

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 14.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1901.

Von Dr. Emil Abel.

„ . . . Ich glaube, dass gegenwärtig eine Epoche der ruhigen, aber erfolgreichen Ausarbeitung für die physikalisch-chemischen Forscher gekommen ist; die Ideen sind nicht nur vorhanden, sondern auch bis zu einem gewissen Abschlusse gereift. Glückliche, neue Gedanken wirken ja stets befruchtend dadurch, dass sie eine Zeit erhöhter Schaffenslust im Gefolge haben, und so sieht man denn gegenwärtig mit seltener Einmütigkeit die Forschung der verschiedenartigsten Culturnationen mit dem Ausbaue des Lehrgebäudes der theoretischen Chemie eifrig und erfolgreich beschäftigt.“

Diese Worte, die Nernst im Jahre 1893 der ersten Auflage seiner „theoretischen Chemie“ vorausschickte, und die in grossen Zügen ein Bild von der voraussichtlichen Entwicklung der physikalischen Chemie entwarfen, scheinen mir auch die Forschungen und Fortschritte der theoretischen Elektrochemie während des Jahres 1901 passend zu charakterisiren. Von allen Seiten wird reiches Material herbeigeschafft, um das grosse Gebäude der theoretischen Chemie und Elektrochemie auszubauen und zu erweitern; es ist mühevoller, aber höchst verdienstliche Detailarbeit, die da allerwärts geleistet wird, und zu dieser Ausgestaltung des theoretischen Lehrgebäudes hat auch das Jahr 1901 reichlich beigetragen.

Die Arrhenius'sche Theorie der elektrolytischen Dissociation, die noch vor kaum anderthalb Jahrzehnten allenthalben auf lebhaften Widerspruch stiess, speciell in Kreisen, in denen man allzugrosse Bedeutung dem „chemischen Gefühl“ beilegen zu müssen glaubte, ist heute unbestrittenes Gemeingut der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker und Elektrochemiker geworden. Die qualitativ und quantitativ ergiebigsten Beiträge zur Ionentheorie liefert derzeit wohl Deutschland, wo ja auch — hauptsächlich durch die machtvolle Persönlichkeit Ostwald's — die neue Lehre am frühesten Anerkennung fand. Länger währte die Gegnerschaft in Frankreich und England, in Frankreich, wo Berthelot und seine Schüler — bei

selbstverständlicher Anerkennung der grossen und nachhaltigen Verdienste der Berthelot'schen Schule auch um die Elektrochemie — in einzelnen Fundamentalsätzen (Berthelot's „troisième principe“) einen theoretisch nicht einwandsfreien Standpunkt einnahmen, in England, wo bis in die neuere Zeit speciell die sogenannte „Hydrattheorie der Lösungen“ viele Anhänger fand. Doch dass auch in England diesbezüglich bereits ein erfreulicher Umschwung eingetreten ist, dafür ist nebst anderen Anzeichen das Erscheinen einer neuen englischen Zeitschrift „The Electrochimist and Metallurgist“ deutlicher Beweis, eine Fachzeitung, die, auf dem Standpunkt der modernen Ionentheorie stehend, dem englischen Leserkreise — vorerst wohl grossenteils als Referatenblatt — sehr willkommen sein dürfte.

So sind denn auch im Jahre 1901 unter der grossen Zahl wissenschaftlich-elektrochemischer Arbeiter die Gegner der Ionentheorie in verschwindender Minderheit. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher besagt, dass ein isothermer reversibler Kreisprocess keine Arbeit zu leisten im Stande ist, da es sonst möglich wäre, eine Maschine zu construiren, die unausgesetzt Arbeit aus ruhender Wärme, also kostenlos Arbeit erzeugen könnte, eine Leistung, die der des perpetuum mobile praktisch vollkommen äquivalent wäre, dieser zweite thermodynamische Hauptsatz wird von M. Frank in mehreren Artikeln „Über das Prinzip der natürlichen Elektrisirung“¹⁾ „die Elektrolyse, ein endothermischer Process von der allergrößten Bedeutung“²⁾, mit Rücksicht auf elektrolytische Vorgänge bestritten. Dem ersten Energiegesetze, dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft, widerspricht nach G. Platner³⁾ die Ionentheorie, da sie Zerlegung und elektrische Aufladung ohne entsprechenden Energieaufwand annimmt, mithin durch eine neue, noch ausständige Theorie zu ersetzen sei. Derselbe Verfasser wendet sich in einem Aufsatz⁴⁾ „Über die Fortpflanzung der elektrischen Kraft“, auf dem Boden Maxwell'scher Auf-

¹⁾ Elektrochem. Zeitschr. VII (1901) 233, VIII (1901) 3.

²⁾ Elektrochem. Zeitschr. VIII (1901) 86.

³⁾ Elektrochem. Zeitschr. VIII (1901) 8.

