



wobei Am ein Amin bedeutet:



Ist die räumliche Koordinationszahl gleich vier, so wird die Anordnung der Radikale eine tetraedrische sein, was im besonderen bei Kohlenstoffverbindungen der Fall ist, und höchst wahrscheinlich auch für die Stickstoff- und Borverbindungen Gültigkeit hat.

Hiermit mögen unsere heutigen Betrachtungen über die Valenzfrage abgebrochen werden. Das Valenzproblem ist so weitschichtig, daß nur einige wenige Gesichtspunkte etwas genauer präzisiert werden konnten. Immerhin darf ich vielleicht hoffen, in den kurzen Entwicklungen gezeigt zu haben, daß auf anorganischem und organischem Gebiete zahlreiche neue Tatsachen vorliegen, die zum Teil eine Erweiterung der Valenzlehre und zum Teil eine veränderte Fragestellung der noch ungelösten Valenzprobleme notwendig erscheinen lassen.

Zürich, Juni 1906.

Diskussion:

Jordis: Die Werner'schen Anschauungen gestatten vielleicht noch eine Konsequenz. Bei Bildung der komplexen Metallsalze ist der Vorgang im Grunde der, daß ein Stoff in eine neue Umgebung gebracht wird und nun aus dieser einzelne Bestandteile in sich aufnimmt, eventuell unter Abgabe anderer, die er hatte. Im Falle der genannten Salze, die ja Kristalloide sind, kann man durch Kristallisation feststellen, was man in der Lösung hat, und durch physikalisch-chemische u. a. Messungen, die Dissoziation, Hydrolyse usw. Nehmen wir nun aber an, der Stoff sei kein Kristalloid, sondern amorph, man bringe ihn dann in die fremde Umgebung, so wird er daraus ebenfalls einzelne Bestandteile in sich aufnehmen, Dissoziation, Hydrolyse usw. erleiden, aber es werden uns die Mittel fehlen, die Bestandteile einzeln zu unterscheiden, weil sie weder durch Kristallisation, noch durch die üblichen Maßmethoden nachgewiesen werden können.

Der angenommene Fall liegt nun vor, wenn ein Kolloid (Gel oder Sol) in eine andere Umgebung gelangt. Die Vorgänge treten ein, man kann sie aber nicht einzeln unterscheiden, weil die Methoden versagen. Ihr Ergebnis ist aber eine Absorptionerscheinung. Vielleicht, daß man aus den Werner-schen Anschauungen heraus für diese Erscheinungen wenigstens eine Arbeitshypothese ableiten kann.

H. G r o ß m a n n - Berlin macht unter vollster Anerkennung der W e r n e r schen Theorie, die als eine Arbeitshypothese ersten Ranges für die anorganische Chemie gewirkt hat, darauf aufmerksam, daß das Gebiet der Hydrate sich zurzeit doch noch nicht zwanglos derselben einfügt.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Eingeg. d. 21./4. 1906.)

Der diesjährige Rückblick soll nur ein ungefähres Bild der Arbeit geben, die auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie im abgelaufenen Kalenderjahr geleistet wurde. Mehrfach bewährter Übung folgend, soll auch heuer die Übersicht möglichst unter dem Gesichtspunkte einer Zweiteilung erfolgen, je nachdem die einzelnen Publikationen die Vorgänge im Innern des Elektrolyten oder an den Elektroden betreffen. Vorausgeschickt aber seien zunächst jene Untersuchungen, die in den weiten und an Bedeutung stetig zunehmenden Kreis nichtwässriger Lösungen fallen, und dann weiterhin einige Arbeitsgruppen, deren gemeinschaftlicher Inhalt eine gesonderte Zusammenfassung rechtfertigen dürfte.

Jedes Lösungsmittel, an das die physikalische Chemie erneut herantritt, erfordert eine doppelte Fragestellung, die Frage nach den in physikalisch-chemischer Beziehung charakteristischen Konstanten und Eigenschaften des Lösungsmittels selbst, und die Frage nach dem Verhalten der in demselben gelösten Körper. In ersterer Hinsicht verdient in der Regel die Dielektrizitätskonstante besondere Beachtung, da in ihr ein gewisser, allerdings noch nicht völlig geklärter Parallelismus zum Dissoziationsvermögen gewöhnlich zum Ausdruck kommt. J. H. M a t h e w s¹⁾ hat in Weiterführung einzelner, bereits in den Vorjahren referierter Arbeiten die Bestimmung dieser Größe für eine beträchtliche Reihe von Solvenzien unternommen, die bisherige sehr umfangreiche Literatur auf diesem Gebiete mit großer Vollständigkeit zusammengestellt und an der Hand dieses beträchtlichen Materials die Beziehungen zwischen elektrischem Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante und chemischer Aktivität einiger Flüssigkeiten diskutiert, ohne jedoch zu befriedigend durchsichtigen Resultaten gelangt zu sein. Über eine einfache, theoretisch unter gewissen Annahmen plausible Beziehung zwischen dem Ausmaße der elektrolytischen Dissoziation in verschiedenen Medien und deren Dielektrizitätskonstanten vergleiche man eine kurze Notiz E. B a u r s²⁾; eine experimentelle Prüfung liegt in ausreichendem Maße noch nicht vor. G. B r u n i und A. M a n u e l l i³⁾ lenken die Aufmerksamkeit auf Äthylencyanid als Lösungsmittel, das eine ganz ungewöhnlich große molekulare Gefrierpunktserniedrigung und demgemäß eine auffallend kleine molekulare Schmelzwärme aufweist. OH- und NH₂-haltige Stoffe sind, in ihm gelöst, polymerisiert, Salze, wie KJ und ähnliche hingegen stark dissoziert. Dieselben Autoren⁴⁾ berichten über „hydrolytische“ Spaltungen in nichtwässerigen Lösungen, also über Dissociationen von gelösten Stoffen unter Beteiligung des Lösungsmittels; ein Beispiel einer solchen, hier „amidoly-

¹⁾ The Journ. of Phys. Chem. 9, 641 (1905).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 936 (1905).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 860 (1905).

