

## Die Stabilität von Oxalsäurelösungen.

Von

W. P. Jorissen.

Schon Wittstein<sup>1)</sup> beobachtete, dass aus einer Lösung von Oxalsäure, welche 50 g im Liter enthielt, nach  $2\frac{1}{2}$  Monat, während welcher Zeit sie oft dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war, ein Theil der Oxalsäure verschwunden war. Welche Zersetzung die Säure erlitten hatte, liess er dahingestellt. Ameisensäure hatte sich nicht gebildet.

In seinem bekannten „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrilmethode“ theilt Mohr<sup>2)</sup> mit, dass die Oxalsäure in Lösung befindlich sich nicht zersetzt, „sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure“<sup>3)</sup>.

Einige Jahre später gibt Neubauer<sup>4)</sup> an, dass eine zehntelnormale Oxalsäurelösung ihren Titer nicht hält, spricht aber nicht von einem Einfluss des Lichtes. Wohl theilt er mit, dass die Zersetzung unter Pilzvegetation stattfindet und dass diese vollständig verhindert werden kann durch Erhitzung während  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 60 bis 70°.

Bizio<sup>5)</sup> theilt mit, dass verdünnte Oxalsäurelösungen von dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Kohlensäure zersetzt werden<sup>6)</sup>.

0,4 g in 1 l nach 8 Monaten (incl. der Wintermonate) ganz zersetzt.

0,4 g in 1 l nach 4 Monaten ganz zersetzt.

0,4 g in 1 l nach 1 Monat bei 25 bis 30° ganz zersetzt.

0,5 g in 1 l nach 4 Monaten noch stark sauer.

Normalösungen besassen nach einigen Jahren ihren Titer noch. Es scheint Bizio's Meinung zu sein, dass die Zersetzung nur

<sup>1)</sup> Viertelj. f. prakt. Pharm. 11, 573; Ref. Z. anal. 1, 495 (1862).

<sup>2)</sup> 1862, 2. Auflage, S. 62; die erste Ausgabe (1855) stand mir nicht zur Verfügung.

<sup>3)</sup> In späteren Ausgaben, u. A. in der von 1896 (S. 105), erwähnt er dasselbe, fügt aber hinzu, dass speziell verdünnte Lösungen nicht ganz unempfindlich für das Licht sind und durch Oxydation zu Kohlensäure schwächer werden. Es empfiehlt sich nach ihm, die Lösungen innerhalb undurchsichtiger Umhüllung aufzubewahren.

<sup>4)</sup> Z. anal. 9, 392.

<sup>5)</sup> Atti R. Ist. Veneto (3) 14, 115; Nuovo Cim. (2) 1, 272; Ref. Jahresber. 1870, 643; Zeitschr. f. Chem. 6, 52; Chem. Centralbl. 1870, 50. Später weist er (Gazz. chim. ital. 13, 381), veranlasst durch Fleury's Publication noch einmal auf seine Untersuchungen hin.

<sup>6)</sup> Charles (Compt. rend. 71, 226; 1870) beobachtete, dass eine concentrirte Oxalsäurelösung, bei 100° in einem Strom von Wasserstoff oder Stickstoff erhitzt, zersetzt wird unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure. Nach ihm sollten diese Versuche Bizio's Meinung widerlegen, nach welcher die Zersetzung der Oxalsäurelösungen in Folge von Oxydation durch den Sauerstoff der Luft stattfinde.

abhängt von der Stärke der Lösungen. Über einen Einfluss von Pilzen oder von dem Lichte spricht er nicht<sup>7)</sup>. Werner<sup>8)</sup> und Blass<sup>9)</sup>, welche ebenfalls beobachteten, dass in Lösungen, welche 0,4 g Oxalsäure im Liter enthielten, nach einigen Wochen oder Monaten keine Spur Säure mehr anwesend war, weisen hin auf die Bildung von Pilzen, welchen Werner die Zersetzung der Säure zuschreibt. Über einen Einfluss des Lichtes sprechen sie nicht.

Downes und Blunt<sup>10)</sup> theilen mit, dass sie nicht wissen, ob sie die Zersetzung von Oxalsäurelösungen als eine Oxydation oder eine „andere molekulare Umwandlung“ betrachten müssen. Später<sup>11)</sup> fassten sie die Zersetzung doch als eine Oxydation auf<sup>12)</sup>. Rothes Glas verhindert diese fast vollständig<sup>13)</sup>.

