

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 39.

29. September 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 13. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28.

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 1904 (Schluß) 1553.
O. Brunck: Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle 1560.
M. Dennstedt u. F. Haßler: Über die Schwefelbestimmung im Pyrit 1562.
Leo Ubbelohde: Automatische abgekürzte Quecksilberluftpumpe 1565.

Referate:

Zuckerindustrie 1565; — Natürliche Farbstoffe 1567.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Bericht des deutschen Braunkohlenindustrie-Vereins 1572; — Bekanntmachung betreffend Änderungen der Eisenbahnverkehrsordnung; — Deutsche Zündhölzer in Bulgarien; — Mexiko: Beseitigung der zollfreien Zone; — Erz-, Roheisen- und Stahlerzeugung der Vereinigten Staaten 1573; — Holland: Die erste technische Hochschule; — Türkei: Reglement für die chemischen Untersuchungen in den Zollämtern; — Empfehlenswerte Maßnahmen bei Bränden; — Versuche über den Schutz von Eisenkonstruktionen gegen Rost 1575; — Kohlenstoffgehalt von gewöhnlichem Tiegelstahl; — Japan: Gesetz zum Schutze von Gebrauchsmustern; — Institut für chemische Technologie in Charlottenburg; — Das Technikum Mittweida 1574; — Handelsnotizen 1575; — Aus anderen Vereinen: 48. Versammlung deutscher Philologen und Schulmänner zu Hamburg; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1576; — Patentlisten 1577.

Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung in Bremen: Abteilung für Mineralölchemie und verwandte Gebiete 1579. Dr. Graefe-Webau: Anwendung der Jodzähl auf Mineralöle 1580.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1904.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Schluß von S. 1512.)

Die Erscheinungen der Veränderlichkeit der Lösungstension an einem und demselben Metalle, die man unter der Bezeichnung der Passivität zusammenfaßt, bilden nach wie vor den Gegenstand sehr eifrigen Studiums seitens zahlreicher Forscher, zumal dieser Wechsel in der Edelheit der Elemente, der eine viel allgemeinere Eigenschaft zu sein scheint, als ursprünglich angenommen wurde, eine einheitliche theoretische Deutung noch nicht gefunden hat und vorerst mehrfachen Hypothesen freien Spielraum läßt. Da sich das Verhalten der Elemente in schärfster und zahlenmäßig bisher zugänglichster Weise in der Größe der Lösungstension widerspiegelt, so bietet die elektromotorische Kraft das bequemste und sicherste Mittel zur Entdeckung und Untersuchung von Passivitätszuständen. Daß aber auch andere, vor allem optische Konstanten durch die Passivierung eine Änderung erleiden, glaubt A. L. Ber-noulli¹¹⁴⁾ nachgewiesen zu haben, indem seine optischen Versuche, Bestimmung des Haupteinfallswinkels polarisierten Lichts, auf die Ausbildung einer festen Deckschicht

hinweisen; dies allerdings im Gegensatz zu W. J. Müller und J. Königsberger¹¹⁵⁾, die auf optischem Wege keine meßbare Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit wahrnehmen konnten, die Oxydhaut hätte denn dünner als $\frac{1}{10}$ Wellenlänge sein müssen. Auf Grund dieses negativen Befundes erklärt W. J. Müller¹¹⁶⁾ das Zustandekommen der Passivität auf elektronentheoretischem Wege und verwirft die Hypothese der Ausbildung einer oxydischen Oberflächenschicht: die Passivitätserscheinung hänge mit der Wertigkeitsänderung zusammen. Über den Standpunkt verschiedener Forscher zu dieser und anderen Hypothesen hinsichtlich dieses wichtigen Problems vergleiche man weiterhin die sich an den Vortrag Müllers¹¹⁷⁾ anschließende interessante Diskussion auf der XI. Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft zu Bonn.

Daß Passivität außer bei Fe und Cr auch bei Ni, Vd, Mo, Wo, Ru vorkommt, zeigen W. Muthmann und Fr. Fraunberger¹¹⁸⁾ in einer ausführlichen Arbeit; sie führen die Erscheinung auf eine Sauerstoffauflösung im Metall zurück; das Potential an passivem Metall sei gewissermaßen das Potential einer Metall-Sauerstofflegie-

¹¹⁴⁾ Physikal. Z. 5, 632.

¹¹⁵⁾ Physikal. Z. 5, 413.

¹¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. 48, 577.

¹¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 518.

¹¹⁸⁾ Sitzungsber. bayr. Akad. d. Wiss. 1904, 201

rung; die Annahme einer schützenden Oxydhaut sei nicht notwendig. Die Passivität an Nickel wird von Le Blanc und M. G. Levi¹¹⁹⁾ ausführlich erörtert; die Passivierung scheine eine Frage der Ionisationsgeschwindigkeit zu sein; darauf beruhe die Wirksamkeit sog. passivierender Lösungen und die die Passivierung aufhebende Kraft gewisser Zusätze. — Eine kritische Übersicht aller dieser verschiedenen Ansichten hat O. Sackur¹²⁰⁾ gegeben.

Auf oberflächliche Veränderung der Elektrode, beziehungsweise auf Ausbildung einer in ihrer Dicke wohl wechselnden Gasschicht dürfte auch die Erscheinung zurückzuführen sein, die einerseits die sogenannte Überspannung, andererseits die Besonderheiten von Reduktionspotentialen verursacht. In ersterer Hinsicht gibt der von Foerster und Piguet¹²¹⁾ in Anschluß an frühere Beobachtungen nun neuerdings untersuchte Anstieg des Potentials bei anodischer Sauerstoffentwicklung manchen wertvollen Fingerzeig. In der Tat steht mit der Hypothese der Ausbildung einer Gashülle an der Oberfläche der Anode keine der zahlreichen Beobachtungen im Widerspruch; auch der Einfluß von Stromdichte, Temperatur usw. ordnet sich dieser Annahme ganz wohl ein.