⁴⁾ Elektrochem. Zeitschr. VII (1901) 241.

fassung stehend, gegen die neueste Elektronentheorie, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden. Zu einem, wenn auch theoretisch nicht unmöglichen, so doch höchst auffallenden Resultate kommt R. Pauli⁵⁾, indem er auf Grund des Coulomb'schen Gesetzes die gegenseitige Entfernung der dissociirten Ionen berechnet, und findet, dass unter Umständen die Distanz zwischen zwei Ionen vor der Dissociation grösser sein müsse als nach erfolgter Dissociation. In einer „Untersuchung über Lösungen“ bestreitet W. r o u b o f f⁶⁾ einzelne thermodynamische Forderungen, z. B. die Unmöglichkeit der Coexistenz zweier Modificationen desselben Salzes ausser bei der singulären Umwandlungstemperatur und ähnliche für die Theorie der Lösungen grundlegende Consequenzen der Thermodynamik. Auf Grund einer grossen Reihe von Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von Salzen der Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetallen kommt L. K a h l e n b e r g⁷⁾ zum Schlusse, dass die Arrhenius'sche Theorie zur Erklärung der gefundenen Unregelmässigkeiten nicht ausreiche; es sei unterlassen worden, die Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff, die die Ursache des osmotischen Druckes sei, in Betracht zu ziehen; die Theorie bedürfe noch in vieler Hinsicht der Ergänzung und Abänderung.

Während also von mancher Seite die Theorie der elektrolytischen Dissociation prinzipielle Anfechtung erleidet, wird andererseits unausgesetzt neues Material erbracht, das die Bedeutung der Ionentheorie in stets neuem Lichte zeigt, werden Beobachtungen und Phänomene vorhergesagt, verkettet und ge deutet, die ohne die gewonnenen theoretischen Anschauungen in das Gebiet zusammenhangloser Empirie gehörten, und umgekehrt wird durch Beobachtungen, die sich der Theorie nicht anschliessen, diese ergänzt und erweitert.

Im Mittelpunkt der Discussion des abgelaufenen Jahres stand das Massenwirkungsgesetz. Es ist durch thermodynamische und kinetische Betrachtungen sicher gestellt und durch eine grosse Zahl von Experimenten erwiesen, dass in jedem chemischen Gleichgewichtssystem der Ausdruck

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots}{c'_1^{n'_1} c'_2^{n'_2} c'_3^{n'_3} \dots}$$

für constante Temperatur constant ist, sofern $c_1, c_2, c_3 \dots$ die Concentrationen der verschwindenden, $c'_1, c'_2, c'_3 \dots$ die der entstehenden Molekülgattungen, $n_1, n_2 \dots n'_1, n'_2 \dots$ die entsprechen-

den Molekülzahlen bedeuten. Dieses Gesetz muss ebensowohl für elektrisch neutrale als für elektrisch geladene Molekülgattungen (Ionen) gelten, wie Ostwald zuerst hervorgehoben hat (Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Nun hat es sich aber gezeigt, dass, während das Massenwirkungsgesetz für Nicht-Elektrolyte und schwache Elektrolyte (z. B. organische Säuren) im weitesten Umfange sehr exact zutrifft, es für starke Elektrolyte (Salze, starke Säuren) seine Gültigkeit verliert. Der Grund dieser Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung kann ein doppelter sein; entweder: das Massenwirkungsgesetz ist in der angegebenen Form auch für starke Elektrolyte streng gültig, dann sind die Methoden, die zur Bestimmung der Concentrationen c führen, nicht einwandsfrei; oder aber: der Fehler liegt tiefer, die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes ist, soweit stark dissociirte Elektrolyte in Betracht kommen, irrig; dann hätte an Stelle obiger Formel eine neue, richtigere zu treten.

In ersterer Richtung liegt bereits aus dem Vorjahre eine Arbeit von H. Jahn⁸⁾ vor, in welcher er die Ermittlung der Ionencconcentration durch Messung der Leitfähigkeit nach der bekannten Arrhenius'schen Formel

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \text{ für unzutreffend hält; einwandsfreie}$$

Werthe gebe allein die Berechnung des Dissociationsgrades durch Messung der elektromotorischen Kraft von Concentrationsketten nach der Nernst'schen Formel. In einer neuerlichen Arbeit⁹⁾ erblickt Jahn die Ursache der eigenthümlichen Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes darin, dass bei dessen thermodynamischer Ableitung die Wechselwirkung der Ionen untereinander unberücksichtigt blieb. Er entwickelt auf Grund dieser neuen Annahme eine neue Formel, die sich den experimentellen Ergebnissen anzuschliessen scheint. Denselben Gedanken führt in erweiterter Form Nernst durch¹⁰⁾, der jedoch bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes nicht nur zwischen Ionen, sondern auch zwischen diesen und elektrisch neutralen Molekülen eine Wechselwirkung voraussetzt. Nernst gelangt so zu einer Reihe auch für starke Elektrolyte gültiger Gleichungen, von denen die bisher üblichen Formeln (Massenwirkungsgesetz, Gefrierpunktniedrigung, Löslichkeitsbeeinflussung, elektromotorische Kraft) specielle Fälle darstellen. Eine experimentelle Prüfung konnten diese für die Elektrochemie und physikalische Chemie hochwichtigen Überlegungen bisher nicht erfahren,

⁵⁾ Elektrochem. Zeitschr. VIII (1901) 73.