Hartley<sup>14)</sup> fand immer Pilze in zersetzen Oxalsäurelösungen und schreibt diesen die Zersetzung zu. Eine Oxalsäurelösung, welche 10 bis 25 Proc. Alkohol enthielt, blieb jedoch wenigstens 4 Monate unverändert.

Fleury<sup>15)</sup> beobachtete, dass Oxalsäurelösungen, welche 0,4 bis 0,6 g im Liter enthielten, nach einigen Jahren ganz zersetzt waren und viele Pilze zeigten. Eine 0,1-Normallösung war nach 4 Jahren noch unverändert. Nach ihm scheinen verdünnte Lösungen ein Nährungsmittel für Pilze zu sein, während diese dagegen in concentrirten sich nicht entwickeln können.

Nach Duclaux<sup>16)</sup>, der die Zersetzung verdünnter Oxalsäurelösungen (3 g im Liter) als Maass für die chemische Wirkung des Sonnenlichtes gebrauchte, soll die Temperatur keinen Einfluss auf die Oxydation haben. Ferner zeigten sich alte Lösungen, welche, z. B. 2 Monate im Dunkeln aufbewahrt, unverändert blieben, bei Aussetzung an das Licht viel empfindlicher als frisch bereitete.

Diese Empfindlichkeit erhielten die Lösungen auch durch Aussetzung während einiger Stunden an directes Sonnenlicht.

<sup>7)</sup> Die Referate melden wenigstens nichts davon.

<sup>8)</sup> Arch. Pharm. (3) 2, 523; 1873.

<sup>9)</sup> Arch. Pharm. (3) 3, 310; 1873.

<sup>10)</sup> Chem. News 36, 279; 1877.

<sup>11)</sup> Proc. Roy. Soc. 29, 219; 1879.

<sup>12)</sup> Da Kaliumoxalat nicht oder äußerst langsam unter dem Einfluss des Lichtes oxydiert wird, schliessen sie, dass die Oxydation der Oxalsäure mit der des Wasserstoffs beginnt.

<sup>13)</sup> Dasselbe beobachteten H. de Vries, Versl. meded. Koninkl. acad. (3) 1, 115; (1884) und Richardson, Journ. Chem. Soc. 65, 453; 1894.

<sup>14)</sup> Chem. News 37, 9; 1878.

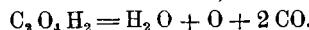
<sup>15)</sup> Journ. pharm. chim. (5) 7, 388; Chem. Centr. 1883, 547; Rep. anal. Chem. 1883, 388.

<sup>16)</sup> Compt. rend. 103, 1011; 1886.

Warburg<sup>17)</sup> setzte fertige Penicillium-culturen, gut ausgewaschen, bis das Filtrat keinen Zucker mehr enthielt, auf eine reine 0,15 proc. Oxalsäurelösung. Er beobachtete fast vollständiges Verschwinden der Säure, während die Controllösung eine starke Fällung mit Kalkwasser gab. Schimmelsporen keimten nicht in der Oxalsäurelösung.

In 1891 erschien eine ausführliche Abhandlung von Wehmer<sup>18)</sup>. Er stellte Flaschen mit Oxalsäurelösungen von verschiedenen Concentrationen, von welchen ein Theil in Wasserdampf sterilisiert war, während 97 bis 370 Tage im Dunkeln oder im zerstreuten Lichte bei derselben Temperatur. Im Dunkeln fand keine Zersetzung statt. Die sterilisierten Lösungen in offenen oder geschlossenen Gefässen hatten selbst nach 2½ Monat ihren Titer noch, und auch die Anwesenheit einzelner Pilzflocken in offen stehenden Gefässen liess einen merklichen Unterschied nicht hervortreten. In belichteten Gefässen war die Säure ganz oder theilweise verschwunden. Es wurde aber keine regelmässige Differenz beobachtet zwischen den sterilisierten Lösungen und den Lösungen, welche in offenen Gefässen bewahrt waren und Pilzflocken enthielten. Er erwähnt ferner, dass Oxalsäure für die Pilze ein Gift ist, sobald die Concentration 2 bis 3 Proc. überschreitet. Ist die Concentration eine geringere, so zersetzen Pilze (*Penicillium* und *Aspergillus*) in Gegenwart eines Nährungsmittels (wie Ammoniumnitrat, Ammoniumchloride oder Ammoniumsulfat) die Säure. Weder die Nährungsstoffe noch todte Pilzmassen übten einen merklichen zersetzen- den Einfluss aus.