Über Reduktionspotentiale hat F. Haber¹²²⁾ im Verein mit R. Russ eine experimentell und theoretisch gleich gründliche Studie veröffentlicht, die deren Verhalten in bezug auf Stromstärke und Konzentration des Depolarisators in eine Formel zusammenzufassen sucht; zur quantitativen Übereinstimmung zwischen theoretischer Überlegung und experimentellem Befund ward die Einführung eines variablen Faktors in die ursprüngliche Formel erforderlich, dessen physikalische Bedeutung wohl nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, der sich aber sehr wahrscheinlicherweise auf die Beschaffenheit und den Zustand, beziehungsweise die Zustandsänderungen der Elektrode bezieht. Sehr bedeutsam spielt in diese für die theoretische Elektrochemie offenbar ganz hervorragende Angelegenheit auch die Nernstsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System hinein¹²³⁾, über die wir schon im Vorjahre anläßlich der Brunnerschen Arbeit¹²⁴⁾ berichtet haben. Denn das System Elektrode—Elektrolyt ist ein zweiphasiges System, bei

dem also die Superposition des allfälligen Diffusionsphänomens über dem eigentlichen Reaktionsphänomen gleichfalls Beachtung finden muß.

Die Bedeutung des Kathodenmaterials in dem speziellen Falle der Reduktion von Nitrobenzol erörtern W. Löb und R. W. Moore¹²⁵⁾, die in Übereinstimmung mit Haber, aber auf anderem Erklärungswege, zu dem auch für technische Verhältnisse belangreichen Resultate kommen, daß — unabhängig von dem Elektrodenmetall und dem Zusatz zum Elektrolyten — bei gleichem Kathodenpotential stets die gleichen Produkte in ähnlicher Ausbeute entstehen. Daß die Überspannung auch durch die Natur des Elektrolyten bedingt ist, zeigt E. Müller, der den überraschenden Einfluß eines Zusatzes indifferenten Ionen, insbesondere Fluorionen, auf die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze¹²⁶⁾ und auf die Darstellung von Persulfat¹²⁷⁾ der Erschwerung der anodischen Sauerstoffentwicklung, also der Möglichkeit einer beträchtlichen Erhöhung des Anodenpotentials zuschreibt. Auch die Arbeit G. Petrenkos¹²⁸⁾ über die Darstellung von Überschwefelsäure läßt die Rolle von Elektrode und von Elektrolyt deutlich erkennen, desgleichen die übrigens nicht sehr wesentlichen Bemerkungen von A. Brochet¹²⁹⁾ über die Elektrolyse von Chlorsäure bei Gegenwart von Kupferanoden, ferner die Untersuchung Foersters und Piguets¹³⁰⁾ über die Elektrolyse von Kaliumacetat, welche unter anderem die Frage nach dem Zusammenhange der Potentialhöhe, beziehungsweise des Elektrodenmaterials mit den verschiedenen anodisch möglichen Oxydationsvorgängen¹³¹⁾ — mit oder ohne Äthanbildung — betrifft, und auch hier wieder Anhaltspunkte für die Ausbildung von Übergangswiderständen erbringt.

In das Kapitel der eigentümlichen Veränderungen der Elektrode unter dem Einfluß elektrodischer Vorgänge gehört auch die schon im Vorjahre genannte Arbeit Luthers und Brislees¹³²⁾: „Über das Verhalten unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure“, zu der E.

¹²⁵⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 418.

¹²⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 49, 753.

¹²⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 776.

¹²⁸⁾ J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1081.

¹²⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 200.

¹³⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 729, 924.

¹³¹⁾ Hinsichtlich der speziellen Anodenreaktion vgl. den die Foerstersche Publikation in einem Punkte berichtenden Einwand von H. Hofer und M. Moest, Z. f. Elektrochem. **10**, 833.

¹³²⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 216 (1903).

¹¹⁹⁾ Boltzmann-Festschrift 1904, 183.

¹²⁰⁾ Chem.-Ztg. **28**, 454.

¹²¹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 714.

¹²²⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 257.

¹²³⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 52.

¹²⁴⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 56.

Bose¹³³⁾ auf Grund eigener früherer Beobachtungen Stellung nimmt. — Neues Licht auf das Wesen der Überspannung, wie sich dieselbe bei der elektrolytischen Abscheidung von Gasen dokumentiert, wirft eine Untersuchung Th. Wulfs¹³⁴⁾; im Einklange mit der von Nernst schon vor Jahren geäußerten Anschauung, daß die Überspannung eine Folge der Löslichkeit des Gases im Elektrodenmetall ist, wurde der „Knickpunkt“ der Stromspannungskurve, das ist jener Punkt, bei welchem sich die entladenen Gasionen im Metall und Elektrolyt in erheblichem Maße zu lösen vermögen, vom Gasdruck so gut wie unabhängig gefunden, da die Auflösung keine erhebliche Volumenveränderung bedingt, der „Bläschenpunkt“ aber, bei dem das Gas aus der Lösung herauszukochen beginnt, rückt um so mehr vom „Knick- oder Zersetzungspunkt“ ab, je löslicher das Gas ist (bei Chlor also in höherem Maße als bei Wasserstoff), je größer also auch der lastende Gasdruck ist.

