

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 26.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorfer**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nefh. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Emil Abel: Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1903 833.
E. J. Constam und R. Rougeot: Über die Ermittlung des Gehalts an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts 845.
K. Demeler: Über einige weniger gebräuchliche photographische Druckverfahren, z. B. Gummi- und Pigmentdruck, Ozotypie, Kallotypie, Katatypie usw. 849.
Wilhelm Massot: Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe 854.
W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903 (Fortsetzung) 856.
v. Cochenhausen: Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung 874.
G. Lunge: Zur Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmaß für Titrimetrie 886.
Fritz von Konek: Quantitative Phosphor- und Stickstoffbestimmung in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumperoxyd 886.
Fritz von Konek: „Natriumperoxyd-Baryt“-Methode 888.

Sitzungsberichte:

XI. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie 891; — Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu Petersburg 892; — Chemische Gesellschaft Mailand; — Chemische Gesellschaft Rom 893.

Referate:

Analytische Chemie 893; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung; — Metallurgie und Hüttenfach 895; — Brennstoffe; feste und gasförmige 897; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 898; — Zuckerindustrie; — Gärungsgewerbe 899; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid; — Firnisse, Lacke, Harze; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 900; — Farbenchemie 901; — Gerbstoffe, Leder 902.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesges chichtliche und Handels-Rundschau: Platin in Britisch-Columbia 902; — Mailand; — Handels-Notizen 904; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 907; — Patentliste 908.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien, Dr. Franz Goldschmidt: Wirtschaftliches und Chemisches aus der Seifenindustrie 911; — Dr. R. Woy: Die Gebühren technischer Sachverständiger nach den deutschen Prozeß- und Gebührenordnungen; — Mitgliederverzeichnis 912.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1903.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Eingeg. d. 28./3. 1904.)

Sicher und wohlbegründet ruht das Lehrgebäude der Elektrochemie auf dem breiten Fundamente der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Mußten wir noch in den letzt vergangenen Jahren an dieser Stelle gelegentlich unserer Berichte über die Fortschritte der Elektrochemie einer Reihe von Arbeiten Erwähnung tun, die sich gegen die Hypothese der freien Ionen richteten, sie teils direkt bekämpfend, teils absichtlich ignorierend, so liegt heuer, etwa mit Ausnahme der theoretischen Spekulation von Mewes¹⁾, kaum eine ernstere Arbeit vor, die sich unmittelbar gegen die Annahme der elektrolytischen Dissoziation kehrte. Und werden der Gegner immer weniger, so werden der tatkräftig fördernden Mitarbeiter immer mehr. Es ist ein erfreuliches Zeichen von vielleicht symptomatischer Bedeutung, daß in das abgelaufene Jahr die Gründung zweier neuer physikalisch-chemischer Zeitschriften fällt, des „Journal de chimie physique“ in Frankreich²⁾

und des physikalisch-chemischen Zentralblattes, eines internationalen Referatenorganes, in Deutschland³⁾.

Die Wissenschaft ist bei der Hypothese der freien Ionen nicht stehen geblieben. Denn kaum ist diese zum unbestrittenen Gemeingut elektrochemischer Forschung geworden, so führt eine große Zahl neuer Tatsachen mit logischer Konsequenz zu einer neuen und noch weitergehenden Annahme hin, zur Hypothese der freien Elektronen. Auf letzterem Gebiete namentlich hat das vergangene Jahr ein reiches Material zutage gefördert, und wenn es auch zu weitgehend wäre, in einem Referate über die Fortschritte der theoretischen Elektrochemie eingehender die Fortschritte der Elektronentheorie zu registrieren, ein Hinweis mindestens mag schon an dieser Stelle am Platze sein. Am Schlusse dieser Übersicht sollen in summarischer Zusammenfassung die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlungserscheinungen genannt werden. Hier mag die Bemerkung genügen, daß gerade das Studium dieser Frage dem vergangenen Jahre in theoretisch-chemischer Richtung das Gepräge verliehen hat; der Elektrochemie der Lösungen gesellt sich vor unseren Augen eine Elektrochemie der Gase

¹⁾ Elektrochem. Z. 10, 137, 159.

²⁾ Herausg. von Philippe A. Guye, Genf.

³⁾ Herausg. von M. Rudolphi, Darmstadt.

zu, und schon sehen wir den Übergang, der von der einen Erscheinungsgruppe zu der anderen führt. Ein Metallion kann als gesättigte Verbindung angesehen werden zwischen Metall und elektrischem Elementaratom, dem Elektron, und wenn an der Grenzfläche zwischen Lösung und Elektrode diese Verbindung unter Metallabscheidung gewissermaßen zersetzt wird, so drängt sich uns von selbst der Gedanke auf, daß das Elektron während einer, wenn auch nur äußerst kurzen Zeit frei existenzfähig sein müsse, eine Vorstellung, zu der wir übrigens auch durch kinetische Betrachtung der elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichte geführt werden⁴⁾.

Hat also die Ionentheorie die Hypothese der freien Elektronen, die Annahme des atomistischen Baues der Elektrizität, die ja ihren prägnantesten Ausdruck im Faradayschen Gesetze findet, zu mindest erleichtert, so dürfte andererseits die Chemie und Elektrochemie gerade durch die Elektronentheorie einen weiteren Ausbau erfahren, in einer Richtung und in einer Ausdehnung, die wir heute nicht einmal ahnen können. Und hat sich erst, wozu freilich kaum noch die Anfänge vorhanden sind, die Elektronentheorie als notwendig und hinreichend erwiesen, um die Erscheinungen der Elektrizitätsleitung und -erregung in Metallen zu erklären, dann erst wird die Elektrochemie als abgeschlossenes Gebäude vor uns stehen, die reine Physik und die reine Chemie in stetigem Übergange verknüpfend. — Vorerst hat allerdings die theoretische Elektrochemie ihre größten und nachhaltigsten Erfolge auf dem Gebiete des flüssigen Aggregatzustandes errungen, also auf dem Gebiete der Lösungen und Schmelzen, und zwar insbesondere auf ersterem, wie denn ja auch die Chemie der Lösungen die weitaus entwickeltste ist. Auch das Vorjahr hat auf diesem Felde reiche Ernte gehalten. Über die zahlreichen diesbezüglichen Arbeiten wollen wir, wie im vergangenen Jahre, so auch heuer nach zwei getrennten Abschnitten referieren, je nachdem die Arbeiten Vorgänge im Innern des Elektrolyten oder an den Elektroden betreffen.

Drei Wertegruppen sind es, welche für die Theorie der Lösungen von fundamentaler Bedeutung sind, und welche, wenn für alle möglichen Körper bekannt, die Chemie der Lösungen gewissermaßen zu einem Abschlusse brächten: die Löslichkeiten, die Dissoziationskonstanten und die Verteilungskoeffizienten jeder einzelnen Molekülgattung. Die beiden ersteren regeln den Gleichgewichtszustand in dem betreffenden Lösungs-

mittel, für welches sie bestimmt sind, die Verteilungskoeffizienten geben die Verteilung jeder Molekülgattung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln an, so daß man, hat man einmal das Gleichgewicht in einem einzigen Lösungsmittel eruiert, das Gleichgewicht in jedem anderen Lösungsmittel berechnen kann, wenn man nur weiß, wie sich jede Molekülgattung zwischen den beiden betreffenden Lösungsmitteln verteilt. Ein Lösungsmittel gewinnt also gewissermaßen eine Standardbedeutung, indem alle anderen auf dieses bezogen werden können. Daß dieses bevorzugte Lösungsmittel Wasser ist, liegt auf der Hand; schon deshalb, weil Wasser das einzige Lösungsmittel ist, in welchem die größte Anzahl von Molekülgattungen, und vor allem die Ionen in solchen Konzentrationen existenzfähig sind, daß sie einer analytischen Bestimmung zugänglich sind.

So ist denn von jeher die Hauptdomäne der theoretischen Chemie und vollends der theoretischen Elektrochemie das Gebiet wässriger Lösungen gewesen. Um so freudiger ist eine Reihe von Arbeiten zu begrüßen, die sich auf die elektrolytischen Verhältnisse in nichtwässriger Phase beziehen.

P. Walden⁵⁾ untersucht in ausführlicher und eingehender Weise die Frage, ob Stoffe, welche weder als Salze, noch als Basen oder Säuren angesprochen, daher im eigentlichen Sinne nicht als Elektrolyte bezeichnet werden können, dennoch in gewissen Lösungsmitteln den Strom zu leiten vermögen, und kommt zu dem Resultate, daß es solche „abnorme Elektrolyte“ in der Tat gibt; so zeigen, in flüssigem Schwefeldioxyd, in Sulfurylchlorid, Arsenrichlorid und ähnlichen Lösungsmitteln gelöst, freie Halogene, deren Verbindungen untereinander, dann Verbindungen von Halogenen mit Metalloiden, Stickstoffbasen, Carbinole, Kohlenwasserstoffe, Alkylchloride, -bromide und -jodide ganz beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit, so daß Walden sich zu der, übrigens schon von anderer Seite geäußerten, Annahme gezwungen sieht, daß Halogene, ferner Metalloide wie Phosphor und Schwefel, neben Anionen auch Kationen zu bilden vermögen, daß ferner organische Alkyle als Kationen auftreten können, und daß schließlich Körper wie PBr_3 , PBr_5 , S_2Br_2 unzweifelhaft Elektrolyte sind und, je nach der Natur des gewählten Lösungsmittels, in höherem oder geringerem Maße in Ionen gespalten sind. Von der Frage ausgehend, ob und inwieweit die in dem Lösungsmittel Wasser gewonnenen Gesetzmäßigkeiten und theoretischen Vorstellungen übertragbar sind

⁴⁾ Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 392.