Gigli<sup>19)</sup> beobachtete, dass in einem theilweise gefüllten Gefäss eine Lösung von 1,2 g im Liter nach 20 Tagen im Lichte vollständig zersetzt war unter Pilzbildung, im Halbdunkeln nach 80 Tagen, während im Dunkeln Zersetzung und Pilzbildung nur sehr langsam stattfanden. Sterilisierte Lösungen und nicht sterilisierte Normallösungen blieben unverändert. In den zersetzenen Lösungen fand er keine Kohlensäure. Er vermutet deshalb, dass die Zersetzung keine Oxydation, sondern eine Reduction ist, z. B. wie folgt:



Gerland<sup>20)</sup> empfahl zur Conservirung von Oxalsäurelösungen die Zufügung eines Krystalles von Thymol.

<sup>17)</sup> Untersuch. botan. Inst. Tübingen II, 117; 1886—88.

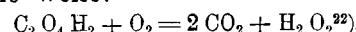
<sup>18)</sup> Bot. Zeitg. 49; 1891.

<sup>19)</sup> Apoth. Ztg. 7, 583; Chem. Centr. 1893, I, 11.

<sup>20)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 10, 25; Ref. Chem. Centr. 1891, I, 470.

Die Menge der Kohlensäure, welche bei der Oxydation einer Oxalsäurelösung im Licht gebildet wird, bestimmte Richardson<sup>21)</sup>. Es zeigte sich, dass der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure oxydiert wird. Daneben bildet sich Wasserstoffhyperoxyd, das er aufsuchte mittels Titansäure, Kaliumjodid und, nach Zufügung von Ammoniumoxalat, mittels Äthers und Chromsäure.

Die Oxydation findet nach ihm statt auf folgende Weise:



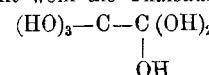
Die gefundene Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  war aber selten mehr als  $\frac{1}{10}$  der berechneten Menge. Dies war zu erwarten, denn Wasserstoffhyperoxyd oxydiert Oxalsäurelösung, speciell im Licht, aber nicht so leicht wie freier Sauerstoff.

In während 6 Wochen im Dunkeln bewahrten Oxalsäurelösungen beobachtete Richardson eine geringe Menge von Pilzen. Die Concentration hatte sich jedoch nicht merklich geändert. Auch eine Normallösung, welche während eines Jahres im Dunkeln bewahrt war, war unverändert<sup>23)</sup>.

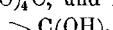
Riegler<sup>24)</sup> beobachtete, dass eine Lösung, welche 10 g Oxalsäure und 50 cc Schwefelsäure im Liter enthielt, nach einem Jahre noch unverändert war. Nach Fricke<sup>25)</sup> sollte 1 g Borsäure im Liter selbst eine 0,01-Normallösung wenigstens 10 Wochen conserviren. J. A.<sup>26)</sup> fand aber, dass eine 0,01-Normallösung, welche 1 g Borsäure im Liter enthielt, nur während eines Monats unverändert blieb, in welcher Zeit die Stärke einer selben Oxalsäurelösung ohne Borsäure mit 0,5 Proc. verminderte. Sodann fing die borsäurehaltige Lösung an, sich viel schneller zu zersetzen als die borsäurefreie. Nach 2 Monaten war in ersterer schon eine merkliche Menge Schimmelpilze anwesend, in letzterer dagegen nicht.

<sup>21)</sup> J. Chem. Soc. 65, 450; 1894.

<sup>22)</sup> Nef (Lieb. Ann. 298, 297; 1897) denkt sich die Reaction complicirter. Er sagt: „Bei dieser Reaction zerfällt wohl die Oxalsäure:



in Kohlensäure:  $(\text{HO})_4\text{C}$ , und Dioxymethylen:



welches dann, analog wie Phenylmethylen, zu Kohlensäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  verbrennt.“

<sup>23)</sup> Weil eine Oxalsäurelösung concentrirter als 2 bis 3 Proc. ein Gift für Pilze ist, war dieses Resultat zu erwarten.

<sup>24)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 35, 522; 1896.

<sup>25)</sup> Chemzg. 21, 243; 1897. Riegler und Fricke sprechen nicht über den Einfluss des Lichtes, haben aber wahrscheinlich ihre Lösungen im Dunkeln bewahrt.

<sup>26)</sup> Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 12, 360; 1897, Chemzg. Rep. 1897, 308.

