid bei der Elektrolyse von Natriumbisulfid anfänglich erhält. Erniedrigt man den Gehalt der Kathodenflüssigkeit an Zinkbisulfid und erhöht den an Natriumbisulfid, so kann man länger Strom zuführen,

ehe durch Abscheidung fester Salze der Widerstand des Bades zu sehr steigt; die gewonnene Substanzmenge wächst dadurch, die Stromausbeute aber nimmt ab.

Versuche mit Lösungen von Natrium-Magnesiumbisulfid und Natrium-Manganbisulfid ergaben wohl gelöstes Hydrosulfid, aber keinerlei Abscheidungen von Salzen.

Zusammenfassung.

1. Zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Hydrosulfiten ist die rein chemische Reduktion schwefligsaurer Salze geeigneter als die elektrolytische.

2. Die Gewinnung fester Hydrosulfite gelingt durch kathodische Reduktion einer Natrium-Zink-Bisulfidlösung; dieser Weg ist aber viel ungünstiger als der rein chemische.

3. Die Angaben des D. R.-P. Nr. 125207 von A. R. Frank sind in allen wesentlichen Punkten unrichtig; man kann nach den gegebenen Vorschriften weder das Calciumsalz, noch das Magnesiumsalz der unterschwefligen Säure in festem Zustande herstellen.

4. Verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfid lassen sich durch elektrolytische Reduktion saurer schwefligsaurer Salze mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen; wenn diese Lösungen von geringem Gehalte sofort zu Reduktionswirkungen verwendet werden, also beispielsweise nur als Ueberträger der kathodischen Reduktionswirkung dienen, so kann die elektrochemische Erzeugung von Hydrosulfiten vorteilhaft sein. Dieser Fall liegt vor bei dem D. R.-P. Nr. 139567 (1902) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Verfahren zur Reduktion von Indigo. Hier wird durch kathodische Reduktion von Bisulfid Hydrosulfid erzeugt, welches sofort zur Bildung von Indigoweiss verbraucht und von der Kathode stetig nachgeliefert wird.

Giessen, im April 1904.

Physikalisches-Chemisches Univers.-Laboratorium.

(Eingegangen: 22. April.)

ANODISCHES VERHALTEN VON ZINN, ANTIMON UND WISMUT.

Von K. Elbs und H. Thümmel.

Über die anodische Auflösung von Metallen mit wechselnder Wertigkeit liegen schon viele Untersuchungen vor¹⁾; unsere Mitteilung bildet einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieser Vorgänge und erstreckt sich auf Anoden aus

Zinn, Antimon und Wismut in wässrigen Lösungen von Chlornatrium, Natriumsulfat, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure als Elektrolyten.

Die Anoden wurden in Stabform verwendet; ihre wirksame Oberfläche liess sich durch einen

1) W. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 73 bis 79; 93 bis 98; 183 bis 190 (1895). R. Lorenz, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 12, 436 (1896). W. Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 482 bis 485 (1896). K. Elbs

und F. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 343 bis 347 (1900). K. Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 512 (1902). K. Elbs und J. Forssell, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 760 bis 772 (1902).

übergezogenen Gummischlauch regeln. Als Kathode diente stets Platin, als Bad ein hohes Becherglas, von dessen Boden die Elektroden einige Centimeter Abstand hatten, so dass die Niederschläge sich ungestört absetzen konnten. Als Material kam in Verwendung:

Zinn, gereinigt, in Stangen, von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Antimon, chemisch rein, in Stangen, von der chemischen Fabrik E. de Haën, Hannover.

Wismut, chemisch rein, von der chemischen Fabrik G. Throm, Giessen.

Das Kahlbaumsche gereinigte Zinn erwies sich als so rein, dass es die Marke „Chemisch reines Zinn“ völlig ersetzen konnte:

0,4219 g Metall hinterliessen beim Lösen in Salzsäure einen sehr geringen kohligen Rückstand und lieferten:

0,5340 g SnO_2 , entsprechend 99,6% Sn ,
0,0007 „ Fe_2O_3 , „ 0,1% Fe ,
kohligen Rückstand, „ 0,3%.