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 11, 554 (1905).

tischen“ Reaktion ist es, wenn $SbCl_3$, in Formamid oder Acetamid gelöst, bei weitgehender Verdünnung einen Niederschlag bildet, bei dem eines oder mehrere der Cl-Atome durch die $NHCOCH_3$ -Gruppe vertreten ist. Eine solche „hydrolytische“ Spaltung setzt, wie schon der in diesen Falle allerdings nicht glücklich gewählte Name aussagt, in Analogie mit der Hydrolyse des Wassers eine wenn auch oft nur spurenweise Ionisation des Lösungsmittels voraus; man vergleiche in dieser Hinsicht die interessante Arbeit R. Kremanns⁶⁾ über katalytische Esterumsetzung, die mannigfache Anhaltspunkte über die Dissoziationsmöglichkeiten von Glycerin und Alkohol und deren Natriumsalze zu geben vermag, ferner auch die zusammenfassenden Darlegungen von P. Rohland⁶⁾, die einzelne Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge betreffen. Die Rolle, welche die Halogenwasserstoff-säuren als leitende Lösungsmittel spielen, suchen B. D. Steele, D. Mc. Intosh und E. H. Archibald⁷⁾ in Fortsetzung einer Reihe großangelegter Untersuchungen, die soeben auch in deutscher Übersetzung erschienen sind⁸⁾, aufzudecken; die Ergebnisse ihrer Messungen sind, wie die Autoren resümieren, wenn auch anomale, so doch mit der Ionentheorie nicht unvereinbar. Eine hübsche Untersuchung, welche neuerdings darstut, daß das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderungen der Ionen, dann das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in gewissen Grenzen auch für nichtwässerige Systeme gültig ist, röhrt von P. Dutoit und A. Levi⁹⁾ her, welche Lösungen von Elektrolyten in Aceton in den Kreis ihrer Betrachtungen ziehen; deren Verhalten bei der Elektrolyse wird auch von M. G. Levi und M. Voghera¹⁰⁾ näher studiert.

Über Untersuchungen an flüssigem Ammoniak als lösendes Agens hatte der Ref. schon wiederholt zu berichten Gelegenheit; auch im letztverflossenen Jahre liegt eine ausführliche und interessante Abhandlung zu diesem Thema von E. C. Franklin und Ch. A. Kraus¹¹⁾ vor, sowie in betreff eines alkylierten Ammoniaks, des Acetamids, von J. W. Walker und F. M. G. Johnson¹²⁾. Äthylbromid wird von W. Plotnikow¹³⁾, flüssiger H_2S von U. Anthony und G. Magri¹⁴⁾ behandelt; letzterer Gegenstand ist auch von B. D. Steele¹⁵⁾ und seinen Mitarbeitern in Angriff genommen worden; das Dissoziationsvermögen des H_2S ist nicht beträchtlich. Die Detailfrage über den Zustand von HgJ_2 in alkoholischer Lösung wird von W. Herz und M. Knoch¹⁶⁾ dahin beantwortet,

dass dieses Salz unter diesen Umständen monomolekular und undissoziiert ist; die Molekulargröße einer Anzahl gelöster Stoffe in konz. H_2SO_4 hat E. Beckmann¹⁷⁾ mittels seines bekannten Siedeapparates bestimmt und die molekulare Erhöhung in guter Übereinstimmung mit der Theorie zu 53,3 ermittelt. Die assoziierenden Eigenschaften gewisser Lösungsmittel lassen sich durch Zufügung von Flüssigkeiten mit dissozierender Kraft bis zu einem gewissen Grade kompensieren, so daß Gemische herstellbar sind, in denen die Molekulargröße gelöster Stoffe normal ist; diesen naheliegenden Schluss findet G. Bargier¹⁸⁾ experimentell gut bestätigt.

Eine sehr wichtige und schon wiederholt diskutierte Frage, die nach der Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstension eines Metalles vom Lösungsmittel, wurde von G. Carrara und L. D'Agostini¹⁹⁾ neuerlich experimentell aufgegriffen und auf Grund von Messungen der elektromotorischen Kräfte zwischen Metall und Metallsalzlösungen in Wasser und Methylalkohol eine bedeutende Abhängigkeit des Lösungsdruckes vom Lösungsmittel konstatiiert. Daraus aber, wie die Verfasser es tun, einen Widerspruch gegen die Nernstsche Theorie abzuleiten, ist nicht nur nicht richtig, sondern es liegt hier im Gegenteil, wie O. Sackur²⁰⁾ in einem Referat über die genannte Arbeit zeigte, eine Bestätigung dieser Theorie vor, indem sich ergibt, daß zwar nicht der absolute, wohl aber der relative Wert der Lösungsdrucke und somit ihre Reihenfolge in der Spannungsreihe vom Lösungsmittel unabhängig ist. Immerhin ist aber nach dieser Richtung, sowie überhaupt auf dem — experimentell allerdings ziemlich beschränkten — Gebiete der elektromotorischen Wirksamkeit der Metalle in nichtwässerigen Lösungsmitteln noch mancherlei erwünschte Arbeit zu tun. Und in diesem Zusammenhange sei nochmals auf verflüssigtes Ammoniak hingewiesen, mit dem H. P. Cadby²¹⁾ Konzentrationselemente aufbaut, deren elektromotorische Kraft er theoretisch und experimentell ermittelt; eine sehr vollständige und umsichtig bearbeitete Monographie J. Brönns²²⁾ über flüssiges Ammoniak wird sicherlich dazu beitragen, das Interesse an diesem nun schon seitweile erforschten Lösungsmittel noch zu erhöhen.

Im erwähnten Sinne ist auch eine Arbeit von L. Pisarszewsky und N. Lemcke²³⁾ besonders zu begrüßen, die den bisher noch wenig erforschten Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante und weiterhin die Beziehung zwischen elektrischem Leitvermögen und innerer Reibung studierten. Sie wählten die Reaktion $2KCl + Hg_2SO_4 \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$, die unschwer auch zu einer elektromotorisch wirksamen Kombination zusammenstellbar ist, als Basis der Untersuchung und fanden, daß ihre Gleichgewichtskonstante in wässriger, alkoholischer und glycerinhaltiger Lösung verschiedene Größe besitzt, und

⁵⁾ Wiener Monatshefte **26**, 783 (1905).

⁶⁾ Chem.-Ztg. **29**, 599 (1905).

⁷⁾ Proc. royal Soc. **74**, 320, 321 (1905).

⁸⁾ Z. f. physikal. Chem. **55**, 129 (1906).

⁹⁾ J. Chim. phys. **3**, 435 (1905).

¹⁰⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 277 (1905).

¹¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 191 (1905).

¹²⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 233 (1905).

¹³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 318 (1905).

Einzelne dem Ref. schwer zugängliche Publikationen wurden, wie im Vorjahr, so auch heuer nach dem Chem. bzw. Phys.-chem. Centralbl. referiert.