Stellen wir die Resultate zusammen, so ergibt sich, dass die Versuche Richardson's unzweideutig beweisen, dass Oxalsäure sich in Lösung an der Luft oxydirt unter Einfluss des Lichtes, bei welcher Oxydation Kohlensäure und Wasser (wahrscheinlich zuerst Wasserstoffsuperoxyd) entstehen. Sie bestätigen die Meinungen von Bizio, Downes und Blunt, Duclaux, de Vries, Wehmer und Anderen und widersprechen den Meinungen von Gigli, Charles und Anderen. Aus Bizio's und Gigli's Mittheilungen würde man schliessen können, dass Normallösungen sich im Lichte nicht zersetzen. Mohr, Wehmer und Andere melden, dass Oxalsäurelösungen im Dunkeln unverändert bleiben, theilen aber nicht mit, ob dieses Resultat sich auch zeigt, falls Schimmelpilze in die Lösung gelangen. Wohl beobachtete Wehmer, dass einige Pilze in Gegenwart eines Nahrungsmittels Oxalsäurelösungen zersetzen, und fand Warburg dagegen, dass Schimmelsporen in diesen Lösungen (ohne Nahrungsmittel) nicht keimten. Auch die Versuche, von Neubauer, Werner, Blass, Hartley, Fleury und Warburg gemacht, bringen keine Entscheidung, weil bei diesen nicht deutlich ist, ob die Lösungen durch das Licht oder durch Pilze zersetzt sind. Die Versuche Fricke's und J. A.'s widersprechen einander theilweise.

Mit dem Zwecke, diese Unsicherheiten aufzuklären und einige Beobachtungen zu kontrolliren, wurden folgende Versuche ange stellt.

Die gebrauchte Oxalsäure war durch Krystallisation gereinigt, bei welcher die ersten und die letzten 10 Proc. der auskry stallisirenden Säure nicht gebraucht wurden.

Die Flaschen, in welchen die Lösungen bewahrt wurden, waren gut gereinigt mit siedendem Wasser zur möglichen Tödtung von Pilzen und Auflösung des Alkalis der Wand.

Die Lösungen wurden titriert mittels Permanganat- oder Natronlösungen, deren Gehalt öfters mit reiner Oxalsäure geprüft wurde.

### 1. Normaloxalsäure.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,990 norm.	0,990 norm.
57	0,965 -	0,994 -
101	0,926 -	0,996 -

Wie man erwarten konnte, zersetzt sich also eine Normallösung von Oxalsäure im Lichte.

### 2. Zufügung von Schwefelsäure.

10 g Oxalsäure und 50 cc concentr. Schwefelsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,1592	0,1592
37	0,1420	0,1593

Die Beobachtung von Riegler bestätigte sich also.

### 3. Zufügung von Borsäure.

10 g Oxalsäure und 1 g Borsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,1592	0,1592
37	0,1523	0,1598

0,01 norm. Oxalsäure, 1 g Borsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,01002	0,01002
60	0,0002	
78		0,01002

### 4. Einfluss der Zufügung von Schimmelpilzen<sup>27)</sup> auf im Dunkeln aufbewahrte Oxalsäure-Lösungen.

#### a) Lösungen im Dunkeln bewahrt ohne Zufügung von Schimmelpilzen.

Normaloxalsäure, siehe 1.

0,1 norm. Oxalsäure.

Zeit in Tagen	
0	0,1001
53	0,1006
75	0,1001

0,01 norm. Oxalsäure.

Zeit in Tagen	
0	0,01021
53	0,01026
75	0,01021

#### b) Lösungen im Dunkeln bewahrt + Schimmelpilze.

0,01 norm.

Zeit in Tagen (Nov. u. Dec.)	
0	0,00992
62	0,00927

Zeit in Tagen	
0	0,01010
56	0,0000

#### c) Lösungen im Dunkeln bewahrt + Schwefelsäure + Schimmelpilze.

10 g Oxalsäure und 50 cc conc. Schwefelsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	
0	0,1582
62	0,1587

0,1 norm., 50 cc conc. Schwefelsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	
0	0,0992
62	0,0992

<sup>27)</sup> Diese Schimmelpilze waren cultivirt auf feuchtem Weizen- und Roggenbrod und wurden vorsichtig davon abgehoben, ohne Brod mitzunehmen.