⁶⁾ Bull. Soc. Chim. Paris (3) 25, 105.

⁷⁾ The Journ. of Physical Chem. 5 (1901), 339.

⁸⁾ Ztschr. f. physik. Chemie, 36 (1900), 1.

⁹⁾ Ztschr. f. physik. Chemie, 37 (1901), 490.

¹⁰⁾ Ztschr. f. physik. Chemie, 38 (1901), 487.

da zunächst noch die in den betreffenden Ausdrücken vorkommenden empirischen Constanten bestimmt werden müssen; eine solche Bestimmung wird uns in Aussicht gestellt. Dass hohe Ionenconcentrationen auch den osmotischen Druck des undissociirten Anteils der Moleküle zu beeinflussen vermögen, zeigt H. Hausrath¹¹). In anderer Weise sucht v. Steinwehr¹²) die Abweichungen des Massenwirkungsgesetzes zu erklären; er weist darauf hin, dass die bei starker Ionisation hervorgerufene Volumverminderung des Lösungsmittels den Binnendruck wesentlich erhöht, so dass verschiedene Elektrolyte unter verschiedenem Drucke stehen, das Gleichgewicht also ausser von der Concentration der Molekülgattungen auch vom Drucke abhängig ist, der demnach in leicht bestimbarer Weise in den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz eingehen muss. Dass das Massenwirkungsgesetz in der heutigen Form auch bei Lösungen von zwei Elektrolyten mit gleichem Kation versagt, zeigt O. Sackur¹³).

Die genannten Erörterungen, speciell die Jahn'schen Arbeiten führen zu einer lebhaften Discussion über den Gültigkeitsbereich der Nernst'schen Formel für die Potentialdifferenz von Flüssigkeitsketten, an der sich Arrhenius¹⁴), Lehfeldt¹⁵), Krüger¹⁶), Jahn¹⁷), Sand¹⁸), und Nernst¹⁹) beteiligten. Ohne auf die Einzelheiten dieser wissenschaftlichen Discussion einzugehen, mag der Hinweis genügen, dass die Einwände, die Arrhenius und auch Lehfeldt gegen die Nernst'schen Formeln erhoben, speciell von Jahn und Nernst als nicht stichhaltig zurückgewiesen wurden, da die corrigirten Gleichungen ersetztlicherweise nur formal von den ursprünglichen Nernst'schen unterschieden wären. —

Die genannten Arbeiten glaubte ich vorerst erwähnen zu sollen, einerseits, weil sie Fragen von hoher principieller Bedeutung behandeln, welche der theoretisch-elektrochemischen Litteratur des vergangenen Jahres gewissermaassen das Gepräge verliehen haben, andererseits, weil sie — zum mindesten soweit das Massenwirkungsgesetz in Betracht kommt — einen Fingerzeig geben für die Richtung künftiger Forschungsarbeit. Über die folgenden Abhandlungen möchte ich der Übersichtlich-

keit wegen nach zwei getrennten Gruppen referiren, je nachdem sie sich auf die Vorgänge im Elektrolyten und auf die elektrochemisch wichtigen Eigenschaften wässriger Lösungen oder auf die Vorgänge an den Elektroden selbst beziehen. — Zur ersten Gruppe gehört zunächst eine sehr ausführliche Arbeit H. Jahn's²⁰), der im Verein mit seinen Schülern die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen gemessen hat und diesbezüglich ein sehr ausführliches und exactes Zahlenmaterial erbringt. Über Überführungszahlen mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses zwischen geschalteter thierischer Membranen und Diaphragmen berichtet W. Hittorf²¹). E. Rieger²²) bestimmt die Überführungszahlen einer Reihe von Doppelsalzen des Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Zinks, Cadmiums und Eisens, um hieraus auf den Grad ihrer Complexität zu schliessen. Über den Einfluss der Temperatur auf das elektrische Leitvermögen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser, berichtet F. Kohlrausch²³); er findet, dass sich das Leitvermögen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch eine einzige Constante ausdrücken lässt, und stellt eine empirische Formel auf, nach welcher die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen aller Salze bei — 39° C. — Unterkühlung der Lösungen bis zu dieser Temperatur vorausgesetzt — Null werden müsste. Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten röhrt von Abegg-Steele²⁴) her. Auch A. A. Noyes berichtet diesbezüglich über eine modifizierte Methode²⁵) und schlägt im Verein mit A. A. Blanchard einige Vorlegungsversuche vor²⁶) zur Veranschaulichung der elektrolytischen Dissociation, der Gesetze des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Die Nernst-Thomson'sche Regel über den Zusammenhang zwischen Dielectricitätsconstante und Dissociationsvermögen, wonach Lösungsmittel mit höherer Dielectricitätsconstante im Allgemeinen auch höhere Dissociationskraft besitzen, wurde von M. Centnerszwer²⁷) und H. Schlundt²⁸) geprüft. Während ersterer

²⁰) Ztschr. f. physik. Chemie, 87 (1901), 673.