¹⁴⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 206 (1905).

¹⁵⁾ l. c.

¹⁶⁾ Z. anorg. Chem. **46**, 460 (1905).

¹⁷⁾ Z. physikal. Chem. **53**, 129 (1905).

¹⁸⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 204 (1905).

¹⁹⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 132 (1905).

²⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 387 (1905).

²¹⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 477 (1905).

²²⁾ Berlin, 1905, J. Springer.

²³⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 479 (1905).

daß auch der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft der bezüglichen Kette mit dem Lösungsmittel stark variiert. Betreffs des Zusammenhangs zwischen Dissoziationsgrad, Leitvermögen und innerer Reibung, zu welcher Frage ja schon aus den Kinderjahren der elektrolytischen Dissoziationstheorie, von deren Begründer A r r h e n i u s, eine bedeutungsvolle Arbeit²⁴⁾ vorliegt, sei auf das Original verwiesen. Zu demselben Gegenstande, Mischungen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser betreffend, ist eine sehr umfangreiche Studie von H. C. Jones und E. C. Bingham²⁵⁾ zu erwähnen, hinsichtlich welcher sich jedoch der Ref. hier mit deren einfacher Registrierung begnügen muß.

Das bedeutungsvolle Problem, ob und zu welchem Betrage in Lösungen Verbindungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel vorliegen, ist im Berichtsjahr wieder von verschiedener Seite eingehend diskutiert worden. Die Schwierigkeit, welche dieser Frage anhaftet, und welche wesentlich dadurch bedingt ist, daß von den beiden leitenden Gesichtspunkten der theoretischen Chemie, der Thermodynamik und der Van't Hoff-Avogadro'schen Regel, für die Klärung gerade dieser Angelegenheit in verd. Lösungen das eine, in konz. Lösungen das andere der genannten Prinzipien versagt, mag auch weiteren Kreisen verdeutlichen, welch unentbehrliche Führer sonst jene Betrachtungen sind, welche unter Zugrundelegung der Gasgesetze der Thermodynamik entspringen. Schon vor geraumer Zeit hat insbesondere H. C. Jones mit seinen Mitarbeitern das bezeichnete Thema in weitem Umfange zu behandeln begonnen, und in der nun vorliegenden 12. Abhandlung führt der genannte Forscher im Vereine mit H. P. Bassett²⁶⁾ als weiteren Beweis für die von ihm vertretene Theorie der Hydrate in Lösung den Einfluß der Temperatur auf die Kristallwassermenge an, die Tatsache nämlich, daß, je tiefer die Temperatur, desto größer im allgemeinen die Kristallwassermenge ist, mit der ein Salz auskristallisiert; unter Heranziehung von Farbreaktionen, auf die G. N. Lewis²⁷⁾ die Aufmerksamkeit lenkte, weist Jones auf die Möglichkeit hin, daß sich ein Salz in Lösung mit mehr Wasser verbinden kann, als es in Gestalt von Kristallwasser aus der Lösung herauszubringen vermag. Dieselben Autoren²⁸⁾ suchen auch auf Grund gewisser von Jones und Gettman²⁹⁾ gefundenen Beziehungen zwischen Kristallwassergehalt und Gefrierpunkterniedrigung zu einer Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate verschiedener Substanzen in verschiedenen konz. Lösungen zu gelangen, und fassen schließlich³⁰⁾ ihre auf fast einundeinhalb tausend Lösungen sich erstreckenden Versuche dahin zusammen, daß sowohl Ionen als Moleküle sich mit H₂O zu vereinen und Hydrate zu bilden vermögen, welche bis zu einem gewissen Maximum alle möglichen Zusammenset-

zungen haben, die nach dem Massenwirkungsgesetze von der Konzentration abhängig sind. Hierdurch sei speziell in konz. Lösungen die aktive Masse des Lösungswassers wesentlich geringer als die Gesamtmenge des vorhandenen H₂O, und dieser Umstand hauptsächlich bedinge die Ungültigkeit der Gasgesetze in konz. Lösungen. Von anderem Gesichtspunkte aus und wohl auch in etwas modifizierter Fragestellung schließen auch G. Brunni und A. Manuell³¹⁾ aus der Größe der Wanderungsgeschwindigkeit auf die Gegenwart von hydratisierten Ionen bei Auflösung kristallwasserhaltiger Salze in organischen Flüssigkeiten, und weiterhin sucht W. R. Bousfield³²⁾ in einer ausführlichen Arbeit unter Heranziehung des Stokes'schen Theorems einen Einblick in die Hydratierung mit Hilfe von Erwägungen zu gewinnen, die sich auf die Änderungen der Größe der Ionen bei wechselnder Temperatur und Konzentration gründen; er kommt mit W. Biltz³³⁾ zu dem Schlusse, daß das Ausmaß der Hydratierung mit wachsender Verdünnung zunehme. Hingegen vermag nach J. Zopelari³⁴⁾ die Bestimmung der Molekularrefraktion und deren Berechnung nach der Mischungsregel an einigen organischen Flüssigkeiten keinen Anhaltspunkt für eine Verbindung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel zu geben. Die allerdings nur vorsichtig geäußerte Schlußfolgerung, die A. Naumann und A. Rücke³⁵⁾ aus der angeblich anomalen Löslichkeitsbeeinflussung von AgNO₂ durch AgNO₃ gleichfalls zugunsten der Hydrattheorie ziehen, entbehrt der Begründung, indem diese Unstimmigkeit, wie R. Abegg und H. Pick³⁶⁾ zeigen, überhaupt nicht vorhanden ist.

Sämtliche in den vorangeführten Arbeiten niedergelegten Anschauungen, sofern sie die Möglichkeit der Existenz von Hydraten in wässriger Lösung betreffen, vermögen selbstverständlich nicht irgendwie an die Stelle der Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu treten, sondern können sich höchstens neben dieser Theorie behaupten und bewähren, welch letztere nach wie vor „weit über die Grenzen der eigentlichen Elektrochemie hinaus ihren befriedenden und befördernden Einfluß geltend macht“³⁷⁾. Fast jede Arbeit auf dem Gebiete der theoretischen Chemie ist ein neuer Beweis für die unerschöpfliche Fruchtbarkeit der Arrhenius'schen Hypothese, deren Erfolge dem Chemiker darzutun vermögen, „welcher wertvoller Hilfsmittel er sich beraubt, wenn er den elektrochemischen Theorien schmollend den Rücken kehrt; denn es gibt auch heute noch solche Chemiker“³⁷⁾. Zu diesen darf man vielleicht L. Kahlenberg³⁸⁾ rechnen, der einigen noch der Klärung und Durcharbeitung bedürftigen, scheinbaren

²⁴⁾ Z. physikal. Chem. **1**, 285 (1887).

