valenten zu betrachten: $C_6H_5 + Br$. Verbindet man aber dieses Bromür, C_6H_5Br , mit zwei neuen Aequivalenten Brom, Br_2 , so erhält man nothwendig ein Allylbromür, $C_6H_5Br_3$, auf dieselbe Weise, als das Tribromür des Kupfers aus der Vereinigung von Brom mit Kupferprotobromür entsteht.

Demnach müssten nach den Regeln dieser sogenannten rationellen Schreibweise die drei isomeren Körper: Tribromhydrin, Isotribromhydrin und bromirtes Propylenbromür, nothwendig mit demselben Namen bezeichnet werden.

Ich will einige Widersprüche angeben zwischen den Eigenschaften des hypothetischen Allyls und den wirklichen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes.

Das Allyl, C_6H_5 , verbindet sich bei Einwirkung des Broms leicht mit demselben. Die entstehende Verbindung ist aber weder der Allylbromwasserstoffäther, C_6H_5Br , (hypothetisches Allylprotobromür), noch das Tribromhydrin oder ein von den zwei mit dem Tribromhydrin isomeren Körpern, $C_6H_5Br_2$; sie ist diejenige, welche allein mit Recht den Namen Allylbromür erhalten kann, da sie die einzige ist, für welche die Resultate der Analyse durch die der Synthese bestätigt worden ist.

XX.

Ueber die Zersetzung einiger Salze, besonders der Bleisalze durch den elektrischen Strom.

Von

C. Despretz.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 14.) p. 449.*)

Bei einem Versuche das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem sich Kupfer und Blei am negativen Pole abscheiden, wenn eine gemischte Auflösung der essigsauen

Verbindungen beider Metalle durch den elektrischen Strom zersetzt wird, beobachtete ich folgende nicht uninteressante Thatsache. Statt, wie ich hoffte, die beiden Metalle vereinigt am negativen Pole zu sehen, trennten sie sich, das Blei schied sich als Oxyd am positiven Pole und das Kupfer in metallischem Zustande am negativen ab.

Der Versuch, bei welchem ich dies beobachtete, war folgender. Es wurde eine Auflösung von essigsauerm Kupferoxyd und essigsauerm Bleioxyd zu gleichen Aequivalenten in 7—8 Theilen Wasser durch zwei Bunsen'sche Elemente zersetzt. Sobald die Kette geschlossen ist nimmt die negative Platin-Platte (Kohle) eine röthlich-braune Farbe an.

Wenn der Versuch 8—10 Stunden dauert, so wird die Abscheidung immer dicker. Die positive Platte bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht, als ob sie mit einem schwarzen Firniss überzogen wäre.

Dauert der Versuch noch länger, so löst sich die Abscheidung an gewissen Punkten in Blättern los, die entweder in der Flüssigkeit niederfallen oder durch adhären des Gas an die Oberfläche derselben gehoben werden.

Die Abscheidung am negativen Pole ist rothes Kupfer, gemengt mit Spuren von Blei. Es löst sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur in reiner Salpetersäure von 36° oder einer mit Wasser verdünnten Säure.

Die schwarze Abscheidung am positiven Pole löst sich dagegen nicht oder nur schwierig und in kleinen Mengen in Salpetersäure von 36° oder einer mit 1—2 Volumen Wasser verdünnten Säure, und selbst nicht beim Sieden und bei mehrtägigem Contact. Fügt man aber Salzsäure zu, so ist die Einwirkung lebhaft und die schwarze Substanz wird in weisses Chlorblei umgewandelt. Dieses Chlorür wird durch Behandlung mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersauerm Bleioxyd.

Beim Erhitzen der schwarzen Substanz in einer Glasröhre über einer Weingeistlampe nimmt dieselbe die rothe Farbe des chromsauren Kalis an, ohne ihre blättrige Form zu verlieren. Sie giebt nun beim Pulverisiren ein ziegelrothes Pulver. Behandelt man dasselbe mit Salpetersäure,

so löst sich ein Theil, während ein schwarzer Rückstand bleibt. Einige andere Versuche zeigten, dass diese schwarze Substanz Bleisuperoxyd ist.

Ich machte nun einige Versuche um zu sehen, ob die Bildung der schwarzen Substanz von der Gegenwart des Kupfers abhängt, oder ob dieselbe auch aus essigsaurem Bleioxyd allein entsteht.

Diese Versuche zeigten, dass sowohl das salpetersaure als das reine oder käufliche essigsaure Bleioxyd am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen metallisches Blei giebt. Ebenso erhält man aus einem Gemenge von essigsaurem Blei und essigsaurem Cadmium am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen Blei gemengt mit Cadmium.

Dies führte natürlich darauf zu versuchen ob andere Salze ähnliche Resultate gäben. Essigsaures Manganoxydul gab am negativen Pole nichts, lieferte aber am positiven eine schwarze oxydirte Verbindung.