L. Sauer¹³⁵⁾ sucht in exakter Weise den Grad der Reproduzierbarkeit von Bezugselektroden zu bestimmen, eine verdienstliche Bemühung, die naheliegender Weise von erheblichem Interesse ist. Auch die Notizen N. T. M. Wilsnors¹³⁶⁾ und H. Danneels¹³⁷⁾, apparatliche Verbesserungen an Normalelementen und Normalelektroden betreffend, sind dankbar zu begrüßen. Wertvoll ist ferner die ausführliche Studie G. A. Huletts¹³⁸⁾ über das für Normalelemente und Normalelektroden so wichtige Merkuro-sulfat und die Abhandlung W. Jägers¹³⁹⁾ über die Polarisation von galvanischen Elementen mit festem Bodenkörper, wie dies ja der Zusammensetzung des Clark'schen und Weston'schen Normalelementes entspricht.

Die Nernst-Planck'sche Theorie der Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen hat insofern einen Ausbau erfahren, als K. R. Johnson¹⁴⁰⁾ die Planck'schen Formeln für den Fall der Verschiedenwertigkeit aller in Betracht kommenden Ionen erweiterte, und G. Galeotti¹⁴¹⁾ die Planck'schen Gleichungen bei der Untersuchung der elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei Berührung mit verschiedenen

Elektrolyten zustande kommen, bestätigt fand. Experimentell und theoretisch wird die Nernst'sche Formel von W. Kettembeil¹⁴²⁾ hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf das chemische und elektrochemische Verhalten von Amalgamen geprüft. Auch die der letzteren Arbeit theoretisch nahestehende Untersuchung von A. Siemens¹⁴³⁾ über die elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen fußt voll und ganz auf der breiten Grundlage der von Nernst in die Chemie eingeführten Anschauungen. — Über eine Beziehung, welche zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme von Metallen bestehen soll, berichten A. Korn und E. Strauß¹⁴⁴⁾.

Die Theorie der Oxydationspotentiale bildet den Gegenstand einer Reihe interessanter Arbeiten. Das elektrochemische Verhalten des Ozons, ein Problem, das in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten angegangen wurde, ist neuerdings von St. Jahn¹⁴⁵⁾ aus dem Gleichgewichte zwischen Ozon, Chlor und Salzsäure zu bestimmen versucht worden; das Potential ist, wie theoretisch vorauszusehen, unabhängig von der H⁺-Konzentration. Die unterchlorige Säure, deren Stärke J. Sand¹⁴⁶⁾ auf originelle Weise ermittelt hat, wurde von Nernst und Sand¹⁴⁷⁾ auch hinsichtlich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit untersucht und überall dort, aber auch nur dort, guter Anschluß an die Theorie gefunden, wo HClO in nicht zu geringer Konzentration vorhanden war, ein auch für die Theorie anderer Oxydationspotentiale wichtiges Resultat. In Fortsetzung dieser Arbeit untersuchte Sand¹⁴⁸⁾ die beiden inversen Bildungsgeschwindigkeiten von Chlor aus HClO₃ und HCl und von HClO₃ aus Cl₂ und HCl, und konnte auf diese Weise zu der analytisch selbstverständlich nicht zugänglichen Gleichgewichtskonstanten zwischen Chlorat, Salzsäure und Chlor gelangen.

Über die anodischen Verhältnisse bei der Elektrolyse von Bromalkalien, über den Mechanismus dieser Elektrolyse und die elektrodischen Vorgänge hierbei, sowie über die Einwirkung von Brom auf Alkali liegt eine ausführliche Untersuchung von H. Kretzschmer¹⁴⁹⁾ vor, die sich an die aus dem Foerster'schen Laboratorium hervorgegangenen Chloridarbeiten anschließt.

¹³³⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 227.

¹³⁴⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 87.

¹³⁵⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 146.

¹³⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 685.

¹³⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 685.

¹³⁸⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 483.

¹³⁹⁾ Ann. d. Phys. [4] **14**, 726.

¹⁴⁰⁾ Ann. d. Phys. [4] **14**, 995.

¹⁴¹⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 542.

¹⁴²⁾ Z. anorg. Chem. **38**, 213.

¹⁴³⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 249.

¹⁴⁴⁾ Boltzmann - Festschrift 1904, 277.

¹⁴⁵⁾ Z. anorg. Chem. **42**, 203.

¹⁴⁶⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 610.

¹⁴⁷⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 601.

¹⁴⁸⁾ Z. physikal. Chem. **50**, 465.

¹⁴⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 789.

Über letzteren Gegenstand wird, allerdings in mehr technisch als theoretisch interessanter Weise, von P. H. A. Guye und A. Tard y¹⁵⁰⁾ berichtet.

Die Vorgänge der elektrolytischen Oxydation von Thiosulfat zu Tetrasulfat, also von $2\text{S}_2\text{O}_3' \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6''$ werden von C. J. Thatcher¹⁵¹⁾ mit dem Resultate untersucht, daß es sich hier kaum um eine direkte Vereinigung zweier entladener Thiosulfationen handelt; der Gedankengang, der den Verfasser dahin führt, kann hier nicht wieder gegeben werden. Über einen angrenzenden Gegenstand, die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und die Bildung von Dithionat berichtet A. Friessner¹⁵²⁾; Versuche zur elektrochemischen Darstellung hydroschwefligsaurer Salze wurden von K. Elbs und K. Becker¹⁵³⁾ angestellt, allerdings mit dem dem D. R. P. Nr. 125 207 und auch neueren Publikationen A. R. Franks¹⁵⁴⁾ widersprechenden Resultate, daß hier die elektrochemische Gewinnungsweise der rein chemischen nur in Ausnahmefällen überlegen ist. — E. Jordis' und H. Vierlings¹⁵⁵⁾ Studie über die Oxydation von Ferrosalzlösungen sei gleichfalls an dieser Stelle erwähnt.