²⁵⁾ Am. Chem. J. **34**, 481 (1905).

²⁶⁾ Chem. News **91**, 133 (1905). Z. physikal. Chem. **52**, 231 (1905).

²⁷⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 224 (1905).

²⁸⁾ Am. Chem. J. **33**, 534 (1905).

²⁹⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 385 (1904).

³⁰⁾ Am. Chem. J. **34**, 290 (1905).

³¹⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 448 (1905).
³²⁾ Proc. royal Soc. **74**, 563 (1905). Z. physikal. Chem. **53**, 257 (1905).

³³⁾ Z. physikal. Chem. **40**, 185 (1902).

³⁴⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 355 (1905).

³⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 2292 (1905).

³⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 2571 (1905).

³⁷⁾ H. Jahn, Theor. Elektrochemie, II. Aufl., Wien, 1905, A. Hölder; Vorrede.

³⁸⁾ Phil. Mag. [6] **9**, 214 (1905). Vgl. auch Phil. Mag. [6] **10**, 662 (1905).

Ungesetzmäßigkeiten die Waffen entnimmt, um hiermit gegen die elektrolytische Dissoziationstheorie zu Felde zu ziehen; daß zu seiner Abwehr sich gerade einer der vornehmlichsten Verfechter der oben skizzierten Hydrattheorie, H. C. Jones³⁹⁾ erhebt, ist gewiß in hohem Maße bezeichnend. Zu den Gegnern zählt wohl auch W. P. Dreasper⁴⁰⁾, dessen neue Lösungstheorie wohl wenig Anklang finden dürfte.

Und wie eine übergroße Zahl von Forschungsergebnissen für die Berechtigung der Ionentheorie, so spricht die ganze Entwicklung der theoretischen Chemie für die Notwendigkeit, der Thermodynamik auf ihrem Boden breitesten Spielraum zu gewähren. Eine mathematische Behandlung der chemischen Gleichgewichtslehre vom Standpunkte des thermodynamischen Potentials gibt J. J. Van Laar⁴¹⁾ in einer Reihe von kleineren Arbeiten. Die Forcraans⁴²⁾ Auseinandersetzungen über die Voraussage chemischer Reaktionen sind offenbar nicht einwandsfrei.

Von Rückblicken und Ausblicken allgemeineren Charakters seien die Vorträge Van't Hoff's⁴³⁾ über die Beziehungen der physikalischen Chemie zur Physik und Chemie und W. D. Bancroft's⁴⁴⁾ über die künftige Gestaltung dieser Wissenschaft erwähnt. Die Rolle der Elektrochemie in der modernen Technik wird in fesselnder, von theoretischen Gesichtspunkten ausgehender Darstellung von F. Haber⁴⁵⁾ entwickelt; eine kurze Umschau über den Entwicklungsgang der physikalischen Chemie röhrt von E. Abel⁴⁶⁾ her.

Von den weiteren elektrochemischen Arbeiten möchte Ref., der eingangs erwähnten Gliederung folgend, zunächst jene vorwegnehmen, welche insbesondere die Vorgänge im Innern des Elektrolyten betreffen. Zur Kennzeichnung derselben sind Konzentration und Beweglichkeit jeder der vorhandenen Ionen notwendige Bestimmungsstücke. In bezug auf letztere bringt H. Danneel⁴⁷⁾ im Anschluß an eine Notiz von S. Tijmstra⁴⁸⁾ die prinzipiell wichtige Bemerkung, daß überall dort, wo Ionen auf Moleküle stoßen, welche identische Ionen abzuspalten vermögen, die Beweglichkeit infolge der so verursachten Verkürzung des Weges eine scheinbare Beschleunigung erfährt. Dies trifft speziell auch für die Ionen des Wassers zu, deren wahre Beweglichkeiten daher um vieles kleiner sein dürfen als die tatsächlich gemessenen. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur würden manche Unstimmigkeiten des Massenwirkungsgesetzes verschwinden. Von anderem Gesichtspunkte ausgehend, sucht C. Lie-

b enow⁴⁹⁾ das Massenwirkungsgesetz auf eine auch für starke Elektrolyte gültige Form zu bringen; auf Grund gewisser mit der Elektrostriktion des Wassers in Zusammenhang stehenden Annahmen, die sich in Kürze nicht gut wiedergeben lassen, ersetzt er die Van't Hoff'sche Form des Massenwirkungsgesetzes durch einen neuen, allerdings ziemlich komplizierten Ausdruck, der sich bei Prüfung an KCl der Erfahrung vorzüglich anschließt. In einer extakten Experimentaluntersuchung revidieren R. B. Denison und B. D. Steele⁵⁰⁾ die Überführungszahl einer Anzahl Salze und finden sie in sehr guter Übereinstimmung mit den seinerzeitigen Hittorf'schen und Kohlrausch'schen Werten. J. W. McBain⁵¹⁾ hat zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen eine Methode ausgearbeitet, welche es ermöglicht, mit Hilfe nur einer außerhalb des Gebietes von Leitfähigkeit und Überführung liegenden (Konzentrations-)Bestimmung Konzentrationen und Überführungen der einzelnen Ionen aus einem entsprechenden Konnex von Gleichungen zu berechnen; er erläutert dieses Verfahren an dem Beispiele einer Kalium-Kadmiumjodidlösung, deren Dissoziationsverhältnisse er in eingehender Weise klarlegt⁵²⁾. Über die Leitfähigkeit von Schwefelsäurelösungen berichten W. C. D. Whetham⁵³⁾ und B. C. Felipe⁵⁴⁾, über den Temperaturkoeffizienten von Leitfähigkeiten H. C. Jones und A. P. West⁵⁵⁾.