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 43, 385.

auf andere ionisierende Systeme, die einem anderen chemischen Typus angehören und mit anderen chemischen Funktionen ausgestattet sind, veröffentlicht derselbe Autor⁶⁾ neuerdings eine auf breiter Grundlage ausgeführte und noch nicht abgeschlossene Arbeit, die sich auf ein großes Beobachtungsgebiet erstreckt, das sich auf organische Lösungsmittel bezieht und reich an interessanten Einzelheiten ist. — Denselben Gedankengang verfolgen B. D. Steele und D. Mc. Intosh⁷⁾, welche die Leitfähigkeit von Substanzen untersuchen, die in verflüssigten Gasen, wie HCl, HBr, HJ, H₂S, PH₃, gelöst sind. Sie finden, daß die genannten Flüssigkeiten als Lösungsmittel nur einzelne Salze ionisieren, andere wieder nicht, ohne daß sich bisher sichtliche Anhaltspunkte über die Ursache dieser Erscheinungen geben ließen; die mehr qualitativen Ergebnisse sollen in quantitativer Richtung fortgesetzt werden. — Über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in anderen Lösungsmitteln als Wasser, speziell in Methylalkohol, und über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Überführungszahlen berichtet G. Carrara⁸⁾; es ergibt sich, daß zwischen den Überführungszahlen einzelner Salze in Wasser und Methylalkohol ein geringerer Unterschied besteht, als in demselben Lösungsmittel bei geänderter Konzentration, und daß sich im allgemeinen ein Salz in Methylalkohol so verhält, wie in einer konzentrierteren wässerigen Lösung. Auch Lobry de Bruyn und C. L. Jungius⁹⁾ messen Leitfähigkeiten in methylalkoholischen Lösungen, und zwar speziell von Nickelsulfat-hydrat. L. Kahlenberg und O. E. Ruhoff¹⁰⁾ bestimmen die Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen in Amylamin, ferner in Sulfo-cyanaten und Senfölen¹¹⁾. Harry C. Jones und G. Murray¹²⁾ suchen die Erscheinung zu deuten, daß die Leitfähigkeit von Salzen in gemischten Lösungsmitteln häufig geringer ist, als in dem am besten leitenden Bestandteile des Gemisches, und glauben, die Erklärung darin zu finden, daß zwei assoziierte Flüssigkeiten bei ihrer Mischung gegenseitig ihre Assoziation verringern; sie finden diese Annahme in Gemischen von Wasser, Essigsäure und Ameisensäure gut bestätigt. — Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Lösungsmittels einerseits und seinem Ionisationsvermögen andererseits, die schon wiederholt den

Gegenstand eingehender Untersuchung gebildet haben, werden von G. Coffetti¹³⁾ neuerdings geprüft, ohne aber zur durchsichtigen Gesetzmäßigkeiten zu gelangen. Sprechen mehrfache Anzeichen dafür, daß assoziierte Flüssigkeiten im allgemeinen auch eine große Dissoziationskraft besitzen (vgl. vorstehendes Referat), so scheinen, wie Coffetti findet, doch wieder beide Eigenschaften nicht durchaus parallel zu gehen. — So stellt denn das weite Gebiet nichtwässeriger Lösungsmittel schon wegen seiner ungemeinen Mannigfaltigkeit und Variationsfähigkeit noch eine große Zahl wichtiger Probleme, die ihrer Lösung harren. Denn ist auch ein Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen, die auch Mittasch¹⁴⁾ wieder gelegentlich einiger Beobachtungen über Lösungsvermögen und elektrischer Leitfähigkeit an flüssigem Nickelsulfat bestätigt findet, unverkennbar, so sprechen doch ersichtlich noch andere Einflüsse mit, deren Natur noch nicht mit Sicherheit präzisiert ist.

Kehren wir nun zu den wässerigen Lösungen zurück, so fällt uns vor allem jene große Gruppe von Arbeiten auf, welche die, wie wir gesehen haben, so wichtige Größe der Gleichgewichts- und Dissoziationskonstanten gelöster Elektrolyte bestimmen. Von den Schwersalzen waren namentlich Quecksilber- und Silbersalze Gegenstand mehrfacher Untersuchung. Die schon von mehreren Autoren qualitativ und quantitativ festgestellte Komplexbildung zwischen Silberionen und Ammoniak wurde von Whitney und Melcher¹⁵⁾ nochmals bestätigt. Die Zusammensetzung der in Lösung existierenden Silberverbindungen des Methyl- und Äthylamins, über die bisher in der Literatur verschiedene Angaben vorlagen, haben Bodländer und Eberlein¹⁶⁾ nach dem für Konstitutionsbestimmung komplexer Aggregate allgemein gültigen Bodländerschen Verfahren durch Messung geeigneter Konzentrationsketten ermittelt, und finden, daß in Lösung größtenteils die Verbindung $\text{Ag}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Cl}$ vorhanden ist. Das Ausmaß der Komplexbildung wurde zahlenmäßig festgesetzt. Auch H. Euler¹⁷⁾ legt in zwei Arbeiten ein ausführliches Beobachtungsmaterial betreffend komplexe Silbersalze vor. Im großen und ganzen stimmen seine Resultate mit den von Bodländer und dessen Schülern stammenden gut überein und ordnen sich mit geringen Ausnahmen dem von Abegg und Bodländer¹⁸⁾ seinerzeit aufgestellten

⁶⁾ Z. physik. Chem. 46, 103.

⁷⁾ Proc. Chem. Soc. 19, 220.

⁸⁾ Gaz. chim. ital. 33, I, 1.

⁹⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas 22, 426.

¹⁰⁾ The J. of Phys. Chem. 7, 254.

¹¹⁾ Z. physik. Chem. 46, 64.

¹²⁾ Am. Chem. J. 30, 193.

¹³⁾ Gaz. chim. ital. 33, I, 53.

¹⁴⁾ Z. physik. Chem. 46, 37.

¹⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 69.

¹⁶⁾ Berl. Berichte 36, 3945.

¹⁷⁾ Berl. Berichte 36, 1854 u. 2878.

¹⁸⁾ Z. anorg. Chem. 20, 453.

Elektroaffinitätsprinzip unter. Daß dies bei Silber- und anderen komplexen Salzen tatsächlich der Fall ist, wird neuerdings von Bodländer¹⁹⁾ in einer „über einige komplexe Metallverbindungen“ betitelten Arbeit gezeigt. Aus dieser Abhandlung, die auch vom energetischen Standpunkt von hohem Interesse und deshalb auch für den Praktiker von Wichtigkeit ist, kann man erkennen, wie sehr die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und die aus ihr gezogenen Folgerungen imstande sind, selbst verwinkelte Verhältnisse quantitativ zu übersehen, die man früher kaum qualitativ zu beherrschen vermochte. Bezüglich der Einzelheiten der interessanten Arbeit, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, sei auf das Original verwiesen. In einer ähnlichen Richtung wie bei den Silbersalzen wurden auch bei Quecksilbersalzen die wichtigsten physiko-chemischen Konstanten im Anschluß an die Arbeiten von Abegg, Jander und Immerwahr²⁰⁾ von M. S. Sherrill²¹⁾ bestimmt, so daß Quecksilber- und Silberlösungen nunmehr zu den unter den verschiedensten Verhältnissen bestuntersuchten Schwersalzlösungen gehören. Erwähnt sei, daß auch die für die Genauigkeit der Kalomel-elektrode nicht unwichtige Frage nach der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Alkalichloridlösungen auf Veranlassung Jahns von J. Gewecke²²⁾ behandelt wurde, und daß H. Ley und K. Schäfer²³⁾ das spezielle Gebiet der Dissoziation von Quecksilber-Stickstoffverbindungen in den Kreis ihrer Betrachtungen zogen. H. Euler²⁴⁾ berichtet über komplexe Ionen von Zink und Kadmium, die der von Abegg²⁵⁾ aufgestellten Valenztheorie nicht in allen Punkten zu entsprechen scheinen. Abegg²⁶⁾ weist jedoch darauf hin, daß diese Abweichungen nur sekundärer Natur seien. In Gemeinschaft mit C. J. J. Fox und W. Herz veröffentlicht Abegg²⁷⁾ eine längere Arbeit über Borsäure, Fluorkalium und Flußsäure vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziation, während J. v. Zawidzky²⁸⁾ vom gleichen Gesichtspunkte aus die arsenige Säure behandelt, die auch Fr. Auerbach²⁹⁾ zum Gegenstande einer ausführlichen Studie macht. Die ziemlich verwinkelten Dissoziationsverhältnisse ternärer

Elektrolyte sucht G. Kümmell³⁰⁾ dadurch zu übersehen, daß er die Bestimmung des Leitvermögens und der Überföhrungszahlen mit dem Prinzip der Isohydrie kombiniert. Er kommt auf diese Weise zwar nicht zu eindeutigen Werten für die Beweglichkeit der einzelnen Ionen, doch vermag er sie in Grenzen einzuschließen, die keinen allzu breiten Spielraum gestatten. V. Rothmund und K. Drucker³¹⁾ beschäftigen sich in längerer Arbeit, die auch für die Gültigkeit, respektive Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes von Interesse ist, mit der elektrolytischen Dissoziation der Pikrinsäure; und schließlich möge auch die Bemerkung Heyward Scudders³²⁾ Erwähnung finden, der darauf hinweist, daß die Dissoziationskonstante wohl zur Bestätigung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen dienen kann, nicht aber immer ganz zuverlässig ist.