In einer kurzen, aber wichtigen Untersuchung über das anodische Verhalten von Sn, Sb und Bi zeigen K. Elbs und H. Thümmel¹⁵⁶⁾, daß sich die genannten Metalle in NaCl- und HCl-Lösungen elektrolytisch fast ausschließlich nur in ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe lösen, und daß Sb und Bi in Sulfatlösungen bei anodischer Schaltung dem Strom keinen dauernden Durchgang gewähren, so daß sich hier bei passender Kombination „Stromventile“ herstellen lassen, die nur einrichtigen Strömen Durchgang gestatten, eine Ventilwirkung, die ja für Aluminium bekannt ist, und für dieses Metall¹⁵⁷⁾, sowie für Kupfer von Fr. Fischer¹⁵⁸⁾ neuerdings sehr ausführlich und mit schönen Einzelresultaten behandelt wird. Dieses eigentümliche Verhalten der genannten Anoden beruht bekanntlich auf der Ausbildung eines Übergangswiderstandes, dessen Zustandekommen, beziehungsweise dessen Zerstörung in der Fischer'schen Arbeit eingehend erörtert wird. Speziell

für die Eigenschaften der Cu-Anode ist die doppelte Wertigkeit des Kupfers, das Gleichgewicht zwischen beiden Oxydationsstufen und dessen Temperaturkoeffizient von wesentlicher Bedeutung. Daß kathodischerseits die gleichen Faktoren auch bei der Elektrolyse von CuSO_4 -Lösungen maßgebend sind, ist aus einer Arbeit von F. Foerster und G. Coffetti¹⁵⁹⁾ zu ersehen; minder wichtig sind einige Bemerkungen D. Tommasis¹⁶⁰⁾ zu demselben Gegenstand.

Das Kapitel der präparativen Elektrochemie, der organischen sowohl als der anorganischen, in das sich ja auch einzelne der oben genannten Arbeiten einfügen, wurde im Berichtsjahre durch eine Anzahl interessanter Untersuchungen bereichert. Nach E. Müller und R. Loebe¹⁶¹⁾ läßt sich Bromoform aus einer KBr- und Acetonhaltigen Lösung auch ohne Diaphragma bei Zusatz von K_2CrO_4 und unter Einleiten von CO_2 in einer Ausbeute von 60–80 % in befriedigender Weise darstellen; nach J. E. Teeple¹⁶²⁾ würde eine auch ökonomisch sehr günstige Methode zur Gewinnung von Chloroform in der Elektrolyse einer CaCl_2 -Lösung bei Gegenwart von Aceton bestehen, wenn es gelänge, die kathodischen Niederschläge zu beseitigen; auch Ersatz von CaCl_2 durch NaCl liefert annehmbare Resultate. Nach A. Fontana und F. M. Perkin¹⁶³⁾ geht die elektrolytische Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mit und ohne Diaphragma in einer Lösung von Aceton und Schwefelsäure gut von statten, besonders bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, als welche sich Chrom-, Mangan- und Cerverbindungen eignen. J. Tafel und G. Friedrichs¹⁶⁴⁾ berichten über elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung, L. Vanzetti¹⁶⁵⁾ über die Elektrolyse von Glutarsäure, L. Gilchrist¹⁶⁶⁾ über die zu Anilinschwarz führende Elektrolyse saurer Anilinlösungen, K. Elbs¹⁶⁷⁾ über einen Fall einer stereochemischen Hinderung bei elektrochemischer Reduktion von ana-Nitro-p-toluchinolin und ana-Nitro-m-xylochinolin.

Hübsch ist der unter allerdings noch nicht ganz durchsichtigen Bedingungen geglückte

¹⁵⁰⁾ J. Chim. phys. **2**, 79.

¹⁵¹⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 691.

¹⁵²⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 265.

¹⁵³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 361.

¹⁵⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 450.

¹⁵⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 679.

¹⁵⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 364.

¹⁵⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 869.

¹⁵⁸⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 177.

¹⁵⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 736.

¹⁶⁰⁾ Elektrochem. Z. **11**, 56.

¹⁶¹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 409.

¹⁶²⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 536.

¹⁶³⁾ Elektrochem. Z. **11**, 99.

¹⁶⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 3187.

¹⁶⁵⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 112.

¹⁶⁶⁾ The Journ. of Phys. Chem. **8**, 539.

¹⁶⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 579.

Versuch A. C o e h n s und St. J a h n s ¹⁶⁸), beim Einleiten von CO_2 in Wasser bei Gegenwart von NaHCO_3 und K_2SO_4 CO_2 , namentlich an amalgamierten Zinkkathoden, zu Ameisensäure zu reduzieren; bemerkenswert auch — speziell im Hinblick auf das allgemeine Interesse, das sich an die radioaktiven Stoffe knüpft — die elektrolytische Abscheidung von Radium als Amalgam, am besten aus methylalkoholischer Lösung von Ra-Ba- Br_2 , wie dies C o e h n ¹⁶⁹) durchführte. W. T r a u b e und A. B i l t z ¹⁷⁰) zeigen, daß die stufenweise Oxydation von NH_3 zu Nitrit und Nitrat bei Gegenwart von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gut vonstatten geht. H. v. H a y e k ¹⁷¹) beschäftigt sich eingehend mit der Elektrolyse von Kaliumdoppeleyaniden und sucht insbesondere die Bedingungen für glatte anodische Oxydation von K_4FeCy_6 zu K_3FeCy_6 zu ermitteln. A. G u t b i e r und F. R e s e n s c h e k ¹⁷²) versuchen — im Grunde genommen mit negativem Erfolge — die Abscheidung von Tellur, A. S k r a b a l ¹⁷³) berichtet über Darstellung, Eigenschaften und Modifikationen von Elektrolyteisen, A. B ü l t e m a n n ¹⁷⁴) über die elektrolytische Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze. Wenn auch nicht ganz streng in unseren Bericht gehörig, so mögen doch die physikalisch-chemischen Studien an Zinn ¹⁷⁵) und explosivem Antimon ¹⁷⁶), die wir E. C o h e n und seinen Mitarbeitern verdanken, hier Erwähnung finden.