²¹) Archives néerland. sc. exact. et nat. [2], 6, 671.

²²) Ztschr. f. Elektrochemie, VII (1901), 863, 871.

²³) Sitzungs-Berichte, Königl. pr. Akad. Wiss. Berlin (1901), 1025.

²⁴) Ztschr. f. Elektrochemie VII (1901), 618; Proceedings Chem. Soc. 17, 5.

²⁵) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 63.

²⁶) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 1.

²⁷) Ztschr. f. physik. Chemie, 89 (1901), 217.

²⁸) The Journ. of Physical Chem. 5 (1901), 157, 503.

(1901) 315.
¹⁵) Ztschr. f. physik. Chemie, 87 (1901), 308.
¹⁶) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 8.
¹⁷) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 453.
¹⁸) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 499.
¹⁹) Ztschr. f. physik. Chemie, 86 (1901), 596.

an Cyanwasserstoffsäure die genannte Regel, für die sich theoretische Gründe anführen lassen, bestätigt findet, indem CNH tatsächlich hohe Dielectricitätsconstante (95; Wasser hat die Dielektricitätsconstante 81) mit einem fast das Wasser übertreffenden hohen Dissociationsvermögen verbindet, findet Schlundt, dass Cyanwasserstoffsäure wider Erwarten eine geringere dissociirende Kraft besitzt als selbst Amine, deren Dielectricitätsconstante der des Äthers oder Chloroforms gleichkommt; dagegen gelte obige Regel für Glieder derselben homologen Reihe. Über das Verhalten von Salzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln berichten P. Wolden und M. Centnerszwer²⁹), die flüssiges Schwefel-dioxyd als Lösungsmittel untersuchen, und A. W. Speranski und E. G. Goldberg³⁰), welche die Elektrolyse von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln eingehend studiren.

Zur Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Niederschläge kann ausser dem von Kohlrausch seinerzeit angegebenen Verfahren der Messung des Leitvermögens ihrer gesättigten Lösungen auch die Nernst'sche Formel dienen, die ja bei passend gewählter galvanischer Combination die Concentration auch ungemein verdünnter Lösungen berechnen lässt. Diese Methode wählt Cl. Immerwahr³¹) zur Messung der Löslichkeiten einiger Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinksalze.

Nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmen F. Kohlrausch und F. Dolezalek³²) die Löslichkeit von Brom- und Jodsilber unter Anwendung grösster Vorsichtsmaassregeln und finden dieselbe für Ag Br zu 0,107 mg, für Ag J zu 0,0035 mg pro Liter.

Wie sehr die neueren Theorien scheinbar verwickelte Verhältnisse einfach zu lösen vermögen, ersieht man aus einer Anzahl von Arbeiten, in denen abgegrenzte Gebiete der Chemie vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus beleuchtet werden. Hierher gehört eine Publication von v. Ende³³) über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen, in der u. A. die Dissociationsverhältnisse von Pb Cl₂ und die Neigung der Bleisalze zur Complexbildung untersucht wird, ferner eine inhaltsreiche physikalisch-chemische Studie über wässrige Ammoniaklösungen von F. Goldschmidt³⁴). Auch die Untersuchungen W. A. Kistiakowski's³⁵) über

²⁹) Bull. Acad. St. Petersb. [5], 15 (1901), 17.
³⁰) Journ. russ. phys. chem. Ges. 32 (1901).
³¹) Zeitschr. f. Elektrochemie, VII (1901), 477.
³²) Sitzungs-Berichte Königl. pr. Akad. Wiss. Berlin (1901), 1008.

³³) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 26 (1901), 129.

³⁴) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 28 (1901), 97.

³⁵) Journ. russ. phys. chem. Ges., 33 (1901), 592.

die Elektrochemie der Doppelsalze, speciell der Silbersalze, seien hier erwähnt. Einen der wichtigsten Elektrolyte, verdünnte Schwefelsäure, hat K. Drücker³⁶) näher studirt, wobei er findet, dass H₂SO₄ von $\frac{1}{5}$ -molarer Lösung ab practisch keine HSO₄⁻-Ionen, sondern nur mehr H⁺- und SO₄²⁻-Ionen enthält. Über Verbindungen, die vermöge ihrer Eigenschaft, H⁺- und OH⁻-Ionen abspalten zu können, sowohl basische als saure Function besitzen, sogenannte amphotere Elektrolyte, veröffentlicht K. Winkelblech³⁷) eine ausführliche Arbeit, unter deren auch für den Analytiker wichtigen Resultaten wir jenes registrieren wollen, dass sich die Sulfosäure des Methylorange — gleichfalls ein amphoterer Elektrolyt, dessen Gleichgewichtsconstante bestimmt wurde — weit stärker als Kohlensäure ergab. Dass Lösungen von Nichtelektrolyten (Zuckerarten, Glycerin, Chloralhydrat etc.) entsprechend den Forderungen der Theorie selbst in äusserster Verdünnung nicht die geringste Dissociation erleiden, hat E. H. Loomis³⁸) durch Gefrierpunktmessungen nachweisen können.