0,01 norm., 50 cc conc. Schwefelsäure für 1 l.	
Zeit in Tagen (Nov. u. Dec.)	
0	0,01013
62	0,01026
0 (Mai u. Juni)	0,01010
56	0,01019
0 (Mai u. Juni)	0,01010
44	0,01010

d) Lösungen im Dunkeln bewahrt + Borsäure + Schimmelpilze.

0,01 norm., 1 g Borsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	
0 (Nov. u. Dec.)	0,01002
62	0,00711
0 (Mai u. Juni)	0,01000
56	0,00926

0,01 norm., 2 g Borsäure für 1 l.

Zeit in Tagen	
0 (Nov. u. Dec.)	0,01002
62	0,01013
0 (Mai u. Juni)	0,01010
44	0,00916

Oxalsäurelösungen (auch 0,01 norm.) bleiben also im Dunkeln ohne Anwesenheit von Schimmelpilzen unverändert, bei Anwesenheit von diesen werden sie zersetzt; 50 cc Schwefelsäure conserviren die Oxalsäurelösungen, auch wenn Schimmelpilze zugefügt werden. 1 g Borsäure im Liter conservirt aber die Lösungen in diesem Falle nicht; 2 g Borsäure scheint nur in der Kälte eine conservirende Wirkung auszuüben.

### 5. Zufügung von Alkohol.

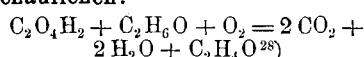
0,1 norm. in 12,4 proc. Alkohol.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,0984	0,0984
36	0,0716	0,0931

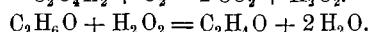
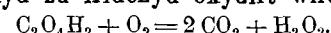
0,1 norm. in 25 proc. Alkohol.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel
0	0,0984	0,0984
36	0,0812	0,0864

Hartley's Resultat wurde also nicht bestätigt. Die Verminderung des Titers im Dunkel ist wahrscheinlich der Bildung von Oxalsäureäthyläther zuzuschreiben. In den im Lichte bewahrten Lösungen hatte sich auch Acetaldehyd gebildet. Die Bildung desselben lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



oder, weil Alkohol auch von Wasserstoff-superoxyd zu Aldehyd oxydiert wird:



<sup>28)</sup> Bildung des Aldehyds durch aktivirten Sauerstoff. Vergl. Jorissen, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 34; 23, 667; 1897.

### Anhang. Einfluss von Schwefelsäure und Borsäure auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen im Lichte.

Ohne Schwefelsäure      Mit Schwefelsäure  
10 g Oxalsäure für 1 l.      10 g Oxalsäure + 50 cc conc. Schwefelsäure für 1 l

Zeit in Tagen		
0	0,1592	0,1592
37	0,1576	0,1420

Zeit in Tagen		
3	0,1001	0,1001
53	0,0911	0,0857
75	0,0793	0,0773

Zeit in Tagen		
0	0,01021	0,01072
53	0,00474	0,00618
75	0,00024	0,00199

Zeit in Tagen		
0	0,1592	0,1592
37	0,1576	0,1523

Schwefelsäure und Borsäure steigern also die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure (nur bei der 0,01 norm. Lösung wurde bei Schwefelsäure Verminderung gefunden).

Einfluss von Mangansulfat auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen im Lichte. Dieser wurde untersucht auf Veranlassung von den Versuchen von Vernon Harcourt<sup>29)</sup>, Binnecker und Lothar Meyer<sup>30)</sup>, Bertrand<sup>31)</sup> Villiers<sup>32)</sup>, Livache<sup>33)</sup>, von Lepel<sup>34)</sup> u. A. betreffs der Beschleunigung, welche Mangansulfat und im allgemeinen die Mangansalze auf Oxydationsprocesse ausüben.

10 g Oxalsäure, 50 cc conc. Schwefelsäure, 1 g kryst. Mangansulfat für 1 l.

Zeit in Tagen	Licht	Dunkel (ohne Mangansulfat)
0	0,1613	0,1613
38	0,1010	0,1604
94	0,0514	0,1543

10 g Oxalsäure, 50 cc conc. Schwefelsäure, 5 g kryst. Mangansulfat für 1 l.

Zeit in Tagen	Dunkel (ohne Mangansulfat)	Licht
0	0,1594	0,1594
60	0,1580	0,1590
140	0,1437	0,1596

<sup>29)</sup> Report Brit. Assoc. 1864, Notes and Abstracts p. 28.

<sup>30)</sup> Berl. Ber. 20, 3058; 1887.