Die von R. A m b e r g ¹⁷⁷) aufgeworfene Frage nach den theoretischen Ursachen der günstigen Metallabscheidung bei bewegten Elektrolyten wird von H. S a n d ¹⁷⁸) und auch von R. A m b e r g ¹⁷⁹) selbst auf Grund der N e r n s t - B r u n n e r s c h e n Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System zu beantworten oder wenigstens zu klären gesucht. — Über günstige Erfolge bei der Elektroanalyse unter Rotation der Kathode berichtet H. E. M e d - w a y ¹⁸⁰).

Über die Elektrolyse mit Wechselstrom liegt eine beträchtliche Reihe von Arbeiten vor, insbesondere von A. B r o c h e t und

J. P e t i t ¹⁸¹) über die Auflösung von Platin und anderen Metallen durch Wechselstrom, namentlich in Lösungen von Cyanalkalien und Cyan-Erdalkalien, sowie über die Rolle, welche die Wechselzahl hierbei spielt. In ihren experimentellen Resultaten mit anderen Forschern im großen und ganzen übereinstimmend, geben B r o c h e t und P e t i t ihren Ergebnissen eine speziell von der R u e r s c h e n Anschauung ¹⁸²) abweichende Deutung, deren Unhaltbarkeit erst jüngst ¹⁸³) von R u e r nachgewiesen wurde. Während B r o c h e t und P e t i t bei ihrer Erklärung von dem, wie es scheint, viel zu komplizierten Phänomen der Auflösung von Platin in Cyankalium ausgehen, die hier auch durch Gleichstrom allein erfolgt, schaltet R u e r diesen Fall aus und findet, daß die Auflösung von Platin in z. B. H_2SO_4 stets auf Asymmetrie der Stromschwankungen zurückzuführen ist, möge diese nun von einer durch Gegenwart eines Oxydationsmittels (Luftsauerstoff, anodische Superposition von Gleichstrom) bewirkten Schwächung der kathodischen Komponente des Wechselstroms oder von intermittierendem Gleichstrom bei Gegenwart eines die kathodische Komponente des Wechselstroms ersetzenden Reduktionsmittels herrühren. — Der Einfluß des Elektrodenmetalls auch bei Reduktion mit Wechselstrom wird, namentlich für Eisenalaun, von F. P e a r c e und Ch. C o u - c h e t ¹⁸⁴) nachgewiesen, während R. G. V a n N a m e und L. G r ä f e n b e r g ¹⁸⁵) vergebens nach einem dauernd haltbaren Elektrodenmaterial suchen, an welchem Knallgas mittels Wechselstroms ohne allzu große Übergangswiderstände hergestellt werden könnte. Zurückgreifend auf eigene ältere Arbeiten nimmt auch B e r t h e l o t ¹⁸⁶) zur Frage des Zustandekommens von mit Wechselstrom bewirkten Reduktionen und auch zur Frage der Auflösung von Platin

- ¹⁶⁸) Berl. Berichte **37**, 2836.
¹⁶⁹) Berl. Berichte **37**, 811.
¹⁷⁰) Berl. Berichte **37**, 3130.
¹⁷¹) Z. anorg. Chem. **39**, 240.
¹⁷²) Z. anorg. Chem. **40**, 264.
¹⁷³) Z. f. Elektrochem. **10**, 749.
¹⁷⁴) Z. f. Elektrochem. **10**, 141.
¹⁷⁵) Chemisch Weekblad **4**, 437; Z. physikal. Chem. **48**, 243; **50**, 225.
¹⁷⁶) Z. physikal. Chem. **47**, 1; **50**, 291.
¹⁷⁷) Z. f. Elektrochem. **10**, 385.
¹⁷⁸) Z. f. Elektrochem. **10**, 452.
¹⁷⁹) Z. f. Elektrochem. **10**, 853.
¹⁸⁰) Am. J. Science Silliman [4] **18**, 56.

¹⁸¹) Anwendung des Wechselstromes bei Elektrolyse, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 359. Einfluß komplexer Ionen bei der Elektrolyse mit Wechselstrom, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 419; Bil. Soc. Chim. Paris [3] **31**, 559. Elektrolytische Auflösungen von Platin; Herstellung von Platincyamüren; über die Elektrolyse der Cyanide, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1095; Bil. Soc. chim. Paris [3] **31**, 738, 742, 744. Einfluß der Wechselzahl auf Elektrolyse mit Wechselströmen, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1421. Einfluß der Stromdichte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom, Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 193. Elektrolyse mit Wechselstrom, Z. f. Elektrochem. **10**, 909.

¹⁸²) Z. f. physikal. Chem. **44**, 103 (1903).

¹⁸³) Z. f. Elektrochem. **11**, 10, (1905).

¹⁸⁴) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 361.

¹⁸⁵) Z. f. Elektrochem. **10**, 303.

¹⁸⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1130.

in KCy das Wort. — Als ein das engere Fachinteresse wohl überschreitender Erfolg theoretischer elektrochemischer Betrachtungsweise kann die Arbeit von Nernst und J. O. W. Barratt¹⁸⁷⁾ bezeichnet werden, die auf Grund theoretischer Überlegungen die Beziehungen zwischen Stromstärke und Frequenz des Wechselstroms und der elektrischen Nervenreizung in einer durch die Erfahrung sehr gut bestätigten Formel darstellen konnten.