Gehen wir nun zu der zweiten grossen Gruppe von Arbeiten über, zu jenen, welche die Vorgänge an den Elektroden behandeln, so mag zunächst daran erinnert werden, dass sich die elektromotorische Kraft zwischen Elektrode und Elektrolyt nach der bekannten Nernst'schen Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

wesentlich durch zwei Grössen bestimmt, durch den elektrolytischen Lösungsdruck P und durch den der Concentration proportionalen osmotischen Druck p des betreffenden Ions. Die chemisch und elektrochemisch wichtigsten Constanten, die elektrolytischen Lösungstensionen, deren Kenntniss für die gesamte Chemie wässriger Lösungen von allergrösster Bedeutung ist, sind durch eine Reihe älterer Arbeiten bestimmt worden. In neuerer Zeit, wenn auch nicht grade im letztvergangenen Jahre, hat T. N. M. Wilmot³⁹) die diesbezügliche Litteratur einer kritischen Sichtung unterzogen und vorhandene Lücken durch eigene Messungen ausgefüllt, so dass wir jetzt im Besitze einer sehr exacten Zusammenstellung dieser wichtigen Grössen sind. Ihrer grossen Bedeutung halber mögen hier die „elektrolytischen

³⁶) Zeitschr. f. physik. Chemie, 38 (1901), 602.

³⁷) Zeitschr. f. physik. Chemie, 36 (1901), 546.

³⁸) Zeitschr. f. physik. Chemie, 37 (1901), 407.

³⁹) Zeitschr. f. physik. Chemie, 35 (1900), 291.

Potentiale" ϵ folgen, die mit der Lösungstension P durch die Beziehung

$$\epsilon = \frac{RT}{n} \ln P$$

verknüpft sind, und die die Potentialdifferenzen der betreffenden Elektroden gegen die Normalösung ihres Ions darstellen.

(R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, n = Werthigkeit.)

Elektrolytische Potentiale in Volt.			
K	(+ 3,20)	Cu	- 0,329
Na	(+ 2,82)	As	< - 0,293
Ba	(+ 2,82)	Bi	< - 0,391
Sr	(+ 2,77)	Sb	< - 0,466
Ca	(+ 2,56)	Hg ^{**})	- 0,750
Mg	+ 1,491 (?)	Ag	- 0,771
Al	+ 1,276 (?)	Pd	< - 0,789
Mn	+ 1,075	Pt	< - 0,863
Zn	+ 0,770	Au	< - 1,079
Cd	+ 0,420		
Fe ^{*)}	+ 0,340	F	(- 1,96)
Tl	+ 0,322	Cl	- 1,417
Co	+ 0,232	Br	- 0,993
Ni	+ 0,228	J	- 0,520
Sn	< + 0,192	O ^{***})	- 1,119 (?)
Pb	+ 0,148	OH ^{***})	- 1,68
	H \pm 0,0		

Da sich die elektromotorische Kraft der galvanischen Ketten stets als Summe zweier Einzelpotentiale darstellt, so hat Nernst⁴⁰) vorgeschlagen, das elektrolytische Potential des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck zum Nullpunkt anzunehmen und alle anderen darauf zu beziehen. Das ist auch in obiger Tabelle geschehen. Gegen diese Art der Potentialberechnung wendet sich W. Ostwald⁴¹), der an Stelle der auf Wasserstoff $= 0$ bezogenen relativen Potentiale die sogenannten „absoluten“ Einzelpotentiale gesetzt wissen will. Wasserstoff hat ein absolutes Potential von 0,277 Volt; um diesen Betrag würden sich dann alle Zahlen obiger Tabelle verringern, ohne dass sich dabei natürlich an ihrer relativen Bedeutung etwas ändert.

Ein sehr ausführliches Zahlenmaterial bezüglich der elektromotorischen Kraft der Metalle in Cyanidlösungen liefert S. B. Christy⁴²), der gleichzeitig seinen Ausführungen einen kurzen Abriss der Ionentheorie vorausschickt. Ein neues Phänomen, betreffend die elektrolytischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, behandeln W. Nernst und E. Riesenfeld⁴³);

^{*)} Zweiwerthig.

^{**) Einwerthig.}

^{***)} Die Werthe für O und OH beziehen sich auf eine Lösung von normaler Concentration von Wasserstoffionen.

⁴⁰) Ber. d. d. chem. Ges., **30** (1897), 1557.

⁴¹) Zeitschr. f. physik. Chemie, **36** (1902), 91.