Die Bestimmung der für die Beherrschung der Gleichgewichtsverhältnisse so wichtigen Löslichkeiten schwer löslicher Salze wurde bekanntlich von F. Kohlrausch in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern in großem Stile in Angriff genommen, wobei die Konzentrationen aus den elektrolytischen Leitvermögen der gesättigten Lösungen berechnet werden. Letztere liegen nun für verschiedene Temperaturen auf Grund subtil ausgeführter Messungen vor³³⁾, in einer späteren Arbeit werden die aus diesen Zahlen berechneten Löslichkeiten veröffentlicht werden, und wird hiermit ein wertvoller Beitrag zur theoretischen und experimentellen Behandlung wässriger Lösungen gegeben sein, zu dem soeben auch W. Böttger³⁴⁾ in einer groß angelegten Arbeit eine sehr erwünschte Ergänzung geliefert hat. Abegg und Cox³⁵⁾ ermitteln die Löslichkeiten einiger noch nicht untersuchten Silbersalze und stellen die bisher bekannt gewordenen Löslichkeitsprodukte in einer instruktiven Tabelle zusammen, für Magnesia und Zinkoxyd geben Dupré jun. und J. Bialas³⁶⁾ die nach der Kohlrauschschen Telephonmethode gefundenen Löslichkeiten in reinem Wasser, und auch die thermodynamische Studie von A. A. Noyes und A. Sammet³⁷⁾ über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur bleibe nicht unerwähnt. R. Hofmann³⁸⁾ legt sich die Frage vor, ob man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit

¹⁹⁾ Berl. Berichte **36**, 3933.

²⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **8**, 688.

²¹⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 705.

²²⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 684.

²³⁾ Z. physikal. Chem. **42**, 690.

²⁴⁾ Berl. Berichte **36**, 3400.

²⁵⁾ Videnskabselskabets Skrifter. I. Matematisk-naturw. Kl. 1902, Nr. 12.

²⁶⁾ Berl. Berichte **36**, 3684.

²⁷⁾ Z. anorg. Chem. **35**, 129.

²⁸⁾ Berl. Berichte **36**, 1427.

²⁹⁾ Z. anorg. Chem. **37**, 353.

³⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 975.

³¹⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 827.

³²⁾ J. Chem. phys. **7**, 269.

³³⁾ Z. physikal. Chem. **44**, 197.

³⁴⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 521.

³⁵⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 1.

³⁶⁾ Diese Z. **16**, 54.

³⁷⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 513.

³⁸⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 584.

von Säuregemischen auf eventuelle Komplexbildung schließen kann, und beantwortet sie im wesentlichen bejahend. F. Barmwater³⁹⁾ leitet eine Formel für das Leitvermögen von Gemischen schwacher organischer Säuren ab und zeigt an einigen Fällen ihre Anwendbarkeit. G. Rudorf⁴⁰⁾ beschäftigt sich in längerer Arbeit, die reich an interessanten Details ist, mit der Leitfähigkeit eines Gemisches aus Wasser, Essigsäure und Salzen und sucht nach einer Beziehung zwischen ihr und der inneren Reibung. S. L. Bigelow⁴¹⁾ berichtet im Anschlusse an frühere Untersuchungen über den Einfluß gelöster Gase auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten. W. C. D. Whetham⁴²⁾ teilt einige Widerstandsmessungen mit, die in Chlorid-, Chromat- und Sulfatlösungen beim Gefrierpunkt des Wassers aufgenommen wurden. J. Kunz⁴³⁾ berichtet über die von ihm schon anderweitig veröffentlichte Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unterhalb 0°. A. A. Noyes und W. D. Coolidge⁴⁴⁾ haben sich die schon aus apparatlichen Gründen schwierige Aufgabe gestellt, die Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen (bis über 300°), also unter hohem Dampfdrucke zu bestimmen, und zeigen in der bisher veröffentlichten ersten Abhandlung, daß auch bei hohen Temperaturen die Divergenz zwischen dem aus der Leitfähigkeit und dem aus dem Massenwirkungsgesetze berechneten Dissoziationsgrad nicht verschwindet. F. W. Küster⁴⁵⁾ zeigt in Gemeinschaft mit G. Grüters, daß Leitfähigkeitsmessungen auch dazu dienen können, um im gegebenen Falle den Neutralisationspunkt festzulegen, und daß dieses Verfahren, das an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läßt, namentlich dann von Vorteil ist, wenn die Anwendung von Indikatoren durch gefärbte oder trübe Lösungen beeinträchtigt wird.

Die für die theoretische Chemie fundamentale Frage nach den Gründen der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten hat im Berichtsjahre nur relativ geringe Bearbeitung gefunden. Die theoretischen Erwägungen von Nernst⁴⁶⁾ und Jahn⁴⁷⁾, über die Referent schon seinerzeit berichtet hat, haben die Diskussion, die sich an das Problem des Massenwirkungsgesetzes knüpfte, gewissermaßen zum Ab-

schluß gebracht und harren jetzt ihrer experimentellen Bestätigung. Außer der schon oben erwähnten Arbeit von Rothmund und Drucker sei einer längeren Abhandlung von W. A. Roth⁴⁸⁾ gedacht, der die gegenseitige Beeinflussung gelöster Moleküle durch Gefrierpunkts- und Löslichkeitsbestimmungen festzustellen sucht. Von anderem Gesichtspunkte ausgehend, glaubt W. Biltz⁴⁹⁾ die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetze in Parallele setzen zu sollen mit der Löslichkeitsänderung eines Nichtelektrolyten durch Gegenwart gewisser Elektrolyte, die das Massenwirkungsgesetz nicht befolgen, vermag jedoch zu keinen Gesetzmäßigkeiten zu gelangen. Von Th. W. Richards⁵⁰⁾ rühren sorgfältigst ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen in verdünnten, von H. C. Jones und Fr. H. Getman⁵¹⁾ in konzentrierten Lösungen her, während E. Beckmann⁵²⁾, dem wir ja zum großen Teile die Technik der Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen verdanken, eine Reihe Gefrier- und Siedeversuche für Molekulargewichtsbestimmungen mitteilt.

Auf dem im Grunde noch wenig bearbeiteten Gebiete der elektrischen Endosmose oder Kataphorese, worunter man bekanntlich die Erscheinung versteht, daß der elektrische Strom, abgesehen von der elektrolytischen Wirkung, eine Flüssigkeit unverändert durch ein Diaphragma hindurch zu treiben vermag, hat das Vorjahr zahlreiche und wichtige Ergebnisse zutage gefördert. Von berufenster Seite, von W. Hittorf⁵³⁾, wird im Anschluß an frühere Publikationen und in teilweiser Ergänzung seiner klassischen Untersuchungen vom Jahre 1859 das Verhalten von Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen geprüft und gezeigt, daß sie sich je nach ihrer inneren Beschaffenheit in ihren osmotischen Eigenschaften ganz verschieden verhalten, ohne daß es aber gelang, allgemein gültige Beziehungen aufzudecken. In einem sehr instruktiven Vortrage vor dem V. internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin befaßt sich G. Bredig⁵⁴⁾ mit demselben Gegenstande und überträgt die Gesetze der Kataphorese auf die entgegengesetzte Erscheinung, auf die Wanderung von in einem Elektrolyten suspendierten Stoffen an die Kathode oder Anode unter Wirkung des Stromes und weist auf die hiermit analoge Wanderung von Kolloiden hin. Und wie

³⁹⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 557.

⁴⁰⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 257.

⁴¹⁾ J. Chim. phys. **7**, 327.

⁴²⁾ Proc. royal Soc. **71**, 332.

⁴³⁾ Z. physikal. Chem. **42**, 591.

⁴⁴⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 223.

⁴⁵⁾ Z. anorg. Chem. **35**, 454.

⁴⁶⁾ Z. physikal. Chem. **38**, 487.

⁴⁷⁾ Z. physikal. Chem. **37**, 490.

⁴⁸⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 539.

⁴⁹⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 41.

⁵⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. **25**, 291; Z. physikal. Chem. **44**, 563.

⁵¹⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 244.

⁵²⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 853.

⁵³⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 239.

⁵⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 738.

diese scheinbar bloß theoretischen Spekulationen für die Praxis zu unmittelbarer Wichtigkeit werden können, führt Graf von Schwerin⁵⁵⁾ in einem Versuche vor, bei welchem durch elektrische Kataphorese Torf entwässert wird, und zwar, so überraschend es klingen mag, auf relativ ökonomische Weise. J. Perrin⁵⁶⁾ und Marcel Ascoli⁵⁷⁾ untersuchen die Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Größe der elektrischen Osmose bedingen, erbringen zwar viele interessante Details, ohne aber, nach Ansicht des Ref., die Theorie der Kataphorese wesentlich zu fördern. Und der Vollständigkeit halber sei auch eine vorläufige Mitteilung Morses⁵⁸⁾ über neue durch Elektrolyse dargestellte osmotische Membranen erwähnt.