Auf dem Gebiete schmelzflüssiger Elektrolyte ist das abgelaufene Jahr nicht sehr ergiebig gewesen. Die große und schöne Arbeit von F. Haber und St. Tolloczko¹⁸⁸⁾ über Reduktion der gebundenen festen Kohlensäure und über die elektrochemischen Veränderungen an festen Stoffen, deren Details bei der Fülle von Beobachtungen, die sie enthält, hier nicht wiedergegeben werden können, gehört ja, wie der Titel sagt, eben noch nicht zu der Gruppe der elektrolytischen Untersuchungen von Schmelzen. Hiervon also abgesehen, wären zu nennen: Der von Haber und Bruner¹⁸⁹⁾ erbrachte wichtige Nachweis, daß das Jaquesche Kohlenelement Fe/Natronschmelze C im Wesen eine Knallgaskette darstellt, deren Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft und deren Wasserstoff aus der Einwirkung der Kohle auf die Schmelze herrührt, und daß dieses Element bei seiner Betätigung das in ihm enthaltene Natron zu Soda umwandelt, ein die technische Wertlosigkeit des Elementes entscheidender Umstand; die Notiz von R. Lorenz und G. Fausti¹⁹⁰⁾ über die Bestimmung der Überführungszahlen in NaCl + KCl + PbCl₂- und PbCl₂.KCl-Schmelzen, aus der das Resultat erhellt, daß sich in diesem Gemische das Blei im Anion befindet, und daß die Überführungszahl des K in der Schmelze gleicher Mole von KCl und PbCl₂, bei 800°, sich zu etwa 0,3 ergibt, ohne daß aber ein klarer Einblick in die Konstitution der Schmelze bis nun möglich gewesen wäre; der Versuch E. Berls¹⁹¹⁾, geschmolzene organische Salze, Acetate und Propionate, zu elektrolysieren; die durch Le Blanc und C. F. Carrier¹⁹²⁾ erfolgte Überprüfung des dem Castner'schen Patente ähnlichen, aber wenig tauglichen Verfahrens zur Darstellung metallischen Natriums durch Elektrolyse einer geschmolzenen Na₂CO₃-NaOH-Mischung; der

Vortrag Rathenau¹⁹³⁾ über seine Methode der Calciumgewinnung; schließlich die Mitteilung Moissans¹⁹⁴⁾ über die Möglichkeit der CaC₂-Herstellung durch Vereinigung von elektrolytisch gewonnenem Ca mit Kohlenstoff bei Dunkelrotglut. Anhangsweise mögen die kryoskopischen Bestimmungen von Guichant und Chretien¹⁹⁵⁾ in geschmolzenem Schwefelantimon als Lösungsmittel und E. Brunners¹⁹⁶⁾ Untersuchung des Gleichgewichtes geschmolzener reziproker Salzpaare genannt sein.

An das Gebiet elektrochemischer Technik, in das ja gerade von letztgenannten Arbeiten so viele hinübergreifen, grenzen unter anderem auch die das bekannte Gurtwitsch'sche¹⁹⁷⁾ Verfahren nachkontrollierenden Untersuchungen von W. Kettembeil und C. F. Carrier¹⁹⁸⁾, die polemische Diskussion zwischen G. Adolph¹⁹⁹⁾ und O. Steiner²⁰⁰⁾, das Glockenverfahren betreffend, und die von F. Haber auf Grund theoretischer Betrachtungen vorgeschlagene und von ihm und H. Schwenke²⁰¹⁾ ausgearbeitete Methode, die Angreifbarkeit von Gas auf elektrochemischem Wege durch Ermittlung der Zunahme der Leitfähigkeit von in dem betreffenden Gefäß gekochtem, CO₂-freiem Wasser zu bestimmen. Den Anteil ausführlicher darzulegen, den auch im abgelaufenen Jahre die technische Chemie an der theoretischen genommen hat, würde den Rahmen dieser Übersicht überschreiten; auch ist dieser Anteil häufiger ein allgemein physikalisch-chemischer, als ein speziell theoretisch-elektrochemischer. Nur auf die an Umfang und Bedeutung stetig zunehmende, formal ergochemische Behandlungsweise technischer Prozesse sei hier hingewiesen, da ihr ja sehr häufig, wie dies beispielsweise letzthin auch durch v. Jüptner²⁰²⁾ geschehen ist, die elektromotorische Bestimmung der freien Energie eines der der thermodynamischen Berechnung zunächst zugänglichen Ausgangsprozesse zugrunde liegt. Und in diesem Zusammenhange sollen auch die wichtigen Überlegungen van't Hoff's²⁰³⁾ über die Beziehung zwischen der Änderung der spe-

¹⁹³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 508.

¹⁹⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 661.

¹⁹⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1269.

¹⁹⁶⁾ Z. anorg. Chem. **38**, 350.

¹⁹⁷⁾ D. R. P. Nr. 145 749.

¹⁹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 561.

¹⁹⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 449.

²⁰⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 317, 713.

²⁰¹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 143, 156.

²⁰²⁾ Z. anorg. Chem. **40**, 61, 65; **42**, 235.

²⁰³⁾ Boltzmann - Festschrift 1904, 233.

¹⁸⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 664.

¹⁸⁸⁾ Z. anorgan. Chem. **41**, 407.

¹⁸⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 697.

¹⁹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 630.

¹⁹¹⁾ Berl. Berichte **37**, 325.

¹⁹²⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 568.

zifischen Wärme und der Umwandlungsarbeit Erwähnung finden.