In die Konstitution ternärer Elektrolyte suchen McBain⁵⁶⁾, G. Kümmell und K. Drucker auf verschiedenen Wegen einen Einblick zu gewinnen. Die Arbeit des ersten wurde schon vorhin erwähnt; er exemplifiziert seine theoretischen Erwägungen an dem Falle der CdJ₂-Lösung. Kümmell⁵⁷⁾ zieht im Anschluß an eine frühere Publikation⁵⁸⁾ das Hilfsmittel der Isohydrie zu Rate, begegnet aber mancherlei Einwendungen Druckers⁵⁹⁾, die er indessen zu widerlegen sucht⁶⁰⁾. Dieselbe Methode des Isohydrieprinzips verwendet auch R. Hofmann⁶¹⁾ zum Nachweisen vom Komplexbildung bei Säuren. In einer schönen Arbeit, die sich fast aller der modernen Hilfsmittel bedient, welche die physikalische Chemie zur Erforschung der Dissoziationsverhältnisse in Lösung angegeben hat, beschäftigen sich R. Begg und J. F. Spence⁶²⁾ mit der Untersuchung von Thallo- und Thallioxalat; auf einzelne der hieran sich anschließenden weiteren Beobachtungen wird im folgenden noch zurückzukommen sein.

Gleichsam den Stempel der so früh verwaisten Bodländerischen Schule trägt eine Studie H. Großmanns⁶³⁾ über die Komplexbildung

³⁹⁾ Phil. Mag. [6] **10**, 157 (1905).

⁴⁰⁾ Chem. News **92**, 229 (1905).

⁴¹⁾ Chem. Weekblad **2**, 283, 369, 427, 653 (1905); vgl. auch ebenda, **2**, 1 (mit Bemerkungen gegen die schon erwähnten Resultate von Jones und Getman), und **2**, 143 (1905).

⁴²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 908 (1905).

⁴³⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 81 (1905).

⁴⁴⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 216 (1905).

⁴⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 264 (1905).

⁴⁶⁾ Österr. Chem.-Ztg. [2] **8**, 517 (1905).

⁴⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 249 (1905).

⁴⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 249 (1905).

⁴⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 301 (1905).

⁵⁰⁾ Proc. royal Soc. **76**, 556 (1905).

⁵¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 961 (1905).

⁵²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 215 (1905).

⁵³⁾ Proc. royal Soc. **76**, 577 (1905).

⁵⁴⁾ Physikalische Ztschr. **6**, 422 (1905).

⁵⁵⁾ Am. Chem. J. **34**, 357 (1905).

⁵⁶⁾ I. c.

⁵⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 94 (1905).

⁵⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 975 (1903).

⁵⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 211 (1905).

⁶⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 341 (1905).

⁶¹⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 59 (1905).

⁶²⁾ Z. anorg. Chem. **46**, 406 (1905).

⁶³⁾ Z. anorg. Chem. **43**, 356 (1905).

des Quecksilberrhodanids, die unsere Kenntnis über Konstitution und Eigenschaften der Quecksilberverbindungen in sehr willkommener Weise ergänzt und vervollständigt. Die gleiche Frage wurde mit gleichen Resultaten und ähnlichem Versuchsgange übrigens auch von M. S. Scherill und S. Skorowronski⁶⁴⁾ in Angriff genommen. Die Störung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen dem Ferrocyankomplex im Ferrocyanium und den Ferro-Einzelionen zugunsten der letzteren unter dem Einflusse von Licht verdient ein über diesen singulären Fall hinausreichendes Interesse; F. Haber⁶⁵⁾ berichtet darüber in einem Vortrage vor der deutschen Bunsengesellschaft. Und weil wir hier von einer durch Belichtung hervorgerufenen bemerkenswerten Gleichgewichtsverschiebung sprechen, so sei an dieser Stelle, wenn auch nicht eigentlich in den Rahmen dieser Übersicht gehörig, der beiden ausgezeichneten Arbeiten R. Luther und F. Wiegerts⁶⁶⁾ gedacht, welche die durch Belichtung bewirkte umkehrbare Gleichgewichtsverschiebung im homogenen Anthrazen-Dianthrazen-System zum Gegenstande haben, ein typisches Beispiel eines durch fortgesetzte Vernutzung photochemischer Energie ermöglichten, vom wahren Gleichgewichte weit abliegenden, stationären Dauzustandes.

Chemische und elektrochemische Methoden führen R. Luther und B. Krusnjaivi⁶⁷⁾ zur Annahme komplexer Verbindungen zwischen einzelnen Schwermetallen, wie Kupfer, und CO₂. In einer ausführlichen und detailreichen Arbeit, deren Studium im Originale empfohlen sei, teilt K. Drucker⁶⁸⁾ neues Versuchsmaterial über Leitfähigkeit, Oberflächenspannung, spezifisches Volumen und Kompressibilität wässriger Lösungen von Fettsäuren mit und reiht hieran auch Überlegungen, betreffend die für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes notwendige Korrektur, die sich aus der Binnendruckänderung bei der Bildung einer Lösung ergibt. In Ausgestaltung ihres spezielleren Arbeitsgebietes berichten R. Wesscheder über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren⁶⁹⁾ und über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren⁷⁰⁾ und J. Wallcker⁷¹⁾ über die Theorie amphoterer Elektrolyte. Den Dissoziationszustand von HNO₃ in wässriger Lösung sucht P. Bogдан⁷²⁾ durch Verteilungsversuche zwischen Wasser und Äther zu ermitteln; das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ergibt sich hierbei als gut stimmend.

In kryoskopischer Beziehung ist aus dem Berichtsjahre ganz insbesondere eine Arbeit von H. N. Morse und J. C. W. Frazer⁷³⁾ zu nennen, welche die bislang als anomal gehaltenen Gefrier-

punkte konz. Rohrzuckerlösungen als normal erkennt; denn es zeigte sich bei direkter Messung des osmotischen Druckes konz. Lösungen, die mit Hilfe eigens konstruierter, sehr widerstandsfähiger osmotischer Zellen durchführbar wurde, daß nicht das Volumen der Lösung, sondern das Volumen des reinen Lösungsmittels für die theoretische Berechnung des osmotischen Druckes maßgebend sei; in Berücksichtigung dieser recht erheblichen Korrektur verschwindet die Gefrierpunktsanomalität konz. Zuckerlösungen fast vollständig. — Einzelne Prioritätsansprüche M. Wildermanns⁷⁴⁾ auf dem Gebiete der Kryoskopie werden von W. Nernst und H. Hausrath⁷⁵⁾ zurückgewiesen. — J. B. Gobel⁷⁶⁾ und, ihm entgegengestellt, K. Drucker⁷⁷⁾ bringen Diskussionen zur Van't Hoff'schen Gefrierpunktsformel. Auch die Ausführungen von A. Smits⁷⁸⁾ über Dampfspannungserniedrigungen wässriger Lösungen mögen hier Erwähnung finden.