⁴²) Elektrochem. Zeitschr., **VIII** (1901), 49, 75, 104, 133, 181, 198.

es wird dadurch die Frage, welche Erscheinungen auftreten, wenn in einem Leiter zweiter Klasse der Elektrolyt von einem Lösungsmittel in ein anderes übergeht, mathematisch und experimentell gelöst. Eine exakte Theorie der sogenannten „elektrolytischen Kurzschlüsse“ in Flüssigkeitsketten entwickelt im Anschluss an die Abegg-Bosé'sche Theorie⁴⁴) O. Sackur⁴⁵). Man kann nämlich stets die Potentialdifferenz, die sich an der Berührungsfläche zweier aneinander grenzender Elektrolyte ausbildet, dadurch praktisch zum Verschwinden bringen, dass man beiden Elektrolyten ein Salz in angemessener, nicht zu geringer Concentration zusetzt, welches dadurch, dass es an Stelle der verschiedenartigen oder verschieden concentrirten Ionen die Stromleitung übernimmt, den „Kurzschluss“ bewirkt. Haber⁴⁶) stellt eine allgemeine Gleichung für Elektrodenpotentiale auf, die auch die Oxydations- und Reductionspotentiale umfasst. Eine sehr interessante Abhandlung über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen führt von R. Luther⁴⁷) her. Er weist theoretisch und experimentell nach, dass bei Stoffen, deren mittlere Oxydationsstufe unter den Versuchsbedingungen freiwillig in die beiden äusseren zerfällt, die mittlere Oxydationsstufe ein stärkeres Oxydationsmittel ist als die höchste und ein stärkeres Reductionsmittel als die niedrigste Oxydationstufe. Er belegt diesen Satz mit zahlreichen Anwendungen. Auch E. Abel⁴⁸) beschäftigt sich in längerer Arbeit mit den Metallen, die in mehreren Werthigkeiten auftreten können; er bestimmt das Gleichgewicht zwischen Mercuri- und Mercurioionen, und zwischen Cupri- und Cuproionen und erörtert daran anschliessend die Unregelmässigkeiten des Kupfervoltameters. Die Existenzunmöglichkeit einzelner Cuprosalze wird bewiesen. Die Kupferabscheidung aus sauren Kupfersulfatlösungen wird auch von J. Siegrist⁴⁹) zum Gegenstand einer ausführlichen Betrachtung gewählt, die gleichzeitig einen Beitrag zum Studium der elektrolytischen Reactionsgeschwindigkeit darstellt. Er untersucht, ob die Abscheidung von Kupfer bei constant gehaltener Stromstärke, Stromdichte und Temperatur in jedem Moment der Menge des noch vorhandenen gelösten Kupfers pro-

⁴³) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen (1901), 54; Zeitschr. f. Elektrochem., VIII (1901), 645.

⁴⁴) Zeitschr. f. physik. Chemie, **30** (1899), 545.

⁴⁵) Zeitschr. f. Elektrochemie, VII (1901), 781.

⁴⁶) Zeitschr. f. Elektrochemie, VII (1901), 1043.

⁴⁷) Zeitschr. f. physik. Chemie, **36** (1901), 285.

Vergl. auch Zeitschr. f. physik. Chemie, **34** (1900), 488.

⁴⁸) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **26** (1901), 361.

⁴⁹) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **26** (1901), 272.

portional ist, ob also die Reaction der Abscheidung monomolecular verläuft, und findet, dass dies bei niedriger Concentration wohl der Fall ist, während bei hohen Concentrationen die abgeschiedene Menge proportional der Zeit ist.

Die Grove'sche Gaskette und verwandte Erscheinungen wurden von E. Bose⁵⁰⁾ und von E. Bose und H. Kochhan⁵¹⁾ eingehend studirt. Bose fand die elektromotorische Kraft genannter Kette auf Grund exakter Messungen für 25° C. und 760 mm Druck zu $1,139 \pm 0,0150$ V, also höher, als man sie bisher angenommen hatte. An der Sauerstoffelektrode stellt sich ein Gleichgewicht zwischen H_2O_2 , H_2O und O ein. Diesem H_2O_2 kommt bei genügender Concentration ein höheres Oxydationspotential zu, als dem Sauerstoff von Atmosphärendruck, entgegen dem gewöhnlichen Hydroperoxyd, welches das Oxydationspotential herabsetzt. Stärkere Temperaturerhöhung bedingt einen Umschlag des Potentials auf niedrigere Werthe, wahrscheinlich verbunden mit einer Umwandlung einer H_2O_2 -Modification in die andere. Gleichfalls die Hydroperoxydfrage wird von F. Haber⁵²⁾ behandelt; er beschäftigt sich insbesondere mit der Autoxydation der Metalle unter Bildung von H_2O_2 , bestimmt theoretisch und experimentell das Superoxydpotential und stellt die diesbezüglichen Gleichgewichtsbedingungen auf. Eine allerdings nicht elektrochemische, sondern rein physikalisch-chemische Arbeit über die Natur des Wasserstoffperoxyds als schwache Säure liegt von G. Bredig-Calvert⁵³⁾ vor.