Weit und umfangreich ist auch im Berichtsjahre jenes Gebiet²⁰⁴⁾ gewesen, das die Untersuchung kolloidaler Lösungen umfaßt. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit nennen wir: W. Biltz²⁰⁵⁾, über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe, H. Bechhold²⁰⁶⁾, über die Ausflockung von Suspensionen, beziehungsweise Kolloiden, und die Bakterienagglutination, M. Neisser und H. Friedmann²⁰⁷⁾, über Ausflockungserscheinungen, gleichfalls in ihrer Beziehung zu der Bakterienagglutination, G. E. Malfitano, über den Zustand der Kolloide²⁰⁸⁾ und die elektrische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen²⁰⁹⁾, R. W. Whitney und J. C. Blake²¹⁰⁾, über die Wanderung der Kolloide, V. Henri und A. Meyer²¹¹⁾, über die Zusammensetzung ausgefallter Kolloide, J. Duclaux²¹²⁾, über Koagulation kolloidaler Substanzen, A. Gutbier²¹³⁾, über kolloidales Tellur, A. Chassevant²¹⁴⁾, über kolloidales Silber, A. Paal und F. Voss²¹⁵⁾, über kolloidale Silbersalze, N. Castoro²¹⁶⁾, über die Darstellung kolloidaler Metalle, E. Jordis²¹⁷⁾, über einige neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide, A. Müller²¹⁸⁾, von dem auch eine Bibliographie der Kolloide²¹⁹⁾ stammt, über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung. — J. Billitzer²²⁰⁾ entwickelt seine Theorie der kapillarelektischen Erscheinungen in einer Reihe umfangreicher Arbeiten. Auf kapillarelektische Versuche gründet J. Bernstein²²¹⁾ einen Weg der Berechnung des Durchmessers und der Wirkungssphäre der Moleküle.

Die zumindest prinzipielle Bedeutung, die

²⁰⁴⁾ Arbeiten rein kinetischen, insbesondere rein katalytischen Inhalts konnten wegen der Beschränkung des dem Ref. zur Verfügung stehenden Raumes in diesem Berichte keine Erwähnung finden.

²⁰⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 1095.

²⁰⁶⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 385.

²⁰⁷⁾ Münch. med. Wochenschrift **51**, Nr. 11, 19.

²⁰⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 920.

²⁰⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1221.

²¹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 1339.

²¹¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 974.

²¹²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 809.

²¹³⁾ Z. anorg. Chem. **42**, 147.

²¹⁴⁾ Bll. Soc. chim. Paris [3] **31**, 6.

²¹⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 3862.

²¹⁶⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 162.

²¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 509; Moniteur Scient. [4] **18**, 797.

²¹⁸⁾ Berl. Berichte **37**, 11.

²¹⁹⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 122.

²²⁰⁾ Ann. d. Phys. [4] **13**, 827; Z. physikal. Chem. **48**, 513, 542.

²²¹⁾ Anu. d. Phys. [4] **14**, 172.

jeder neuen Molekulargewichtsbestimmung zukommt, veranlaßt den Ref., in dieser Übersicht theoretischer Arbeiten der mikroskopischen Methode G. Bangers²²²⁾ zu gedenken, der das Molekulargewicht gelöster Stoffe durch den Vergleich des Dampfdrucks der fraglichen Lösung mit dem von Standardlösungen zu ermitteln sucht, wobei die Dampfdruckverschiedenheit aus der gegenseitigen Größenänderung zweier in ein Kapillarrohr eingeschlossenen bikonkaven Tropfen der betreffenden Lösungen beurteilt wird.

Der Elektrochemie der Lösungen und Schmelzen reiht sich die Elektrochemie der Gase und Dämpfe an. Die Elektronenhypothese, die sich auch für die Veranschaulichung elektrochemischer Vorgänge als außerordentlich wertvoll erwiesen hat, bildet weiterhin die Brücke, die in kunstvollem Gefüge hinüberführt zu der Erscheinungswelt der Strahlungen und der Radioaktivität. Kommen wir im Vorjahre an dieser Stelle noch eine knappe Aufzählung der wichtigsten der einschlägigen Arbeiten geben, so muß Ref., bei der ohnehin schon über Gebühr erfolgten Inanspruchnahme des Raumes dieser Zeitschrift und bei dem ganz ungemeinen Anwachsen der „radioaktiven“ Literatur, heuer auf eine auch nur ungefähre Registrierung der hier gewonnenen Fortschritte verzichten. Bei der Fülle des Stoffes erfordert selbst eine nur flüchtige Skizzierung des Aufschwunges der radioaktiven Forschung, wie derselbe im Laufe auch nur eines Jahres zum Ausdrucke kommt, schlechterdings einen eigenen Jahresbericht.

Von Büchern und Monographien theoretisch-chemischen und elektrochemischen Inhalts, deren Erscheinen in das Berichtsjahr fällt, seien genannt: G. Rudolf, das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik (unter Mitwirkung von H. Riesenfeld, vermehrte deutsche Ausgabe); H. J. Hamburger, osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften; zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden, das nun in drei stattlichen Bänden vollendet vorliegt; H. von Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie, zweiter Teil; E. Abel, Theorie der Hypochlorite; G. Rudolf, die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkte der Dissoziations-theorie²²³⁾; W. Ostwald, Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhalts (1887 bis 1903), derselbe, Grundlinien der an-

²²²⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 8; J. Soc. Chem. London **85**, 286; Berl. Berichte **37**, 1754.

²²³⁾ Ahrens, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. IX.

organischen Chemie, 2. verbesserte Auflage, derselbe, Elemente und Verbindungen²²⁴⁾; W. Hittorf, über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse (2. Auflage, T. II)²²⁵⁾; M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2. umgearb. Auflage, u. a. m.

Wien, im Juni 1905.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg in Sachsen.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. den 11./7. 1905.)