Die beiden anderen Metalle entsprachen der Bezeichnung „chemisch rein“.

I. Anodisches Verhalten des Zinns.

Bei der leichten Oxydierbarkeit der meisten Verbindungen des zweiwertigen Zinns bewährte sich folgender Weg der Analyse am besten: Elektrolyt samt darin aufgeschlammtem Niederschlag wurde nach beendeter Elektrolyse mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, die klare Lösung heiss mit Kaliumpermanganat titriert, woraus sich der Gehalt an zweiwertigem Zinn ergibt, dann in der titrierten Lösung nach der Methode von A. Classen (Zusatz von Ammoniumoxalat und Oxalsäure) der Gesamtzinngesamt bestimmt durch Niederschlagung auf eine Messingdrahtnetzelektrode.

Für den raschen Verlauf der Titration war der geringe Gehalt von 0,1% Eisen wesentlich, da andernfalls gegen Ende die Oxydation zu träge wird. War Chlornatrium oder Salzsäure als Elektrolyt verwendet, so wurde vor der Titration ein Zusatz von Mangansulfat gemacht, um wenigstens eine annähernd richtige Bestimmung zu gewährleisten.

Je nach Umständen betrug die Stromzufuhr 0,4 bis 3,0 Amp.-Stunden; Anode und Kathode waren mit dickem, lockerem Baumwollgewebe umhüllt, um ein Abfallen von losen Teilchen zu verhindern.

Bei Chlornatrium und Natriumsulfat als Elektrolyten blieben die Lösungen neutral, ein Beweis, dass die Niederschläge keine basischen Salze, sondern reine Hydroxyde enthielten. Natriumnitrat empfiehlt sich nicht als Elektrolyt, da es in der Kälte mässig, in der Hitze stark der kathodischen Reduktion unterliegt.

Tabelle 1.

Elektrolyt	Temperatur in Grad C.	Strom- dichte in Amp/qcm	Anodisch gelöstes Sn in Gramm		Zwei- wertiges Sn in Prozent der Gesamt- menge
			Gesamt- menge	zwei- wertiges Sn	
2 n. NaCl- Lösung, d. h. in 1 Liter 117 g NaCl	18	1	0,0943	0,0932	98,8
	18	10	0,0930	0,0929	99,8
	50	100	0,0653	0,0919	96,4
	95—100	1	0,1142	0,1056	92,4
	95—100	10	0,1190	0,1150	96,6
0,1 n. NaCl- Lösung, d. h. in 1 Liter 5,85 g NaCl	18	1	0,1020	0,0927	90,8
	18	10	0,1007	0,0972	96,5
	95—100	1	0,0959	0,0942	98,2
	95—100	10	0,1021	0,0989	96,8
2 n. Na_2SO_4 - Lösung, d. h. in 1 Liter 142 g Na_2SO_4	18	1	0,0934	0,0869	93,0
	18	10	0,0973	0,0917	94,2
	50	100	0,1130	0,1056	93,4
	95—100	1	0,1042	0,0992	95,2
	95—100	10	0,1189	0,1181	99,3
0,1 n. Na_2SO_4 - Lösung, d. h. in 1 Liter 7,1 g Na_2SO_4	18	1	0,0986	0,0942	95,5
	18	10	0,0947	0,0942	99,4
	95—100	1	0,0482	0,0457	94,8
	95—100	10	0,1081	0,1079	99,8

Tabelle 2.

Elektrolyt	Temperatur in Grad C.	Strom- dichte in Amp/qcm	Anodisch gelöstes Sn in Gramm		Zwei- wertiges Sn in Prozent der Gesamt- menge
			Gesamt- menge	zwei- wertiges Sn	
2 n. HCl, d. h. in 1 Liter 73 g HCl	18	1	0,1855	0,1807	97,4
	18	10	0,0904	0,0955	99,0
	95—100	1	0,1804	0,1747	96,8
	95—100	10	0,1313	0,1315	99,8
0,1 n. HCl, d. h. in 1 Liter 3,65 g HCl	18	1	0,1139	0,0138	99,9
	18	10	0,0981	0,0944	96,2
	95—100	1	0,0588	0,0586	99,6
	95—100	10	0,0942	0,0927	98,4
2 n. H_2SO_4 , d. h. in 1 Liter 98 g H_2SO_4	18	1	0,1033	0,0994	96,2
	18	10	0,1114	0,1056	94,7
	95—100	1	0,0998	0,0927	92,6
	95—100	10	0,1014	0,0940	92,7
0,1 n. H_2SO_4 , d. h. in 1 Liter 4,9 g H_2SO_4	18	1	0,0972	0,0927	95,3
	18	10	0,1118	0,1073	95,9
	95—100	1	0,0668	0,0652	97,6
	95—100	10	0,1028	0,0937	91,1