In enger Beziehung zu dem, wie auch aus vorliegender Literaturzusammenstellung ersichtlich ist, noch immer nicht befriedigend gelösten Problem der Auffindung eines (oder vielleicht richtiger de)s für starke Elektrolyte gültigen Massenwirkungsgesetzes steht die Arbeit von Fr. Hoffmann und K. Langbeek⁷⁹⁾, welche die von Jahn für die erweiterte Theorie verd. Lösungen seinerzeit aufgestellten Formeln auf anomale Löslichkeitsbeeinflussungen anwenden, also auf Fälle, die sich aus dem bekannten einfachen Nernstschen Beeinflussungsgesetze nicht herleiten lassen; eine schöne Bestätigung erhält letzteres Gesetz neuerdings durch F. W. Küster und G. Dahmer⁸⁰⁾ an dem Beispiele der Löslichkeit von BaSO₄ in Chromoxydsalzlösungen. Eine alle diese Fragen der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz ebenfalls streifende Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie sucht R. Malmsström⁸¹⁾ zu entwerfen; auf nähere Details einzugehen, muß sich Ref. hier versagen.

Für die zweite große Gruppe von Arbeiten, jene, welche — soweit eine scharfe Scheidung überhaupt möglich ist — vornehmlich die Vorgränge an den Elektroden behandeln, ist die Kenntnis der Elektrodenpotentiale, unter denen diese Vorgänge verlaufen, von entscheidender Wichtigkeit. In der Skala dieser stets nur relativen Potentialwerte ist die Nullpunkt festlegung willkürlich und zunächst auch von minderem Belang. Nichtsdestoweniger ist eine einheitliche Zählung schon aus didaktischen Gründen von erheblichem Vorteile. Es existieren derzeit bekanntlich zwei Zählarten, die dadurch zum Ausdrucke kommen, daß die normale Kalomelektrode von der Ostwaldschen Schule zu 0,560 Volt (ideale Tropf elektrode = 0), von der Nernstschen Schule zu

⁶⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 30 (1905).
⁶⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 846 (1905).
⁶⁶⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 297 (1905); **53**, 385 (1905).

⁶⁷⁾ Z. anorg. Chem. **46**, 170 (1905).
⁶⁸⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 641 (1905).
⁶⁹⁾ Wiener Monatshefte **26**, 1235 (1905).
⁷⁰⁾ Wiener Monatshefte **26**, 1265 (1905).
⁷¹⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 706 (1905).
⁷²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 824 (1905).
⁷³⁾ Am. Chem. J. **34**, 1 (1905). Vgl. auch Z. f. Elektrochem. **11**, 621 (1905).

⁷⁴⁾ Ann. d. Phys. [4] **16**, 410 (1905).
⁷⁵⁾ Ann. d. Phys. [4] **17**, 1018 (1905).
⁷⁶⁾ Z. physikal. Chem. **53**, 213 (1905).
⁷⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 904 (1905).
⁷⁸⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 33 (1905).
⁷⁹⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 385 (1905).
⁸⁰⁾ Z. anorg. Chem. **43**, 348 (1905).
⁸¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 797 (1905).

0,283 Volt ($H_2^{1/1} \cdot n$. H^- -Elektrode = 0) angenommen wird. Es hat jede dieser Zählungen gewisse Vorteile und gewisse Nachteile; sehr objektiv wurde diese Angelegenheit auf der letztjährigen Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft, auf welcher das genannte Thema zur Diskussion gestellt wurde, von den beiden Referenten R. Luthers⁸²⁾ und F. Krüger⁸³⁾ behandelt. — Eine andere Anregung Luthers⁸⁴⁾ betrifft gleichfalls eine Maßeinheitenfrage, nämlich der Vorschlag, die Verbindungsgewichte dem C.-G.-S.-System unter Zugrundelegung des Faraday'schen Gesetzes einzufügen. Daß dieses Gesetz eines der beglaubigtesten und exaktesten gültigen ist, ist ja bekannt. Daß es auch bei vorhandener Elektrosthenolyse aufrecht bleibt, konnte erst jüngst Th. W. Richardson⁸⁵⁾, wohl einer der präzisesten und geschicktesten Experimentatoren, im Vereine mit B. S. Lacy nachweisen. — Das elektrochemische Äquivalent von Tellur wurde von G. Gallo⁸⁶⁾ bestimmt. — J. Billitzer⁸⁷⁾ setzt seine Studien über kapillarelektrische Erscheinungen fort und diskutiert die Theorie der Tropfelektrode, die bekanntlich bei der Festlegung des absoluten Nullpunktes des Potentiales bisher eine sehr wichtige Rolle spielt.

Zur Theorie der elektrolytischen Lösungstensionen, die ja zu den für das chemische und elektrochemische Verhalten der einzelnen Elemente wesentlichsten Konstanten gehören, hegt eine Reihe von Überlegungen allgemeinen Charakters von seitens C. Fredenhagens⁸⁸⁾ vor, die sich jedoch einer auszugsweisen Wiedergabe entziehen; bemerkt sei nur, daß sie auch gerade vom Standpunkt nichtwässriger Lösungsmittel von Interesse sind. Auch in spezieller Beziehung ist unsere Kenntnis von Lösungstensionen im Berichtsjahre erfreulicher Weise erweitert worden. F. Boericke⁸⁹⁾ hat in einer schönen Experimentaluntersuchung das elektromotorische Verhalten des Broms eingehend geprüft, und als Mittelwert aus einer großen Zahl von Bestimmungen für das elektrolytische Potential von Br_2 den Wert 1,098 Volt ($18^\circ C$) gefunden; R. Luther und G. V. Sammet⁹⁰⁾ haben in einer weit ausgreifenden und äußerst lehrreichen Arbeit, das Gleichgewicht $HJO_3 + 5HJ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ und $HBrO_3 + 5HBr \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ betreffend, das Jod-Jodat- und Jod-Jodid-, sowie das Brom-Bromat- und Brom-Bromid-Potential ermittelt, so daß, zusammengehalten mit bereits vorliegenden analogen Chlorwerten, die Gleichgewichts- und Potentialverhältnisse der drei Halogene in Beziehung zu Haloid und Halogenat sehr exakt bekannt sind. Eine große Zahl der zur Ausführung dieser