<sup>31)</sup> Compt. rend. 124, 1032; 1897.

<sup>32)</sup> Compt. rend. 124, 1349, 1457; Journ. pharm. chim. (6) 6, No. 1.

<sup>33)</sup> Compt. rend. 124, 1520.

<sup>34)</sup> Berl. Ber. 30, 1027; 1897.

Mangansulfat beschleunigt also bedeutend die Oxydation einer Oxalsäurelösung im Licht<sup>35)</sup>; und während eine Oxalsäurelösung sich im Dunkeln nicht oder wenigstens mit nicht leicht wahrnehmbarer Geschwindigkeit oxydiert, findet Oxydation bei Gegenwart von Mangansulfat im Dunkeln mit ziemlich grosser Geschwindigkeit statt.

Rotterdam, April 1899.

### Elektrochemie.

Die Regenerirung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen wollen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 103 860) auf elektrolytischem Wege erzielen. Nach den Versuchen von Häussermann (d. Z. 1893, 363) löst man das Chromoxyd in überschüssiger Natronlauge, bringt diese Lösung auf die Anodenseite eines mit Diaphragma versehenen Gefäßes und benutzt als Kathodenflüssigkeit z. B. Natronlauge. Durch den Strom wird auf der Anodenseite Natriumchromat gebildet, während auf der Kathodenseite Natronlauge entsteht. Das gebildete Natriumchromat kann durch weitere Elektrolyse noch in Bichromat verwandelt werden. Auch abgesehen von dem nach der Beschreibung hohen Energieverbrauch (mindestens 5 Volt bei einer Stromdichte von etwas über 200 Ampère auf 1 qm) ist die Einführung dieser Oxydationsmethode in die Praxis ausgeschlossen, da das Natriumchromat in schwefelsaurer Lösung zur Oxydation benutzt wird und so Schwefelsäure und die theure Natronlauge verloren gehen. Diese Übelstände werden nun durch folgendes Verfahren vermieden, welches, wie bereits durch eine grosse Anlage nachgewiesen wurde, von hoher wirthschaftlicher Bedeutung ist. Man geht von der Lösung eines Chromsalzes in der betreffenden Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure aus, und zwar am besten von einer Lösung mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit; man kann etwa 100 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 350 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Wasser zu 1 l auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man nun sowohl die Anoden- wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen ausgebleitenen Gefäßes. Als Elektroden dienen Bleiplatten. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite

Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Concentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydierte Lauge kann ohne Weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprocesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und an die Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. dgl. stattfindet, und dass dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne Verlust beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Ampère auf 1 qm kaum 3,5 Volt bei etwa 50°.

Herstellung von Calciumcarbid. Das Verfahren von H. L. Hartenstein (D.R.P. No. 102 820) besteht darin, dass der rohe Kalkstein einer Anzahl auf einander folgender Arbeitsvorgänge unterworfen wird, bei denen gewisse Verunreinigungen aus dem Kalkstein ausgetrieben werden, worauf dann das noch heiße Product mit zerkleinertem Koks in Gegenwart von Gas oder anderem kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff zwischen den Polen eines elektrischen Stromkreises gemischt wird, wodurch sich die Verbindung des Kohlenstoffes des Koks mit dem Calcium des Kalksteines und infolge dessen die Carburirung des Calciums des Kalksteines ergibt. Es eignet sich hierzu gewöhnliches Leuchtgas. Wenn ein Überschuss an Kohlenstoff in Form von Koks vorhanden ist, so verbindet sich der durch die Zersetzung des Kalkes in dem elektrischen Ofen frei gewordene Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure und ferner durch die hohe Temperatur zu einer geringen Menge Acetylen. Das vom Sauerstoff befreite Calcium verbindet sich mit dem Überschuss an Kohlenstoff, wodurch das Calcium carburirt wird.

Der Apparat besteht aus einem Ofen, in dessen oberer Kammer der rohe Kalkstein durch ein brennbares Gas calcinirt wird. Diese Calcinirkammer mündet mit ihrem unteren Ende in eine Schmelzkammer, in welche der calcinirte Kalkstein fällt und in deren

<sup>35)</sup> Über die Beschleunigung von einigen Oxydationsprozessen durch Mangansalze und andere „Katalysatoren“ auch im Zusammenhang mit der sogenannten „inducirten Oxydation“ (vergleiche Jorissen, Z. f. phys. Chem. 23, 671; 1897) sind Versuche im Gang.