Zu diesen Werten ist zu bemerken, dass die geringen Mengen vierwertigen Zinns keineswegs ihrem ganzen Betrage nach als vierwertig anodisch gelöst angenommen werden dürfen; denn einmal war die oxydierende Wirkung der Luft bei den Versuchen nicht ausgeschlossen und ferner konnte eine Oxydation durch entladene und nicht mit der Zinnanode in Reaktion getretene Anionen vor sich gehen. Bei verdünnten Lösungen von Natriumsulfat oder Schwefelsäure und hohen Stromdichten beob-

achtet man eine anodische Sauerstoffentwicklung, welche den entladenen und mit Wasser umgesetzten SO_4 -Anionen zuzuschreiben ist; dass nicht aller auf diesem Wege verfügbar gemachter Sauerstoff gasförmig entweicht, leuchtet ohne weiteres ein.

Zinn geht also unter den verschiedensten Versuchsbedingungen in neutralen und sauren Elektrolyten wesentlich zweiwertig anodisch in Lösung; vierwertiges Zinn bildet sich nur untergeordnet; die Menge des zweiwertigen beträgt stets über 90% der Gesamtmenge¹⁾.

II. Anodisches Verhalten des Antimons.

Die Versuche wurden ähnlich wie beim Zinn ausgeführt. Antimontrichlorid zerfrisst Baumwollgewebe, und als Hülle der Elektroden fand deshalb gehärtetes Filtrierpapier von der Firma Schleicher & Schüll Verwendung, dessen Widerstandsfähigkeit allerdings auch nur sehr beschränkt war.

Elektrolyt: Chlornatriumlösung. Bei verdünnten Lösungen und Zimmerwärme bildet sich auf der Anode rasch eine graue Haut, wodurch der Strom fast ganz unterbrochen wird; die Grenze liegt bei einer 2 n. $NaCl$ -Lösung. Diese gestattet zwar nicht bei Zimmerwärme, wohl aber bei etwa 100° dem Strom den Durchgang und überzieht sich mit einer lockeren Schicht von Antimonoxychlorid, frei von Verbindungen des fünfwertigen Antimons.

Bei einer 5 n. $NaCl$ -Lösung (292,5 g $NaCl$ in 1 Liter), Temperaturen zwischen 18 und 100° und Stromdichten zwischen 2 und 100 Amp/qdm verwandelt sich ein Teil des Antimons in Antimonoxychlorid, weshalb der Elektrolyt stark alkalisch wird; ein anderer Teil bildet das ziemlich beständige Doppelsalz $3 NaCl \cdot SbCl_3$, das sich löst, um in der Nähe der Kathode unter Fällung von Hydroxyden zersetzt zu werden. Jedenfalls entstehen ausschliesslich Verbindungen des dreiwertigen Antimons.

Eine 6 n. $NaCl$ -Lösung (351 g $NaCl$ in 1 Liter) lieferte unter denselben wechselnden Versuchsbedingungen dieselben Ergebnisse wie eine 5 n. $NaCl$ -Lösung mit dem einzigen Unterschied, dass der Elektrolyt nur sehr schwach alkalische Reaktion annahm, weil die hydrolytische Spaltung des $SbCl_3$ sehr gering blieb.