Die Abwesenheit einer Ausscheidung am negativen Pole rührt wahrscheinlich daher, dass das Metall sich auflöst in der freien Säure, in dem Maasse als es sich abscheidet. Die schwarze Abscheidung am negativen Pole ist weder Mangan, noch Oxydul, noch Mangansäure, sie ist unveränderlich in lufthaltigem Wasser und unlöslich in Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Das weinsaure Antimonoxyd-Kali giebt am negativen Pole krystallinisches, metallisches Antimon, an der positiven Platte eine gelblich-rothe Schicht. Das Gelb waltet nach einigen Tagen vor. Nach achttägigem Aufbewahren unter destillirtem Wasser wurde das Produkt rein gelb; es ist wahrscheinlich wasserfreie Antimonsäure.

Ich werde untersuchen ob sich andere Metalle als das Blei, Antimon und Mangan in ihren Lösungen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes ebenso verhalten, was wahrscheinlich der Fall ist, und ob uns die Säule ein Mittel an die Hand giebt, oxydirte Verbindungen, Metallsäuren darzustellen, welche man noch nicht kennt oder die

man nur schwierig erzeugen kann. Der Versuch kann dies allein darthun.

Wie aber bilden sich diese Verbindungen am positiven Pole, welche nicht in der Auflösung vorhanden sind? Es ist nicht gut anzunehmen, dass ein Theil des Metalls sich am positiven Pole abscheidet und sich oxydirt, indem er den an demselben Pole entwickelten Sauerstoff aufnimmt. Wahrscheinlich ist es, dass diese Theilung am negativen Pole vorgeht, dass ein Theil des Oxyds seinen Sauerstoff an einen andern Theil desselben abgibt, welcher dadurch die Eigenschaft einer Säure annimmt und an den positiven Pol geht. Sind dies genau die Ursachen, so müsste sich bei Zersetzung der Bleisalze die Hälfte des Bleis am positiven Pol im Zustande des Ueberoxyds oder der Bleisäure, die andere Hälfte am negativen Pol im metallischen Zustande abscheiden. Durch diese Ansicht würde das Gesetz der chemischen Zersetzungen nicht alterirt sein.

Man wird vielleicht fragen ob die erwähnte Erscheinung nicht abhängig ist von der Intensität des Stromes; ich habe über diesen Punkt folgende Erfahrungen gemacht. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsäurem Bleioxyd der Wirkung von 1, 2, 3, 20 oder 100 Bunsen'schen Elementen unterworfen, giebt fast augenblicklich die schwarze Substanz am positiven Pol und Blei in krystallinischen und glänzenden Blättern am negativen Pol. Mit dem einzigen Unterschied, dass das durch 20 oder 100 Elemente erzeugte schwarze Produkt auf seiner Oberfläche nicht so gleichförmig ist, wie das durch 2 Elemente entstandene, es ist matt, nicht compact etc. Mit einem einzigen Elemente zeigt der Versuch den besondern Character, dass sich weder am negativen, noch am positiven Pol Gas entwickelt. Es ist wahrscheinlich nach der angenommenen Ansicht, dass ein Theil des Metalloxyds seinen Sauerstoff an den nicht zersetzten Theil abgibt, welcher sich ohne Einfluss der Zersetzung des Wassers höher oxydirt.

Auch das salpetersaure Wismuthoxyd färbte die positive Platte roth-braun; da ich aber nur einige Grammen des

Salzes angewendet, war die Abscheidung zu gering, um untersucht werden zu können; wesshalb ich den Versuch wiederholen werde.

So unvollständig diese Notiz auch noch sein möge, so glaubte ich doch die Thatsachen der Theilung des Bleies, des Antimons und des Mangans in einen oxydirten und in einen metallischen Theil, sowie die fast vollständige Trennung des Kupfers und des Bleies durch den galvanischen Strom schon jetzt veröffentlichen zu müssen.

XXI.

Analyse der neu erbohrten Schwefelquelle zu Bad Homburg.

Von

Professor Dr. **R. Fresenius**,
Herzoglich Nass. Geh. Hofrath.

Die neu erbohrte Schwefelquelle zu Bad Homburg liegt etwa 100 Schritte links von der Allee, welche den Kaiserbrunnen mit dem Elisabethenbrunnen verbindet. Sie ist gut gefasst, kommt in einer inmitten des Wiesenplanes angebrachten Vertiefung zu Tage und strömt dort aus einem kleinen Becken von Argentan aus, welches sich in einem runden Sandsteinbassin befindet.

Dem Bohrregister entnehme ich folgende Angaben über Tiefe der Bohrung und Art der Gebirgsschichten:

„Nachdem der Bohrschacht bis zu einer Tiefe von 23 Fuss durch röthlichen, eisenhaltigen Thon (5'), Braunkohlenthon (2' 6''), Kies (10' 6''), gelben Letten (1' 6''), blauen Schiefer (3' 6'') niedergeführt war, begann (am 24. November 1856) die eigentliche Bohrung. Der blaue Schiefer hielt an bis zu 42', und von da bis 58' 6'' folgte gelber Letten mit vielen Quarzstücken, dann weissgrünlicher Schiefer mit vielen Quarz bis 100' 6''. Jetzt