Wir haben vorhin gesehen, daß die Theorie der kataphoretischen Erscheinungen direkt hinüberzuführen vermag zu einer Theorie der Kolloide, und so seien an dieser Stelle jene Arbeiten genannt, die an kolloidale Lösungen anknüpfen. Vor allem die beiden Untersuchungen J. Billitzers⁵⁹⁾, in denen er auf Grund einer Reihe schöner Versuche zu einer in vieler Beziehung abweichenden Theorie kolloidaler Suspensionen gelangt, ferner der Bericht H. Freundlichs⁶⁰⁾ über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte, in welchem er zu dem Schlusse kommt, daß der fallende Einfluß der Elektrolyte auf Sole nicht durch Verschiebung der statischen Gleichgewichtsverhältnisse, sondern nur durch einen zeitlich ablaufenden Vorgang erklärbar ist, und daß die flockende Wirkung der zugesetzten Ionen in erster Linie von ihrer Wertigkeit abhängig ist, ein Resultat, das auch für die analytische Chemie von Wichtigkeit zu werden verspricht. Gegen G. Bredig ist eine polemische Erörterung Quinckes⁶¹⁾ gerichtet, in welcher der Verfasser an der Meinung festhält, daß die in kolloidalen Lösungen schwebenden sichtbaren und unsichtbaren Teile flüssig sind, J. C. Blake⁶²⁾ beschäftigt sich mit dem Verhalten kolloidaler Goldlösungen gegen den elektrischen Strom, und F. Heinrich⁶³⁾ gibt eine Methode an zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen.

Die wichtige Frage, ob in wässrigen Lösungen die Ionen gleichzeitig mit dem sie

umgebenden Wasser wandern, wird von Fr. Kohlrausch⁶⁴⁾, zwar nur in hypothetischer Form, bejahend beantwortet. Insbesondere scheinen ihm die von ihm gefundenen Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Viskosität, daß nämlich beide bei etwa -35° durch den Nullpunkt gehen, für diese Annahme zu sprechen. Dieselbe Frage: „Befördern die Ionen das Lösungsmittel im Verlaufe der Elektrolyse?“ wird auch von C. A. Lobry de Bruyn⁶⁵⁾ gestellt, der sie jedoch, allerdings nur in bedingter Gestalt, verneinen zu müssen glaubt.

Auch auf dem theoretisch, technisch und historisch so bedeutungsvollem Gebiete der Überföhrungszahlen liegen aus dem Berichtsjahre einige Arbeiten vor. A. A. Noyes⁶⁶⁾ revidiert nochmal seine vor einiger Zeit⁶⁷⁾ bestimmten Überföhrungszahlen für das H⁺-Ion, da sie von der nach Ostwald und Kohlrausch berechneten um etwa 5% differiert, gelangt jedoch auch neuerlich zu demselben Werte, so daß die Abweichung vorläufig noch ungeklärt bleibt. Über den Wert qualitativer Überföhrungsversuche zu Konstitutionsbestimmungen entspinnt sich zwischen Bredig⁶⁸⁾ und Kremann⁶⁹⁾ eine längere Diskussion. Einen interessanten Beitrag zur direkten Bestimmung der Überföhrungszahlen mit Berücksichtigung der kataphoretischen Wirkung in wässriger und gelatinierter Lösung hat R. Denison⁷⁰⁾ geliefert; ein ähnliches Problem wird von A. Charpentier⁷¹⁾, allerdings in anderer Weise, behandelt.

M. Planck⁷²⁾ verbreitet sich in kurzer, aber inhaltsreicher Abhandlung über die verschiedenen Definitionen des osmotischen Druckes, und F. Kaufler⁷³⁾ zeigt rechnerisch, wie sich das osmotische Gleichgewicht unter dem Einfluß von Oberflächenkräften verschiebt.

Haben sich die bisher referierten Arbeiten vorwiegend mit den Eigenschaften der Elektrolyte und den Vorgängen im Inneren derselben beschäftigt, so erübrigt uns nunmehr, jene Untersuchungen aus dem Berichtsjahre zusammenzufassen, welche die Verhältnisse an den Elektroden zum Ge-

⁵⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 739.

⁵⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1388; 137, 513, 564.

⁵⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 137, 1253.

⁵⁸⁾ Am. Chem. J. 29, 173.

⁵⁹⁾ Verh. Naturf.-Vers. 1902, 19; Z. physikal. Chem. 45, 307.

⁶⁰⁾ Z. physikal. Chem. 44, 129.

⁶¹⁾ Drudes Ann. 12, 1165.

⁶²⁾ J. Am. Science 16, 433.

⁶³⁾ Berl. Berichte 36, 609.

⁶⁴⁾ Proc. royal Soc. 71, 338.

⁶⁵⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 430.

⁶⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 165.

⁶⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 24, 944; Z. physikal. Chem. 43, 49.

⁶⁸⁾ Z. anorg. Chem. 34, 202.

⁶⁹⁾ Z. anorg. Chem. 35, 48.

⁷⁰⁾ Z. physikal. Chem. 44, 575.

⁷¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1652.

⁷²⁾ Z. physikal. Chem. 42, 584.

⁷³⁾ Z. physikal. Chem. 43, 686.

gegenstände ihrer Forschungen machen. Nernst hat uns gelehrt, daß die elektromotorische Kraft, die hier, an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode, ihren Sitz hat, gegeben ist durch die Formel:

$$e = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

wo R eine universelle Konstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit, P die Lösungstension und p die Ionenkonzentration der elektromotorisch wirksamen Molekülgattung ist.

Caspari-Nernst⁷⁴⁾ haben später gezeigt, daß diese Formel unter Umständen noch durch eine additive Konstante zu erweitern ist, die vom Elektrodenmaterial abhängig und dann zu berücksichtigen ist, wenn es sich um die elektrolytische Abscheidung eines Gases handelt, so daß in diesem Falle die elektromotorische Kraft ausgedrückt wird durch die erweiterte Formel:

$$e = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} + \eta,$$

wo η die sogenannte Überspannung bedeutet. Caspari bestimmte für Wasserstoff diese Überspannung an einer Reihe von Metallen und kam zu folgenden Werten, die, wenn auch schon älteren Datums, ihrer Wichtigkeit halber und zum Vergleiche mit der weiter unten folgenden Tabelle hergesetzt seien:

Wasserstoff.

Kathodenmetall	Überspannung η ; Volt
Platin, platinirt	0,005
Gold	0,02
Platin, blank	0,09
Silber	0,15
Nickel	0,21
Kupfer	0,23
Palladium	0,46
Kadmium	0,48
Zinn	0,53
Blei	0,64
Zink	0,70
Quecksilber	0,78

Daß solche Überspannungen auch bei der elektrolytischen Ausscheidung anderer Gase auftreten, zeigen Coehn und Osaka⁷⁵⁾ in einer in vieler Hinsicht beachtenswerten Studie über die anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung. Hiernach hätten wir bei der Elektrolyse von Wasser zwei reversible Zersetzungs-

punkte zu unterscheiden, bei 1,1⁷⁶⁾ Volt die Entionisierung von O''-Ionen zu Sauerstoff, der bei diesem Potential an Elektroden ohne Überspannung gasförmig entweichen müßte, so aber zur Bildung eines noch nicht mit Sicherheit identifizierten gelösten Oxydationskörpers herangezogen wird, dann bei 1,67 Volt, bei welchem Punkte nach den von L. Gräfenberg⁷⁷⁾ erhaltenen Resultaten die Entladung von Hydroxylionen unter Bildung von Ozon stattfindet. In dem Intervalle zwischen 1,1 und 1,67 Volt entweicht Sauerstoff je nach der Anode, an der er entwickelt wird, und zwar, infolge der vorhandenen Überspannung, auf irreversiblen Wege. Wie sehr diese Überspannung nicht nur mit der Natur der Elektrode, sondern auch mit der des abgeschiedenen Gases variiert, zeigt nachstehende Tabelle im Vergleich mit obiger Zusammenstellung.

Sauerstoff.

Anodenmetall	Überspannung η ⁷⁸⁾ ; Volt
Nickel, schwammig	0,18
Nickel, blank	0,25
Kobalt	0,26
Platin, platinirt	0,37
Eisen	0,37
Kupfer	0,38
Blei	0,43
Silber	0,53
Padmium	0,55
Kalladium	0,55
Platin, blank	0,57
Gold	0,65

Und für die Praxis ergibt sich daraus das wichtige Resultat, daß bei platinirten Platin-kathoden und Nickelschwammanoden schon von 1,28 Volt⁷⁹⁾ an flotte Wasserelektrolyse möglich ist.

Die Elektrochemie und der Oxydationsmechanismus des Ozons wird auch von Luther und Inglis⁸⁰⁾ zum Gegenstande einer ausführlichen Studie gemacht, die jedoch, zumindest bezüglich der theoretischen Deutung der erhaltenen Ergebnisse, nicht ganz zu denselben Schlüssen führt, zu denen Gräfenberg gelangt. Derselbe Gegenstand wird auch von K. Kremann⁸¹⁾ behandelt, welcher nachweist, daß Ozonbildung an Blei-

⁷⁶⁾ Gemessen gegen die normale Wasserstoffelektrode; der Wert erhöht sich wahrscheinlich noch um einige Hundertstel Volt.