Über passives Eisen berichtet A. Finkelstein⁵⁴⁾ in einer Arbeit, deren wichtigstes Ergebniss wohl darin liegt, dass — conform den Anschauungen Hittorf's — die Existenz einer Oxydschicht als Ursache der Passivität als widerlegt angesehen werden kann. Die Ostwald'schen Untersuchungen über „schwingendes“ Chrom wurden von E. Brauer⁵⁵⁾ fortgesetzt, während es B. Neumann⁵⁶⁾ gelang, Chrom aus wässriger Lösung niederzuschlagen (Elektrolytchrom). Über periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse, speciell bei der Abscheidung von Antimon aus Schwefelnatronlösung, berichtet K. Koelichen⁵⁷⁾. Dass sich auch Kationen, die im festen Zustande abgeschieden werden, unter Umständen mit dem Kathodenmetall zu legiren vermögen,

⁵⁰⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **38** (1901), 1.

⁵¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **38** (1901), 28.

⁵²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 441.

⁵³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 622.

⁵⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **39** (1901), 91.

⁵⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **38** (1901), 44.

⁵⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 656.

⁵⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 629.

so dass kathodische Depolarisation eintritt, zeigt in ausführlicher Arbeit A. Coehn im Verein mit K. Dannenberg⁵⁸⁾; dass das Entladungspotential des Wasserstoffes an flüssigem und festem (gefrorenem) Quecksilber gleich gross ist, zeigt derselbe im Verein mit E. Neumann⁵⁹⁾.

Zur Theorie des Bleiaccumulators liegt eine Arbeit von F. Dolezalek und R. Gahl⁶⁰⁾ vor, die von der Vertheilung des inneren Widerstandes auf die beiden Elektroden handelt, und ein Beitrag von E. Abel⁶¹⁾, dem zufolge der Accumulator als Concentrationskette der Plumbiionen aufgefasst werden kann.

Die von Abegg und Bodländer zuerst aufgestellten Beziehungen⁶²⁾ zwischen Elektroaffinität der Metalle und Complexität der betreffenden Ionen werden von H. M. Dawson und J. McCrae⁶³⁾ bestätigt; eine neue Methode zur Ermittelung der Constitution complexer Verbindungen röhrt von G. Bodländer⁶⁴⁾ her. — Eine sehr detaillierte Studie über kathodische Polarisation und Depolarisation, die auch manchen bedeutsamen Wink für die elektrochemische Praxis enthält, veröffentlicht E. Müller⁶⁵⁾. Da sie sich zur kurzen Inhaltsangabe nicht eignet, so sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Aus dem Zürcher elektrochemischen Laboratorium, von Lorenz und seinen Schülern, stammt ein umfangreiches Material über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Die Arbeiten knüpfen sich speciell an die Namen R. Suchy⁶⁶⁾, G. Auerbach⁶⁷⁾ und J. F. Sacher⁶⁸⁾. Dass hier zum erstenmale die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes bei geschmolzenen Salzen auch für die Anode erwiesen wurde, sei besonders hervorgehoben. — Ungewöhnlich zahlreiche Arbeiten liegen aus dem Jahre 1901 über katalytische Erscheinungen vor, deren systematische Bearbeitung neues und hochwichtiges Material zu Tage gefördert hat; doch da die Katalyse dem speciellen Gebiete der Elektrochemie denn doch allzu ferne liegt, so muss sich Referent mit diesem Hinweise begnügen.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, die selbstverständlich auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, welch weites und

⁵⁸⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie **38** (1901), 609.

⁵⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **39** (1901), 353.

⁶⁰⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 424, 437.

⁶¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **VII** (1901), 731.

⁶²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **20** (1899), 453.

⁶³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **26** (1901), 94.

⁶⁴⁾ Chem. Centralbl., II (1901), 1109.

⁶⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **26** (1901), 1.

⁶⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **27** (1901), 152.

⁶⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **28** (1901), 1.

⁶⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **28** (1901), 385.

fruchtbare Arbeitsfeld theoretischen Forschungen offen steht; die vor 1^{1/2} Jahrzehnten von Arrhenius eingeführte Hypothese der freien Ionen hat im Vereine mit dem Van't Hoff-Avogadro'schen Gesetze, nach welchem die Gasgesetze auch für verdünnte Lösungen quantitativ Gültigkeit haben, eine neue Epoche der Chemie eingeleitet. Und fast scheint es, als ob in unseren Tagen ein weiterer Schritt nach vorwärts gemacht werden sollte: viele Anzeichen sprechen dafür, dass wir auch der Elektricität atomistische Structur zuzuschreiben haben. Dann würden die Ionen nichts Anderes darstellen als dem Valenzschema sich unterordnende gesättigte Verbindungen zwischen dem betreffenden Elemente und dem positiven, resp. negativen Elektricitätsatom, Elektron genannt; an Seite der Ionentheorie tritt die Theorie der Elektronen; das Faraday'sche Gesetz wird ein Specialfall des Gesetzes der constanten und multiplen Proportionen. Man vergleiche in dieser Hinsicht den ausblickreichen Vortrag des Professor Nernst „über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie“⁶⁹), gehalten auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg.