1) Mit diesem Befunde steht eine Angabe von R. Lorenz (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 12, 436) in Widerspruch, wonach sich mit KCl als Elektrolyten leicht Orthozinnsäure gewinnen lässt; diese Angabe ist auch in die „Übungsbeispiele für elektrolytische Darstellung chemischer Präparate“ von K. Elbs übergegangen (S. 42). Vermutlich liegt dieser unrichtigen Angabe nicht eine falsche Beobachtung, sondern ein Schreibfehler oder ein Versehen zu Grunde, was bei der Zweideutigkeit des Wortes „Zinnoxidhydrat“ leicht begreiflich erscheint.

Der Vorgang bei der Elektrolyse bestand in der fast quantitativen Bildung von $SbCl_3$ an der Anode, welches als $3 NaCl \cdot SbCl_3$ in Lösung geht und an der Kathode durch die dort in äquivalenter Menge zur Verfügung stehende Natronlauge ausgefällt wird. Die zuerst entstehende orthoantimonige Säure $Sb(OH)_3$ ist unbeständig und geht in metantimonige Säure $SbO \cdot OH$ über; aber auch diese gibt um so mehr, je höher die Temperatur ist, Wasser ab unter Bildung von Antimontrioxyd. So enthielt das bei 18° aus der 6 n. $NaCl$ -Lösung ausgefallene Hydroxyd 79,5% Sb , das bei 60° gefallene 80,7% Sb , das bei 80° ausgeschiedene 81,5% Sb , während der Sb -Gehalt der metantimonigen Säure $OSbOH$ 78,4%, der des Antimontrioxyds Sb_2O_3 83,3% beträgt.

Elektrolyt: Natriumsulfatlösung. Wie vorauszusehen war, trat bei $\frac{1}{10}$ n. und 2 n. Na_2SO_4 -Lösungen sofort Stromunterbrechung ein, weil sich ein äusserst dünner, nichtleitender Ueberzug von basischem Sb -Sulfat auf der Anode bildete.

Auf Grund dieses Verhaltens kann man ein sogen. Stromventil bauen, eine Vorrichtung, die den Strom nur in einer bestimmten Richtung durchlässt. Ein Glasgefäss enthält in einer 1 n. Natriumsulfatlösung als Elektroden eine Pb -Platte und einen Sb -Stab. Fließt der positive Strom in der Richtung vom Blei zum Antimon, so geht er ungehindert durch den Apparat; schaltet man den Strom in umgekehrter Richtung ein, so wird er augenblicklich unterbrochen, fließt aber beim Umschalten wieder ungestört. Die Wirksamkeit der Vorrichtung wurde nur bis zu Spannungen von 18 Volt erprobt.

Elektrolyt: Salzsäure. Die Lösung der Sb -Anode erfolgt in genügend konzentrierter Salzsäure ohne Störung; das Antimon löst sich zu $SbCl_3$, welches in Schlieren heruntersinkt. Bei stark wechselnden Stromdichten, Temperaturen und Säurekonzentrationen wurde stets Trichlorid, niemals Pentachlorid erhalten. Bei $\frac{1}{10}$ n. bis zu 3 n. HCl trat mehr oder minder erhebliche Hydrolyse des $SbCl_3$ ein; erst bei 4 n. HCl verlief die Lösung der Anode glatt.

Elektrolyt: Schwefelsäure. Alle unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche lieferten immer nur ein Ergebnis, nämlich rasche Stromunterbrechung infolge der Bildung einer dünnen, grauen, nichtleitenden Haut auf der Anode. Ob diese Haut bei verdünnter H_2SO_4 aus basischen Sulfaten, bei konzentrierterer aus darin unlöslichem Sulfat bestand, konnte nicht festgestellt werden, weil der Ueberzug sich nicht in fassbarer Menge bildete.

III. Anodisches Verhalten des Wismuts.

Elektrolyt: Chlornatriumlösung. In verdünnten Lösungen tritt hydrolytische Spaltung des entstandenen $BiCl_3$ ein, erst bei 6 n. $NaCl$ -Lösung erfolgt klare Auflösung der Anode bei allen Temperaturen zwischen 20 und 100°. Die durch die kathodische Natronlauge ausgefallten Hydrate waren niemals chlorfrei. Unter keinen Umständen konnte die Bildung einer Verbindung des fünfwertigen Wismuts beobachtet werden. Die hydrolytischen Spaltungsprodukte setzten sich stets locker auf der Anode ab, so dass die Stromleitung ziemlich ungestört blieb.