⁷⁷⁾ Z. anorg. Chem. **36**, 355.

⁷⁸⁾ Um ebensoviel, als der erste Zersetzungspunkt (1,1 V.) höher liegt, werden natürlich die Überspannungswerte kleiner.

⁷⁹⁾ 1,1 V. + 0,18 V. = 1,28 V.

⁸⁰⁾ Z. physikal. Chem. **43**, 203.

⁸¹⁾ Z. anorg. Chem. **36**, 403.

⁷⁴⁾ Z. physikal. Chem. **30**, 89.

⁷⁵⁾ Z. anorg. Chem. **34**, 86.

superoxydelektroden besser von statten geht als an Platinelektroden, und daß alle Anoden ozonzerstörend zu wirken scheinen, ferner von C. Frenzel⁸²⁾, der in alkalischen Lösungen oberhalb des Hydroxylknicks noch einen 0,05 Volt höher liegenden Knickpunkt gefunden hat und, im Gegensatz zu der Ansicht Gräfenbergs, diesen mit der Ozonbildung in Zusammenhang bringt. — Ähnlich dem Ozon bildet auch Wasserstoffsperoxyd den Gegenstand mehrseitiger Untersuchungen. Die Fruchtbarkeit der modernen theoretischen Elektrochemie läßt sich kaum anschaulicher illustrieren als durch den Hinweis, daß wir auf Grund elektrochemischer Messungen in Verknüpfung mit den durch die Van't Hoff'sche Formel in Beziehung stehenden thermochemischen Daten imstande sind, für jede Temperatur die unter den jeweiligen Verhältnissen eben noch stabile Maximalkonzentration dieser im allgemeinen labilen Körper zu berechnen, eine Tatsache, die ersichtlicherweise auch für die Technik von Bedeutung ist oder wenigstens es werden kann. An der Hand der Messungen von Luther, Haber und Bornemann⁸³⁾ führt Nernst⁸⁴⁾ für Wasserstoffsperoxyd und auch für Ozon⁸⁵⁾ eine derartige Rechnung durch.

Auch sonst ist im Berichtsjahre die Elektrochemie verschiedener wichtiger Oxydations- und Reduktionsprozesse eingehend studiert worden; es sind hier erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, die bei der großen Bedeutung, die den Oxydations- und Reduktionsprozessen bei allen Naturvorgängen, insbesondere im tierischen und pflanzlichen Leben, zukommt, außerordentlich zu begrüßen sind. R. Luther⁸⁶⁾, dem man in dieser Hinsicht wesentliche Aufklärung verdankt, hat in Gemeinschaft mit N. Schilow eine Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations- und Reduktionsvorgänge aufzustellen gesucht, die von heuristischem Werte zu werden verspricht; auf die zahlreichen Details der ausführlichen Abhandlung kann hier nicht näher eingegangen werden. Auch Manchots⁸⁷⁾ Theorie der Oxydationsprozesse darf, wenn sie auch mit elektrochemischen Vorgängen in keinem direkten Zusammenhange steht, nicht unerwähnt bleiben. In mehr zusammenfassender Weise bespricht R. Abegg⁸⁸⁾ die Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Oxydationsstufen oxydationsfähiger Anionen und Kationen

bestehen, und die Schlüsse auf das Stabilitätsgebiet der betreffenden Salze zulassen. Inglis⁸⁹⁾ bringt Angaben über die Elektrochemie der Übermangansäure, K. Schaum und R. von der Linde⁹⁰⁾ berichten über das Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanid und über die aus dem Temperaturkoeffizienten des Oxydationspotentials berechnete Oxydationswärme, J. Scobai⁹¹⁾ teilt seine Versuche mit, die er in betreff der Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kraft starker Oxydationsmittel angestellt hat, M. E. Heiberg⁹²⁾ diskutiert den ersten Zersetzungspunkt bei der Elektrolyse von CuSO_4 -Lösungen und bezieht ihn auf die Entladung der Kuproionen, während er nach E. Abel⁹³⁾ der partiellen Entladung der Kupriionen zu Kuproionen zuzuschreiben ist. Die Bedeutung des scheinbar ganz unabhängigen Elektrodenmaterials für elektrochemische Oxydationen und Reduktionen illustrieren E. Müller und J. Weber⁹⁴⁾ an dem Beispiele der Reduktion von Nitrat zu Nitrit. Während an Platin-kathoden die Reduktion größtenteils bis zu Ammoniak fortschreitet, bleibt sie an Kathoden aus Kupfer und namentlich aus schwammigem Kupfer bei Nitrit stehen. Die Verfasser schreiben dieses Verhalten nicht der Überspannung, sondern einer katalytischen Wirksamkeit zu, die dem Platin fehlt und dem Kupfer eigen ist. Da Kupfer auch auf rein chemischem Wege Nitrat wohl zu Nitrit, letzteres aber kaum zu Ammoniak zu reduzieren vermag, so formulieren die Verfasser den Vorgang dahin, daß sich jenes Material für einen bestimmten Zweck am vorteilhaftesten als Elektrodenmaterial eignet, das auch bei rein chemischer Einwirkung in möglichster Ausbeute zu dem gewünschten Vorgange führt. Über denselben Gegenstand liegt auch eine kurze Bemerkung von W. J. Müller⁹⁵⁾ vor.

Die Elektrolyse der Haloidsalze, deren Erforschung schon frühzeitig von Foerster und seinen Schülern in Angriff genommen wurde, wurde auch im Berichtsjahre von dieser Seite aus weiter behandelt und ist nun bis zu einem gewissen Abschlusse gekommen; speziell die Theorie der Chloridelektrolyse, die auf Grund zahlreicher Einzelergebnisse nochmal im Zusammenhange erörtert wird⁹⁶⁾, scheint nun in der Tat

⁸²⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 487.

⁸³⁾ Z. anorg. Chem. 34, 1.

⁸⁴⁾ Z. physikal. Chem. 46, 720.

⁸⁵⁾ 75. Vers. deutscher Naturforscher und Ärzte in Cassel; ref. in Z. f. Elektrochem. 9, 891.

⁸⁶⁾ Z. physikal. Chem. 46, 777.

⁸⁷⁾ Liebigs Ann. 325, 93.

⁸⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 569.

⁸⁹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 226.

⁹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 401.

⁹¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 879.

⁹²⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 137.

⁹³⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 268.

⁹⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 955.

⁹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 978.

⁹⁶⁾ Foerster u. Müller, Z. f. Elektrochem. 9, 171, 195.

geklärt zu sein. Die Einwirkung von Jod auf Alkalien, die elektrolytischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen und die elektrochemisch wichtigen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Jodions, also zwischen Jodid, Hypojodit, Jodat und Perjodat, werden von Foerster, Gyr⁹⁷⁾ und Müller⁹⁸⁾ eingehend erörtert, während W. Oechsli⁹⁹⁾ die elektrolytische Perchloratbildung näher verfolgt und zu dem Resultate kommt, daß man durch Elektrolyse neutraler Chloridlösungen bei niedriger Temperatur zu Perchloratausbeuten zwischen 95 und 100% gelangt, während alle Einflüsse, welche, wie Alkalität, höhere Temperatur, Platinierung der Anode usw., die Entladung der Hydroxylionen begünstigen, die Perchloratbildung beeinträchtigen. Auch von französischer Seite wird speziell der Elektrolyse der Chloride und der Halogensauerstoffsalze erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet, wie sich dies in den Arbeiten von A. Brochet¹⁰⁰⁾, D. Tommasi¹⁰¹⁾ und namentlich von A. Guye¹⁰²⁾ kund gibt.

Das Kapitel „elektromotorische Kraft von galvanischen Ketten“ bereichert Berthelot¹⁰³⁾ durch eine Reihe ausgedehnter Untersuchungen, die jedoch theoretisch nicht wesentlich Neues bieten; zu bedauern ist, daß ein so ausgezeichnete Forscher wie Berthelot abseits von der neuen Entwicklung der theoretischen Elektrochemie, gleichsam grollend, seine eigenen Wege geht und daher nicht so fördernd und fruchtbringend auf die Wissenschaft einzuwirken vermag, wie es seiner Begabung und seinem seltenen experimentellen Geschicke entspräche¹⁰⁴⁾. — Die noch immer nicht geklärten Erscheinungen, die man unter dem Namen Passivität der Metalle zusammenfaßt, wurden von C. Fredenhagen¹⁰⁵⁾ bei Eisen untersucht; er kam zu dem Schlusse, daß die Passivität nicht von der Bildung einer zweiten Modifikation oder einer Oxydhaut, sondern von der Bildung einer Gaschicht an der Oberfläche des Eisens herrührt; hingegen vertritt Ruer¹⁰⁶⁾ im An-