Messungen erforderlichen Hilfsbestimmungen ist gleichfalls sehr wertvoll. Die Stellung von K, Na und Ca in der Spannungsreihe der Elemente bei hohen Temperaturen wurde von H. Danneel und L. Stockem⁹¹⁾ festgesetzt; demgemäß vertauschen oberhalb $800^\circ C$ und Na, nicht aber Ca und K ihre Lage in der Spannungsreihe. — Schon an früherer Stelle wurde eine Untersuchung R. Abeggs über Thalliumsalze erwähnt; im Vereine mit J. F. Spencer⁹²⁾, von dem auch eine Arbeit über die elektrische Wirksamkeit verd. Amalgame herrührt⁹³⁾, exemplifiziert er weiterhin an dem Beispiel der Thalliumsalze einzelne den Elektroaffinitätsbegriff betreffende Anschauungen⁹⁴⁾, bestimmt das Thallo-Thalli-Potential, sowie überhaupt die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den einzelnen Wertigkeitsstufen dieses Metalls und deren Beziehungen zu Sauerstoff und den Halogenen. Gleichfalls auf Vorschlag Abeggs hat H. Schäfer⁹⁵⁾ die Elektroaffinität des Oxalations-, seine Dissoziationsverhältnisse und seine Tendenz, komplexe Salze zu bilden, Probleme, welche die physikalische Chemie nicht nur gelöst, sondern überhaupt erst gestellt hat, eingehend behandelt.

Die Frage, ob ein Element sowohl positive als negative Ionen aussenden kann, wird von Le Blanc⁹⁶⁾ auf Grund seiner Beobachtungen speziell am Tellur bejahend beantwortet, desgleichen auch von E. Müller und R. Nowakowsky⁹⁷⁾, die jedoch in manchen Einzelheiten, auch hinsichtlich der Bedeutung, die sie der genannten Besonderheit beimesse, mit Le Blanc nicht völlig übereinstimmen. Sie finden die von E. Müller und R. Lucas⁹⁸⁾ gegebene Theorie der Zerstäubung als eines Phänomens der vorübergehenden Bildung minderwertiger Ionen bestätigt⁹⁹⁾. A. Mazzucchelli¹⁰⁰⁾ berichtet über das elektrolytische Potential der Chromsalze und berührt gleichfalls das nun schon vielfach behandelte Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls. F. W. Küster¹⁰¹⁾ setzt, teilweise im Vereine mit E. Heberlein, seine schönen, die Gleichgewichtsverhältnisse des S^{II} -Ions aufklärenden Beobachtungen, die ja bekanntlich auch zu einer sehr annähernden Bestimmung des elektrolytischen Potentials des Schwefels geführt haben, an Lösungen von Polysulfiden fort. Auf die bei deren Elektrolyse auftretenden eigentümlichen periodischen Vorgänge an der Elektrode¹⁰²⁾ sei besonders aufmerksam gemacht.

⁸²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 777 (1905).

⁸³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 780 (1905).

⁸⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 273 (1905).

⁸⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 232 (1905).

⁸⁶⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5], **14** I, 23, 104 (1905).
⁸⁷⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 167 (1906).
⁸⁸⁾ Ann. d. Phys. [4] **17**, 285, 332 (1906). Z. f. Elektrochem. **11**, 496 (1905).

⁸⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 57 (1905).

⁹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 293 (1905). Z. physikal. Chem. **53**, 641 (1905).

⁹¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 209 (1905).
⁹²⁾ Z. anorg. Chem. **44**, 379 (1905).

⁹³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 681 (1905).

⁹⁴⁾ Vgl. auch R. Abegg, Valenztheorie, Z. anorg. Chem. **43**, 116 (1905); Abegg und Hinrichsen, Z. anorg. Chem. **43**, 122 (1905).

⁹⁵⁾ Z. anorg. Chem. **45**, 293 (1905).

⁹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 813 (1905).

⁹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 931 (1905).

⁹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 521 (1905).

⁹⁹⁾ Vgl. auch Berl. Berichte **38**, 3779 (1905), Herstellung kolloidalen Lösungen von Selen und Schwefel durch elektrische Verstäubung.

¹⁰⁰⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 417 (1905).

¹⁰¹⁾ Z. anorg. Chem. **43**, 53 (1905); **44**, 431 (1905).

¹⁰²⁾ Z. anorg. Chem. **46**, 113 (1905).

Metallpotentiale gegen die entsprechenden Metallo-Metalli-Lösungen, und zwar vorzugsweise Kupfer und seine beiden Wertigkeitsstufen betreffend, sowie insbesonders deren chemische Übertragbarkeit werden von F. r. F i s c h e r¹⁰³⁾ in einer an Beobachtungen reichen Arbeit behandelt; bezüglich einzelner Resultate möchte Ref., der an dieser Frage vielleicht ein wenig interessiert ist, auf eine kurze, anschließende Bemerkung von R. L u t h e r¹⁰⁴⁾ hinweisen.

Ein ganzer Komplex noch vielfach ungelöster Fragen, die der Theorie und dem Experiment noch mancherlei Arbeit übrig lassen, liegt auf jenem Gebiete, das gewisse Potentialanomalitäten, die scheinbar außerhalb des Rahmens der N e r n s t - sche Potentialformel fallen, zum Gegenstande hat. Kathodischerseits hat J. T a f e l¹⁰⁵⁾ in einigen sehr ausführlichen Untersuchungen die Polarisation bei kathodischer H₂-Entwicklung, dann die Beziehung zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung aufzuklären unternommen, und es ist ihm gelungen, nachzuweisen, daß die bei der Elektrolyse verd. Schwefelsäure auftretende plötzliche Depression des Kathodenpotentials durch äußerst geringe Platinmengen veranlaßt werden, die, anodisch aufgelöst, an die Kathode gelangen und dort durch eine wahrscheinlich katalytisch hervorgerufene Veränderung der Oberfläche die genannte Erscheinung verursachen. Die Empfindlichkeit der einzelnen Metalle gegen Platin ist sehr verschieden; bei Silber z. B. genügt weniger als 0,0001 mg Pt, um an einer Oberfläche von 10 qcm die Depression herbeizuführen. Gold übt eine dem Platin nur entfernt analoge Wirkung aus.