An dieser Stelle sei auch der, vielleicht mit der Elektronentheorie in Zusammenhang stehenden, merkwürdigen Ergebnisse A. Heydweiller's⁷⁰) gedacht, der bei ungemein exacten Wägungen das Gesetz von der Constanz der Masse nicht bestätigt findet, indem sich bei einzelnen chemischen Reactionen eine die Versuchsfehler übersteigende deutliche Differenz (gewöhnlich Gewichtsabnahme, von der Grössenordnung zehntel Milligramm) zwischen dem Gewichte der Componenten und dem des Reactionsproduktes ergiebt. Ähnliche Messungen sind seinerzeit mit ähnlichem Resultate von H. Landolt⁷¹) angestellt worden.

Dass durch theoretische Erwägungen auch technische Fragen unmittelbar gefördert werden, ersieht man unter Anderem aus den Arbeiten F. Förster's⁷²) und E. Müller's⁷³) über die Darstellung von Halogeniten, Halogenaten und Perhalogenaten der Alkalien. Auch die Untersuchungen von A. Coehn⁷⁴) über das elektrochemische Verhalten des Acetylens, von H. Zehrlaut⁷⁵) über die Elektrolyse des Phenols bei Gegenwart von

⁶⁹) Erschienen bei Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1901.

⁷⁰) Ann. der Physik [4], 5, 394 (1901).

⁷¹) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, (1893), 1.

⁷²) Journ. f. praktische Chemie [2], 63, 141.

⁷³) Zeitschr. f. Elektrochemie VII (1901), 509.

⁷⁴) Zeitschr. f. Elektrochemie VII (1901), 681.

⁷⁵) Zeitschr. f. Elektrochemie VII (1901), 501.

Halogen-Wasserstoffsäuren, sowie der elektrochemische Phonograph von Nernst-v. Lieben⁷⁶) beanspruchen nicht nur theoretisches, sondern auch technisches Interesse; vor Allem aber ist hier der den Lesern dieser Zeitschrift wohlbekannte Beitrag zu nennen, den G. Bodländer und P. Breull⁷⁷) zur Theorie technischer Processe, insbesondere zur Theorie der Bildung von Natriumbicarbonat liefert.

Der wissenschaftlich - elektrochemische Büchermarkt hat, abgesehen von Neuauflagen, durch das Lehrbuch der Elektrochemie von Sv. Arrhenius, durch F. Dolezalek's „Theorie des Bleiaccumulators“, durch G. Bredig's „contactchemische Studie über anorganische Fermente“, durch das alljährlich erscheinende „Jahrbuch der Elektrochemie“ von Nernst-Borchers, dann durch R. Lorenz' „Elektrochemisches Prakticum“ und durch andere Monographien willkommene Bereicherung erfahren.

Wien, Februar 1902.

„Die neuen Arzneimittel im Jahre 1901.“

Von Dr. Adolf Jolles in Wien.

In Heft 10 dieser Zeitschrift ist unter obigem Titel von Dr. A. Eichengrün eine Abhandlung erschienen, in der er einer Arbeit von Grawitz erwähnt, welcher gefunden hat, dass Hämoglobin-präparate „eine der Bleivergiftung ähnliche Wirkung auf das Blut besitzen und dabei eine deutliche Körnchenbildung in den rothen Blutkörperchen auftritt, die beim Aussetzen der Mittel wieder verschwinden“. Daran knüpfte Dr. Eichengrün folgende Bemerkung: „Das wirft ein eigenthümliches Licht auf diese vielgepriesenen Blutverbesserungsmittel, auch diejenigen, welche sich unter Verschweigung ihrer Herkunft „Eisenpräparate“ nennen, wie Fersan und Alboferin“.

Nachdem Fersan der Name eines Präparates ist, welches in Wien nach meinem Verfahren hergestellt wird, fühle ich mich veranlasst, vor Allem zu constatiren, dass obige Behauptung Eichengrün's Unrichtigkeiten in sich birgt. Zunächst bemerke ich, dass Fersan nicht als Eisenpräparat bezeichnet ist, sondern als eisenhaltiges Nähr- und KräftigungsmitTEL, welcher Name durch Analyse und Wirksamkeit vollständig ge-rechtfertigt ist. Zur Erhärting dieser Thatsache führe ich einige Arbeiten an, aus denen die Richtigkeit des Gesagten hervorgeht:

1. Über ein neues Nährpräparat „Fersan“. Von Dr. K. Kornauth und O. von Czadek. Aus der bacteriologischen Abtheilung an der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien. („Zeitschrift für das landwirthschaftliche Versuchswesen in Österreich“, III. Jahrg. 1900, Heft 5.)

2. Versuche mit Fersan. Von Dr. Max Josef Buxbaum, Hausarzt des Kaiser Franz Joseph-

⁷⁶) Zeitschr. f. Elektrochemie VII (1901), 533.

⁷⁷) Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901), 381, 405.