schlusse an eine Arbeit über die Auflösung von Platin mittels Wechselströmen die Ansicht, daß das passive Verhalten gewisser Anoden noch am ehesten von einer schützenden Oxydhülle herrühre; zu einer allseitig befriedigenden Erklärung ist man somit noch nicht gelangt; man vergleiche hierzu auch die zu diesem Gegenstande vielleicht in gewisser Beziehung stehende Abhandlung von W. W. Taylor und J. K. H. Inglis¹⁰⁷⁾: „Zur Theorie der Aluminiumanode“, ferner den Hinweis Mugdau¹⁰⁸⁾ über den Zusammenhang zwischen dem Rosten des Eisens und seiner Passivität. Auf ganz eigentümliche Erscheinungen in dem Verhalten unangreifbarer Anoden, in erster Reihe Platinanoden, bei der Elektrolyse von Salzsäure, lenken Luther und Bristlee¹⁰⁹⁾ die Aufmerksamkeit. Auch hier scheint es sich um eine Art von Passivierungsvorgängen zu handeln, welche bewirken, daß das Platin bei anodischer Polarisierung gleichsam (oder in der Tat?) in drei Modifikationen auftritt, deren Beschaffenheit von der Vorbehandlung der Anode abhängig ist. Jedenfalls haben wir es hier mit ganz eigenartigen und sehr beachtenswerten Verhältnissen zu tun, zu deren befriedigender theoretischer Deutung zunächst möglichst viel Beobachtungsmaterial sammeln ist. — Eine andere Erscheinung an Elektroden ist die sogenannte Zerstäubung, die von M. Sack¹¹⁰⁾ bei kathodischer, von F. Fischer¹¹¹⁾ bei anodischer Polarisierung beobachtet wurde. Erstere entsteht durch Bildung von Natriumlegierungen, sogenannten Natriden, die sich mit Wasser unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen, letztere wurde von Fischer bei steigender Spannung an Kupferanoden bemerkt und durch periodisches Entstehen und Verschwinden einer Deckschicht erklärt, wobei die Bildung von Kuproionen aus Kupfer und Kupriionen eine Rolle zu spielen scheint. Dieselbe Reaktion dürfte nach E. Wohlwill¹¹²⁾ mit die Ursache sein für das Zerfallen der Anode beim Raffinieren des Kupfers; auch reines Kupfer zeigt übrigens ein ganz ähnliches Verhalten.

Haben wir im Vorjahre von der Messung der elektrochemischen Kraft der Stickstoff-Wasserstoffkette berichten können, so liegt heuer von R. Schenk¹¹³⁾ ein Versuch vor, die Wasserstoff-Phosphorkette messend zu verfolgen. J. N. Brönsted¹¹⁴⁾ führt die exakte

⁹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 1, 215.

⁹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 584, 707.

⁹⁹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 807.

¹⁰⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 155.

¹⁰¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 166, 1005.

¹⁰²⁾ Arch. Sc. phys. nat. Genève (4), 15, 612; 16, 393; J. chem. Phys. 1, 121, 212.

¹⁰³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 413, 481, 1109, 1357, 1497, 1601; 137, 285, 421 Ann. Chim. Phys. (7); 30, 433.

¹⁰⁴⁾ Siehe H. Danneel, Elektromotorische Kraft der Neutralisation. Moniteur Scient. (4) 17, 305.

¹⁰⁵⁾ Z. physikal. Chem. 43, 1.

¹⁰⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 235; Z. physikal. Chem. 44, 81.

¹⁰⁷⁾ Phil. Mag. (6) 5, 301.

¹⁰⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 442.

¹⁰⁹⁾ Z. physikal. Chem. 45, 216.

¹¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 34, 386.

¹¹¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 507.

¹¹²⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 311.

¹¹³⁾ Berl. Berichte 36, 979.

¹¹⁴⁾ Z. anorg. Chem. 37, 158.

Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteter Elemente des Kalomeltypus durch, H. Kochan¹¹⁵⁾ bringt in Fortsetzung einer früheren Arbeit¹¹⁶⁾ einen interessanten Beitrag zur Kenntnis der anodischen Polarisation lichtempfindlicher Gold-elektroden, D. Mc. Intosh¹¹⁷⁾ mißt Potential-differenzen zwischen gesättigten Lösungen, Baur und Gläßner¹¹⁸⁾ berichten über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers, Ugo Grassi¹¹⁹⁾ bestätigt die Nernst-Salomonsche Theorie des Reststromes, die auch von F. G. Cottrell¹²⁰⁾, allerdings in anderer Weise, behandelt wird, E. Cohen und J. W. Commelin¹²¹⁾ bestätigen die Nernst-sche Formel an Ketten vom Danielltypus, R. A. Lehfeldt¹²²⁾ diskutiert, im Anschlusse an frühere Untersuchungen Cohens¹²³⁾, das Kadmiumelement vom Standpunkte der Thermodynamik, W. Palmaer¹²⁴⁾ sucht von neuem das absolute Potential der Kalomel-elektrode, auf welche ja von vielen Theoretikern alle übrigen Potentiale bezogen werden, zu bestimmen, und erhält für die 0,1-Normal-elektrode einen Wert von $-0,57$ Volt, eine Zahl, die auch mit anderen (nicht aber mit allen) Messungen gut übereinstimmt und so vorläufig als der wahrscheinlichste Wert dieser wichtigen Größe angesehen werden kann.

Wenn auch das Faradaysche Gesetz als eines der bestbestätigten Naturgesetze gelten darf, so ist doch bei der grundlegenden Bedeutung, welche ihm für sämtliche elektrochemische Messungen zukommt, jede neue Bestätigung freudig zu begrüßen: Th. W. Richards¹²⁵⁾, dessen Laboratorium ja gerade im Hinblick auf die Präzision der aus ihm hervorgegangenen Arbeiten einen allerersten Ruf genießt, hat im Vereine mit W. N. Stull die Unveränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers in dem Temperaturgebiete bis 250° auf das exakteste bewiesen, und auch Pellat und Leduc¹²⁶⁾ haben eine neue Bestimmung dieser Größe vorgenommen, mit vorzüglich übereinstimmenden Resultaten.

Auf ein sehr aktuelles Gebiet führt uns R. Ruß¹²⁷⁾ mit seiner Untersuchung über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen

bei elektrolytischer Oxydation und Reduktion, ein Gebiet, das, wenigstens im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Stromstärke und Polarisation, an ein Problem grenzt, das durch einen wertvollen Beitrag E. Brunners¹²⁸⁾ theoretisch und experimentell wesentlich gefördert wurde. Auf Veranlassung Nernsts zeigt letzterer, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen einfach auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen ist, und daß dieselben Gesetze, nach denen sich beispielsweise ein Oxyd in Säure auflöst, auch für elektrolytische Vorgänge, die sich ja gleichfalls an der Grenzfläche zweier Medien — Elektrolyt-Elektrode — abspielen, Gültigkeit haben. Einen abweichenden Standpunkt vertreten hingegen T. Ericson-Aurén und W. Palmaer¹²⁹⁾, welche bei der Auflösung von Metallen auch der Ausbildung von Lokalströmen eine Rolle zuschreiben.

Das von O. Urbasch¹³⁰⁾ entdeckte Rotationsphänomen bei Flüssigkeiten im magnetischen Felde während stattfindender Diffusion, das im Vorjahre Gegenstand einer Polemik zwischen Urbasch und Drude bildete, scheint nun durch den letzteren¹³¹⁾ eine Lösung gefunden zu haben, indem er die Rotationserscheinungen der Entstehung von Thermoströmen zuschreibt. Interessant ist eine Arbeit von Le Blanc und K. Schick¹³²⁾ über Elektrolyse mit Wechselströmen, beachtenswert die schöne Bestätigung der Dissoziationstheorie durch P. Vaillant¹³³⁾ und E. Müller¹³⁴⁾ auf Grund spektrometrischer Untersuchungen von Elektrolyten, dann die Beobachtung von W. von Bolton¹³⁵⁾ über „elektrodisches Leuchten“, ferner die Arbeiten von Arrhenius über Toxine und Antitoxine¹³⁶⁾ und über Agglutinine¹³⁷⁾, welche so recht das weite und ungeahnte Anwendungsgebiet der physikalischen Chemie auf scheinbar ganz fernem Wissenszweigen illustrieren.

Bei der großen Bedeutung des Bleiakкумуляtors ist die Chemie und Elektrochemie der Bleisalze von jeher ein beliebtes Arbeitsthema gewesen; von Elbs und Nübling¹³⁸⁾ werden Details zur Kenntnis der Plumbisalze mitgeteilt, Esch¹³⁹⁾ entwickelt eine neue, wohl nicht ganz einwandfreie Akkumulatoren-

¹¹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 33, 61, 79.

¹¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. 38, 1.

¹¹⁷⁾ The J. of Physikal. Chem. 7, 348.

¹¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 534.

¹¹⁹⁾ Z. physikal. Chem. 44, 460; Gaz. chim. ital. 33, 291.

¹²⁰⁾ Z. physikal. Chem. 42, 385.

¹²¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 481.

¹²²⁾ Z. physikal. Chem. 43, 745.

¹²³⁾ Z. physikal. Chem. 34, 620.

¹²⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 754.

¹²⁵⁾ Z. physikal. Chem. 42, 621.

¹²⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1649.

¹²⁷⁾ Z. physikal. Chem. 44, 641.

¹²⁸⁾ Dissertation Göttingen 1903.

¹²⁹⁾ Z. physikal. Chem. 45, 182.

¹³⁰⁾ Vgl. auch Z. f. Elektrochem. 9, 511.