Schon vor längerer Zeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß der in üblicher Weise aus einem Gemische von Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff seinen eigentümlichen, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch nicht einem Gehalte an Chlor, wie man früher annahm, sondern an Ozon verdanke. Da auch der aus käuflichem Kaliumchlorat ohne Braunsteinzusatz dargestellte Sauerstoff sich stets als ozonhaltig erwies, wenn auch in weit geringerem Maße, nahm ich anfangs an, daß die die Ozonbildung begünstigende Wirkung des Braunsteins lediglich auf die Herabsetzung der Zersetzungstemperatur des Chlorats zurückzuführen sei. Die Sauerstoffatome treten zum Teil zu inaktiven Sauerstoffmolekülen, zum Teil aber auch zu Ozonmolekülen zusammen; diese letzteren zerfallen in Berührung mit den heißen Gefäßwänden wieder teilweise. Der Ozongehalt des Sauerstoffs wird daher um so größer sein, je niedriger die Temperatur des Entwicklungsgefäßes ist.

Weitere Versuche ergaben jedoch, daß absolut reines Kaliumchlorat einen völlig geruchlosen Sauerstoff lieferte, der Jodkaliumstärkelösung nicht mehr bläute. Fügte man demselben jedoch nur die geringste Spur Chlorid oder auch einer anderen, indifferenten Substanz zu, z. B. Kieselsäure, so trat sofort wieder der schwache Ozongeruch auf. Sehr kleine Mengen von Braunstein, die noch keine wesentliche Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des Chlorats bedingten, riefen schon eine beträchtliche Ozonbildung hervor, die mit Zunahme des Braunsteinzusatzes wuchs. Bei weiterer Verfolgung dieser Beobachtungen ergab sich dann die merkwürdige Tatsache, daß die Gegenwart von Sauerstoff im Status nascentis gar nicht so erforderlich ist, daß auch molekularer Sauerstoff beim Überleiten über erhitzten Braunstein kräftig ozonisiert wird, während doch bekanntlich die gleiche Substanz in der Kälte die Zerstörung des Ozonmoleküls bewirkt, daß ferner diese Reaktion nicht auf das Mangansuperoxyd beschränkt ist,

sondern auch zahlreichen anderen Metalloxyden und Peroxyden zukommt.

Heute, wo unsere Anschauungen über Oxydationsvorgänge hauptsächlich durch die grundlegenden Arbeiten Englers und seiner Schüler eine wesentliche Klärung erfahren haben, wissen wir, daß diese Ozonbildung auf Autoxydation beruht, wobei die Metalloxyde als Autoxydalkatalysatoren wirken. Als besonders wirksamer Katalysator erwies sich das schwarze Kobaltoxyd.

Clemens Winkler, der damals nach einem Ersatz für die zeitraubende und nicht absolut einwandfreie Eschka'sche Methode der Bestimmung des Schwefels in der Kohle suchte, schlug mir vor, zu probieren, ob sich diese Wirkung des Kobaltoxyds nicht verwenden lasse zur Verbrennung der organischen Substanz bei der Schwefelbestimmung. Und in der Tat waren schon die ersten Versuche sehr ermutigend. Mengt man feingepulverte Kohle mit Kobaltoxyd recht innig und erhitzt das Gemisch in einer Sauerstoffatmosphäre an einer Stelle ganz schwach, so tritt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, bevor teerige oder ölige Destillationsprodukte auftreten, Entzündung ein, und die Kohle verbrennt dann glatt ohne jede weitere Wärmezufuhr von außen. Setzt man dem Gemische gleichzeitig Natriumcarbonat zu, so wird die Verbrennung dadurch nicht im geringsten beeinträchtigt; nach Beendigung derselben findet sich der gesamte Schwefel der Kohle im Rückstande als Natriumsulfat und kann darin in der üblichen Weise bestimmt und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht werden.

Das Kobaltoxyd des Handels ist für diesen Zweck nicht geeignet, da es stets Schwefel enthält. Es standen mir für meine Versuche eine große Anzahl Proben der verschiedensten Marken Kobaltoxyd zur Verfügung; aber keine einzige war schwefelfrei. Man stellt sich daher das Oxyd am besten selbst dar durch Erhitzen des trockenen Nitrats. Kobaltblech wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf dem Sandbade zur Trockne gebracht. Die Krusten werden zerrieben und in einem geräumigen Porzellantiegel unter häufigem Umrühren erhitzt, solange noch Dämpfe von Stickstoffdioxid entweichen. Das Kobaltoxyd erweist sich um so wirksamer, bei je niedrigerer Temperatur es dargestellt wird. Ein Erhitzen bis zur Rotglut ist daher zu vermeiden, während ein geringer Gehalt an nicht zerstörtem Nitrat unschädlich ist. Aus diesem Grunde ist auch das auf diese Weise hergestellte Oxyd dem käuflichen überlegen, welches durch Erhitzen von Kobaltcarbonat bis zur dunklen Rotglut dargestellt wird.

Nach einer großen Anzahl von Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als die zweckmäßigste. Etwa 1 g der feingepulverten Kohle wird mit 2 g eines Gemenges von 2 T. Kobaltoxyd und 1 T. entwässerten Natriumcarbonat innig gemischt, am besten in einer gläsernen oder innen glasierten Porzellanreibschale. Das Gemisch wird in ein geräumiges Porzellan- oder Platinschiffchen übergeführt und dies in ein ca. 30 cm langes Stück Verbrennungrohr eingeschoben, welches an einem Ende mit durchbohrtem Stopfen mit Glasrohr zum Ein-

²²⁴⁾ Faraday-Lecture, Royal Institution, London.

²²⁵⁾ Herausgegeben von W. Ostwald.

¹⁾ Berl. Berichte **26**, 1790 (1893); Z. anorg. Chem. **10**, 222 (1895).