Elektrolyt: Natriumsulfatlösung. Bei verschiedenen Stromdichten, Temperaturen und Konzentrationen wurde der Strom sofort durch Bildung einer grauen, nicht leitenden Haut auf der Anode unterbrochen. Da Wismutsulfat mit Kalium- und Ammoniumsulfat, nicht aber mit Natriumsulfat lösliche Doppelsalze bildet, so lag die Möglichkeit vor, dass in den Sulfaten von K und NH_4 die Wismutanode in Lösung ging; tatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall.

Elektrolyt: Salzsäure. In stark verdünnter Säure bedeckt sich die Anode mit Oxychlorid, welches jedoch die Stromleitung nicht verhindert; in 3 n. HCl und noch stärkerer Salzsäure tritt

glatte Lösung ein, und die Anode bleibt blank. Verbindungen des fünfwertigen Wismuts liessen sich nie nachweisen.

Elektrolyt: Schwefelsäure. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen bildet sich stets eine dünne graue Haut auf der Anode, welche nach kurzer Zeit Unterbrechung des Stromes veranlasst.

Zusammenfassung.

1. Unter Versuchsbedingungen, die bezüglich Stromdichte, Temperatur und Konzentration in sehr weiten Grenzen schwanken, geht in den Elektrolyten Natriumchlorid, Natriumsulfat, Salz- und Schwefelsäure das Zinn stets zum weitaus grössten Teil zweiwertig anodisch in Lösung.

2. Von den obigen Elektrolyten eignen sich für Antimon als Lösungsanode nur Natriumchlorid und Salzsäure als Elektrolyte. Es entstehen ausschliesslich Verbindungen des dreiwertigen Antimons.

3. Das Wismut verhält sich als Anode dem Antimon ähnlich; es bilden sich nur Verbindungen des dreiwertigen Wismuts.

Giessen, im April 1904.

Physikalisch-Chemisches Univers.-Laboratorium.

(Eingegangen: 22. April.)

BEMERKUNG ÜBER IONENREAKTIONEN IN DER ORGANISCHEN CHEMIE.

Von Walther Löb.

ie in dieser Zeitschrift kürzlich erschienene Arbeit von Franz Goldschmidt¹⁾: „Zur Theorie der Verseifung“, veranlasst mich, auf einen früheren Vortrag²⁾ von mir hinzuweisen, der wegen seines allgemein gehaltenen Titels schon mehrfach bei Behandlung des in der Ueberschrift genannten Themas übersehen worden ist. So hat auch Walden³⁾, welcher die in der Literatur angegebenen Aeusserungen über die Bedeutung der Ionenlehre für organische Reaktionen möglichst vollständig wiedergibt, jene Arbeit von mir nicht citiert, ebenso wenig wie Abegg und Bodländer⁴⁾ und Euler⁵⁾.

In meinem Vortrage erörterte ich speziell die Annahme, dass auch die organischen Reak-

tionen Ionenreaktionen sind. Diese mir damals notwendig erscheinende Folgerung der Dissoziationstheorie führte ich für einige experimentell behandelte Fälle näher aus, und zwar für die Esterbildung und die Reduktion der Nitrokörper.

Zur Deutung der Esterbildung im Lichte der Dissociationstheorie wurde, wie dies Euler, Walden und Goldschmidt tun, eine zweifache Dissociation der Säure angenommen, und zwar nebeneinander eine Wasserstoff- und eine Hydroxyldissociation, so dass eine Säure als ein amphoterer Elektrolyt erscheint¹⁾:

Das Anion $RCOO'$ repräsentiert mit dem Kation RCO' das Säureanhydrid, das mit dem wie eine schwache Säure wirkenden Alkohol zum Ester zusammentritt:

1) Siehe auch Walker, Proc. Roy. Soc. **73**, 155 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 187 (1904), Referat von Abegg.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 221 (1904).

2) Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Chemie. Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 42 (1896).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 (1903).

4) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 495 (1899).

5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 3202 (1900); Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 405 (1901).