¹³¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 511.

¹³²⁾ Z. physikal. Chem. 46, 213.

¹³³⁾ Ann. Chim. Physikal. (7), 28, 213.

¹³⁴⁾ Drudes Ann. 12, 767.

¹³⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 913.

¹³⁶⁾ Arrhenius und Madsen, Z. physikal. Chem. 44, 7.

¹³⁷⁾ Z. physikal. Chem. 46, 415.

¹³⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 776.

¹³⁹⁾ Chem.-Ztg. 27, 297.

theorie, während L. Jones¹⁴⁰⁾ den Thallium-Akkumulator zum Gegenstande einer thermodynamischen Studie macht.

Kommen wir durch die letztgenannten Arbeiten schon in das Gebiet unmittelbar naher Beziehungen zwischen Theorie und Technik, so tritt ihr gegenseitig förderndes Verhältnis noch weiterhin bei einer großen Reihe von Untersuchungen zutage, die die vielen Pfade zeigen, welche die elektrochemische Forschung und Praxis miteinander verbinden. Wenn A. Brochet und C. L. Barillet¹⁴¹⁾ über bipolare Elektroden berichten, und H. Danneel¹⁴²⁾ in sehr interessanter Anknüpfung an diese Veröffentlichung die Wirkungsweise von Zwischenelektroden und Metalldiaphragmen vom wissenschaftlichen Standpunkte aus betrachtet, wenn E. Müller¹⁴³⁾ die Bedingung für die elektrolytische Darstellung seltsamer Alkalien und, wieschon oben erwähnt, salpetrigsaurer Salze, A. Brochet¹⁴⁴⁾ in Gemeinschaft mit G. Ranson die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Schwefelalkalien, A. Isenburg¹⁴⁵⁾ die Bedingungen zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge, speziell von Bleiweiß, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden diskutieren, so ist hier der Nutzen theoretischer Erwägungen für die Zwecke der elektrochemischen Praxis zu ersichtlich, um noch eines weiteren Hinweises zu bedürfen, mag diese Wechselwirkung sich selbst oft auch nur darin offenbaren, daß theoretische Arbeiten technische Fehlversuche verhindern.

Aus dem Kapitel „Elektrochemie geschmolzener Salze“, das sich hauptsächlich Lorenz und seine Schüler reserviert haben, sind die Untersuchungen von Lorenz, Appelberg und Clark über die Elektrolyse geschmolzenen Ätznatrons¹⁴⁶⁾, geschmolzenen Bleichlorids¹⁴⁷⁾ und über die Gewinnung von Kalium aus geschmolzenem Kaliumhydroxyd¹⁴⁸⁾ zu nennen. An dieser Stelle sei auch der interessante Mitteilung Moissans¹⁴⁹⁾ gedacht, derzufolge Metallhydride, also Metall-Wasserstoffverbindungen, den elektrischen Strom nicht zu leiten vermögen, so daß dem Wasserstoff in diesen Verbindungen mehr der Charakter eines Metalloides als der eines Metalles zukommt; auch P. Ferchlands¹⁵⁰⁾ Bestim-

mungen des spezifischen elektrischen Widerstandes bei nichtmetallischen Leitern erster Klasse (zunächst bei Bleisuperoxyd) seien hier erwähnt.

Wie alljährlich, so nehmen auch im Berichtsjahre die Erörterungen katalytischer Erscheinungen einen breiten Raum in der theoretischen Literatur ein; die Einzelheiten hier wiederzugeben, muß sich Ref. bei dem immerhin losen Zusammenhange zwischen Katalyse und elektrochemischen Vorgängen und bei der Beschränkung des ihm zu Gebote stehenden Raumes leider versagen. Es seien nur die Namen genannt, an welchen die hauptsächlichsten Fortschritte in dieser Beziehung anknüpfen; es sind dies: Tanatar¹⁵¹⁾, Bredig und J. Weinmayr¹⁵²⁾, Bredig und J. H. Walton¹⁵³⁾, Loevenhardt und Kastle¹⁵⁴⁾, W. Roth¹⁵⁵⁾, Slatator¹⁵⁶⁾, Bodländer und Koppen¹⁵⁷⁾, L. J. Simon¹⁵⁸⁾, A. Titoff¹⁵⁹⁾, Bredig und Brown¹⁶⁰⁾, Bodenstein¹⁶¹⁾ und andere.

Des allgemeinen Interesse halber sei schließlich noch auf die allerdings vorerst noch weit entfernte Möglichkeit einer neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung hingewiesen, die auf der von Centnerczwer¹⁶²⁾ experimentell, von Van't Hoff¹⁶³⁾ theoretisch begründeten Erhöhung der kritischen Temperatur von Lösungsmitteln durch gelöste, nicht flüchtige Substanzen beruhen könnte. Zur Molekularbestimmung bei sehr hohen Temperaturen liegt

¹⁵¹⁾ Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff. Berl. Berichte **36**, 199.

¹⁵²⁾ Eine periodische Kontaktkatalyse. Z. physikal. Chem. **42**, 611.

¹⁵³⁾ Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Z. f. Elektrochem. **9**, 114.

¹⁵⁴⁾ Katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. An. Chem. J. **29**, 317.

¹⁵⁵⁾ Katalyse und Katatypie. Z. physikal. chem. Unterricht **16**, 151.

¹⁵⁶⁾ Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren und des Lichtes. Z. physikal. Chem. **45**, 513; Proc. Chem. Soc. **19**, 135.

¹⁵⁷⁾ Beitrag zur Theorie technischer Prozesse. Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin. Z. f. Elektrochem. **9**, 559. Gleichgewichte zwischen SO₂, SO₃ und O₂. Z. f. Elektrochem. **9**, 717.

¹⁵⁸⁾ Katalyse. Bll. Soc. chim. Paris **29**—**30**, 1.

¹⁵⁹⁾ Negative Katalyse in homogenen Systemen. Z. physikal. Chem. **45**, 641.

¹⁶⁰⁾ Katalytische Oxydationen organischer Substanzen mit konz. Schwefelsäure (Kjeldahl-analyse, Naphtalinoxidation). Z. physikal. Chem. **46**, 502.

¹⁶¹⁾ Heterogene katalytische Reaktionen (Knallgaskatalyse durch Platin). Z. physikal. Chem. **46**, 725.

¹⁶²⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 427.

¹⁶³⁾ Chemisch Weekblad **1**, 93.

¹⁴⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 523.

¹⁴¹⁾ Bll. Soc. chim. Paris **29**, 73; Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1062. Z. f. Elektrochem. **9**, 251.

¹⁴²⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 256.

¹⁴³⁾ Berl. Berichte **36**, 4262.

¹⁴⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1134.

¹⁴⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 275.

¹⁴⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 155, 333.

¹⁴⁷⁾ Z. anorg. Chem. **36**, 36.

¹⁴⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 269.

¹⁴⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 591.

¹⁵⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 670.

auch von Nernst¹⁶⁴) eine sehr elegante Methode vor.

Quantitativ nicht so zahlreiche, qualitativ aber bedeutende Arbeiten sind, wie schon eingangs erwähnt, aus jenem Abschnitte der theoretischen Elektrochemie zu verzeichnen, der vielleicht mit „Elektrochemie der Gase“ überschrieben werden kann. G. Moreau¹⁶⁵) und F. V. Bossche¹⁶⁶) berichten über elektrische Leitfähigkeit der Flammen, Ch. Terby¹⁶⁷) über die Elektrolyse der Gase, A. Uhrig¹⁶⁸) über das elektrische Leitvermögen der Gase und über die Kontinuität desselben für alle Aggregatzustände. Diese Arbeiten führen in das Gebiet der Elektronentheorie und das der radioaktiven Erscheinungen, auf dem im Berichtsjahre von allen Seiten ein überreiches Material zutage gefördert wurde, das uns einen neuen, weiten Blick in Erscheinungen eröffnet, die, von allgemein chemischen und elektrochemischen Vorgängen äußerlich zwar grundverschieden, doch uns über das Wesen und die Wirkungsweise chemischer Kräfte ungeahnten Aufschluß zu geben versprechen. Wie stets zu Beginn einer neuen Arbeitsrichtung, konnte die Forschung hier aus dem Vollen schöpfen, und so groß ist die Fülle der beobachteten Tatsachen, daß eine eingehende Referierung wohl aus dem Rahmen dieser Übersicht heraustreten würde. Um aber den Lesern dieser Zeitschrift ein wenigstens annäherndes Bild zu geben von der Fülle der Entdeckungen — denn man kann hier föglich von Entdeckungen sprechen — auf dem Gebiete „chemischer Strahlungen“, so sei, ungefähr chronologisch geordnet, im folgenden — ohne Anspruch auf Vollständigkeit — ein summarischer Überblick über die wichtigsten aus dem Vorjahre stammenden einschlägigen Untersuchungen gegeben:

Becquerel¹⁶⁹), Magnetische Ablenkbarkeit gewisser von Radium und Polonium ausgesandter Strahlen; P. Curie¹⁷⁰), Induzierte Radioaktivität und Emanation des Radiums; E. Rutherford¹⁷¹), Magnetische und elektrische Ablenkung der leicht absorbierbaren Radiumstrahlen; F. Giesel¹⁷²), Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium; P. Marekwald¹⁷³), Über

radioaktive Stoffe, P. Curie und J. Danne¹⁷⁴), Über das Verschwinden der durch Einwirkung von Radium auf feste Körper erregten Radioaktivität; Becquerel¹⁷⁵), Strahlung von Polonium und Radium; A. Debierne¹⁷⁶), Durch Aktiniumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität; P. Langevin¹⁷⁷), Ionisierung der Gase; F. Giesel¹⁷⁸), Über Polonium; R. Blondlot¹⁷⁹), Eine neue Art von Licht; A. Debierne¹⁸⁰), Erzeugung induzierter Radioaktivität durch Aktinium; P. Curie und A. Laborde¹⁸¹), Über die durch Radiumsalze freiwillig entwickelte Wärme; H. A. Wilson¹⁸²), Bestimmung der Ladung der durch Röntgenstrahlen in Licht hervorgebrachten Ionen; J. C. Mc. Lennan¹⁸³), Induzierte Radioaktivität, die am Fuße von Wasserfällen in Luft erregt wird; Rutherford und Soddy¹⁸⁴), Radioaktivität von Uranium; vergleichendes Studium der Radioaktivität von Radium und Thorium; Rutherford¹⁸⁵), Einige Bemerkungen über Radioaktivität; Becquerel¹⁸⁶), Über die Strahlung des Poloniums und über die von diesem hervorgerufene sekundäre Strahlung; C. T. R. Wilson¹⁸⁷), Radioaktivität des Schnees; Rutherford und Soddy¹⁸⁸), Kondensation radioaktiver Emanationen; Dieselben¹⁸⁹), Radioaktive Umwandlung; G. Platner¹⁹⁰), Natur der Elektronen; R. Blondlot¹⁹¹), Neue Quellen durchdringungsfähiger Strahlung und neue Wirkungen dieser Strahlung; N. Beketoff¹⁹²), Über die chemische Energie im Zusammenhang mit den von Radium hervorgerufenen Erscheinungen; R. J. Strutt¹⁹³), Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe; J. C. Mc. Lennan und E. F. Burton¹⁹⁴), Einige Versuche über die elektrische Leitfähigkeit von atmosphärischer Luft; P. Curie und J. Danne¹⁹⁵), Über die Emanation des Radiums und ihren Diffusionskoeffizienten in

¹⁶⁴) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1903, 75; Z. f. Elektrochem. 9, 622.

¹⁶⁵) Ann. Chim. 30, 5.

¹⁶⁶) Bll. Ac. Belg. 1903, 864.

¹⁶⁷) Bll. Ac. Belg. 1903, 687.

¹⁶⁸) Naturw. Rundschau 18, 601.

¹⁶⁹) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 199.

¹⁷⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 223.

¹⁷¹) Phil. Mag. (6) 5, 177.

¹⁷²) Berl. Berichte 36, 342.

¹⁷³) Ber. pharm. Ges. 13, 11.

¹⁷⁴) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 364.

¹⁷⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 431.

¹⁷⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 446.

¹⁷⁷) Ann. Chim. (7) 28, 289.

¹⁷⁸) Berl. Berichte 36, 728.

¹⁷⁹) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 735.

¹⁸⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 671.

¹⁸¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 673.

¹⁸²) Phil. Mag. (6) 5, 429.

¹⁸³) Phil. Mag. (6) 5, 419.

¹⁸⁴) Phil. Mag. (6) 5, 441, 445.

¹⁸⁵) Phil. Mag. (6) 5, 481.

¹⁸⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 977.

¹⁸⁷) Proc. of. Cambr. Phil. Soc. 12, II, 85.

¹⁸⁸) Phil. Mag. (6) 5, 561.

¹⁸⁹) Phil. Mag. (6) 5, 576.

¹⁹⁰) Elektrochem. Z. 10, 23.

¹⁹¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1127.

¹⁹²) J. russ. phys. Chem. 35, 189.

¹⁹³) Phil. Mag. (6) 5, 680.

¹⁹⁴) Phil. Mag. (6) 5, 699.

¹⁹⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1314.

Luft; Korn und Strauß¹⁹⁶), Strahlung des radioaktiven Bleies; F. Ré¹⁹⁷), Hypothese über die Natur radioaktiver Körper; F. Giesel¹⁹⁸), Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums; W. Crookes und J. Dewar¹⁹⁹), Wirkung tiefer Temperaturen auf die Emanation des Radiums; Ramsay und Soddy²⁰⁰), Versuche über Radioaktivität und Erzeugung von Helium aus Radium; J. C. Mc. Lennan und E. F. Burton²⁰¹), Radioaktivität von Metallen; C. Runge und J. Precht²⁰²), Über die Wärmeabgabe des Radiums; Frau Curie²⁰³), Radioaktive Substanzen; P. Marcwald²⁰⁴), Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Blende; K. A. Hofmann und F. Zerban²⁰⁵), Über radioaktives Thor; O. Dony-Hénault²⁰⁶), Radioaktivität des Wasserstoffsperoxyds; W. B. Hardy²⁰⁷), Einfluß von Elektronen auf kolloidale Lösungen; R. J. Strutt²⁰⁸), Verlust der negativen Elektrizität durch Radium; E. P. Adams²⁰⁹), Radioaktivität des Wassers; D. J. Mendelejeff²¹⁰), Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers; R. Blondlot²¹¹), Aussendung der n-Strahlen durch verschiedene Körper; H. Zahn²¹²), Versuche über n-Strahlen; R. Luther und W. A. Uschkoff²¹³), Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen; K. Regner²¹⁴), Widerstandsänderung von wässrigen Salzlösungen durch Bestrahlung; A. de Hemptinne²¹⁵), Einfluß der elektrischen Spitzenentladung auf die Verbindung und Zersetzung von Gasen; A. Charpentier²¹⁶), Aussendung von n-Strahlen durch den menschlichen Organismus;

F. Richarz und R. Schenck²¹⁷), Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons.

Von im Berichtsjahre erschienenen Büchern und Monographien theoretisch-chemischen und elektrochemischen Inhalts wären zu nennen: W. Vaubel, Lehrbuch der theoretischen Chemie; C. Arnold, Abriß der allgemeinen und physikalischen Chemie; P. Ferchland, Grundriß der reinen und angewandten Elektrochemie; G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen; R. Abegg²¹⁸), Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation; W. Herz, Chemische Verwandtschaftslehre²¹⁹), ferner „Über die Lösungen; Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz“; weiterhin Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, und zwar: Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektrizität²²⁰); A. Horstmann, Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge²²¹); C. M. Guldberg, Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte²²²); ferner G. Mie, Die neuen Forschungen über Ionen und Elektronen; H. Kayser, Elektronentheorie; schließlich die teilweise veränderten Neuauflagen der wohlbekannten Lehrbücher von Nernst, Ostwald, Van't Hoff, Lüpke und Rudolphi.

Wien, im März 1904.

Über die Ermittlung des Gehalts an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts.

Von E. J. CONSTAM und R. ROUGEOT.

(Eingeg. d. 6./4. 1904.)

Im vorigen Jahre war das thermochemische Laboratorium des eidg. Polytechnikums, welches die Qualitätskontrolle der gelieferten Steinkohlen und Briketts für die schweizerischen Bundesbahnen und den Kohlenverband schweizerischer Transportanstalten ausübt, von diesen beauftragt worden, den Gehalt an Bindemittel der gelieferten Briketts festzustellen.

Das zur Briketherstellung verwendete Bindemittel ist hauptsächlich halbweiches

¹⁹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1312.

¹⁹⁷) Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1393.

¹⁹⁸) Berl. Berichte **36**, 2368.

¹⁹⁹) Proc. royal Soc. London **72**, 69.

²⁰⁰) Proc. royal Soc. London **72**, 204. Auf diese hochwichtige Arbeit, die geradezu den experimentellen Nachweis der gegenseitigen Umwandlung zweier chemischer Elemente, des Radiums und Heliums, erbringt, sei ganz besonders hingewiesen.

²⁰¹) Phil. Mag. (6) **6**, 343.

²⁰²) Ber. K. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin. 1903, 783.

²⁰³) Ann. Chim. (7) **30**, 99, 145, 289.

²⁰⁴) Berl. Berichte **36**, 2662.

²⁰⁵) Berl. Berichte **36**, 3093.

²⁰⁶) Travaux de Lab. de l'Inst. Solvay. Physiologie **6**.

²⁰⁷) Proc. of Cambr. Phil. Soc. **12**, III, 201.

²⁰⁸) Phil. Mag. (6) **6**, 588.

²⁰⁹) Phil. Mag. (6) **6**, 563.

²¹⁰) Prometheus **15**, 97, 121, 129, 145.

²¹¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 962.

²¹²) Physik. Z. **4**, 868.

²¹³) Physik. Z. **4**, 866.

²¹⁴) Physik. Z. **4**, 862.

²¹⁵) Z. physikal. Chem. **46**, 13.

²¹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 1049. 1277.

²¹⁷) Ber. K. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1903, 1102.

²¹⁸) Ahrens'sche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. **8**, Heft 5—7.

²¹⁹) Ahrens'sche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. **8**, Heft 10.

²²⁰) Herausgegeben von A. J. Oettingen.

²²¹) Herausgegeben von J. H. Van't Hoff.

²²²) Herausgegeben von R. Abegg.