Auch bezüglich der so vielfach auftretenden Passivitätsscheinungen, die das höchste Interesse beanspruchen, herrschen noch beträchtliche Meinungsverschiedenheiten. Die Vorteile der Gasbeladungs- gegenüber der Oxydtheorie faßt C. F r e d e n h a g e n¹⁰⁶⁾ dahin zusammen, daß erstere weiter zu führen vermag als letztere, indem sich ihr bisher alle bekannt gewordenen Erscheinungen subsumieren lassen. Den Standpunkt W. J. M ü l l e r s¹⁰⁷⁾ in dieser Frage haben wir schon im Vorjahr präzisiert; Studien¹⁰⁸⁾ über das Verhalten von Zink und Mangan als Anoden geben ihm neuerlichen Anhalt für seine Theorie, die in einer Änderung der Wertigkeit die Passivitätsursache sieht¹⁰⁹⁾. In mancher Beziehung berühren sich übrigens seine Ansichten mit den seinerzeit von K r ü g e r und F i n k e l s t e i n¹¹⁰⁾ geäußerten

¹⁰³⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 55 (1905).

¹⁰⁴⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 626 (1905).

¹⁰⁵⁾ J. T a f e l, teilweise im Verein mit K. S c h m i t z, K. N a u m a n n und B. E m m e r t, Z. physikal. Chem. **50**, 641, 713 (1905); **52**, 349 (1905).

¹⁰⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 857 (1905).

¹⁰⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 823 (1905).

¹⁰⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 755 (1905).

¹⁰⁹⁾ Vgl. auch seine und J. K ö n i g s b e r g e r s optische Versuche, die in Hinblick auf die Auffassung der Passivität als eine durch eine Oxydschicht hervorgerufene Erscheinung die Größe der kleinsten optisch und elektromotorisch noch wirk-samen Schichtdicken zum Gegenstande haben; Physikal. Zeitschr. **6**, 847, 849 (1905).

¹¹⁰⁾ Z. physikal. Chem. **39**, 91 (1902).

Anschaunungen. Ein Anhänger der Oxydtheorie ist R. R u e r¹¹¹⁾. Er leitet seine Argumente aus dem Verhalten von Platin gegen Wechselstrom her, das er ausführlich und, fast könnte man sagen, auch abschließend behandelt; er weist im Gegensatz zu A. B r o c h e t und J. P e t i t¹¹²⁾, die sich ebenfalls eingehend mit Wechselstromelektrolyse beschäftigen, nach, daß die Platinauflösung auf wechselnder Oxydation und Reduktion beruht; die kathodische Komponente des Wechselstroms ist durch ein Reduktionsmittel, die anodische durch ein Oxydationsmittel ersetztbar. Gleichfalls auf Wechselstromversuche gestützt, hält L e B l a n c¹¹³⁾ die Passivität für ein Reaktionsgeschwindigkeitsphänomen, indem er dieselbe auf die Langsamkeit der Ionenbildung zurückführt. Die Einwände von B r o c h e t und P e t i t¹¹⁴⁾ gegen seine Theorie der Wechselstromelektrolyse werden von L e B l a n c zurückgewiesen. Jedenfalls liegt hier ein außerordentlich wichtiger Schritt vor, Bildungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen und schwer löslicher Niederschläge, sowie auch, in weiterer Fortsetzung dieser interessanten Arbeiten, die Stabilitätszeiten organischer Radikale zu messen¹¹⁵⁾. — Ein entschiedener Gegner der Oxydtheorie ist L M a r i n o¹¹⁶⁾; er belegt seine Ansichten mit Versuchen an Molybdän.

Hinsichtlich der Häufigkeit der Passivitätserscheinungen vergleiche man auch einzelne Beobachtungen von G. B a b o r o v s k ý¹¹⁷⁾ an Magnesiumanoden und dann etwa auch die Mitteilung, die R. L u t h e r¹¹⁸⁾ im Verein mit S t u e r zur Ozonfrage publiziert, und die manche ungeklärte und diskutablen Punkte freilegt. Die spezielle Natur des Elektrodenmetalls wird von J. B. W e s t - h a v e r¹¹⁹⁾ an dem Beispiel des verschiedenen Verhaltens von Iridium, Platin und Rhodium als Anoden bei der Elektrolyse verd. Schwefelsäure illustriert.

In das Gebiet eigentümlicher spezifischer Beeinflussungen seitens des Elektrodenmaterials gehören auch dessen k a t a l y t i s c h e Wirkungen und die hierdurch veranlaßte auswählende Bevorzugung bestimmter Reaktionen an bestimmten Elektroden. Daß beispielsweise Bleisuperoxyd als Anode bei der elektrolytischen Oxydation von Chromsulfat zu Chromsäure eine derartige Rolle

¹¹¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 10, 661 (1905).

¹¹²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 102, 441 (1905); Compt. rend. **140**, 442, 655 (1905).

¹¹³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 8, 705 (1905).

¹¹⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 909 (1904).

¹¹⁵⁾ Eine kurze Notiz von T. H. G r o ß (Elektrochem. Zeitschr. **12**, 177 [1905]), ein paar Beobachtungen bei Wechselstromelektrolyse betreffend, sei gleichfalls an dieser Stelle erwähnt, weiters aber, und zwar mit ungleich größerem Nachdrucke, eine inhaltsreiche Mitteilung von Ph. G. G u n d r y (Z. physikal. Chem. **53**, 177 [1905]) über die mittlere Elektrodenspannung unter der Wirkung von Wechselstrom, die mannigfache Fragen aufrollt und beantwortet.

¹¹⁶⁾ Gaz. chim. ital. **35**, II, 193 (1905).

¹¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 465 (1905).

¹¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 832 (1905).

¹¹⁹⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 65 (1905); vgl. auch L u t h e r und B r i s l e e , Z. physikal. Chem. **45**, 216 (1903); **50**, 595 (1905).

spielt, konnte E. Müller und M. Soller¹²⁰⁾ nachweisen. Auch die elektrolytische Oxydation von NH₃ zu Nitrit und Nitrat ist vom Anodenmaterial in hohem Maße abhängig; bei Gegenwart von Kupfersalzen wird die Bildung von Nitrit aus NH₃ sehr beschleunigt, wie W. Traube und A. Biltz¹²¹⁾ zuerst gefunden haben. Die eigentliche Natur dieses spezifischen Einflusses, den E. Müller und Fr. Spitzer¹²²⁾ in bezug auf den genannten Oxydationsvorgang an einer ganzen Reihe von Anodenmaterialien prüften, ist wohl noch nicht völlig aufgeklärt; jedenfalls ist das Vorherrschen der Reaktion NH₃ → NO'₂ gegenüber NO'₂ → NO'₃ auch an die Gegenwart gewisser OH⁻-Konzentrationen geknüpft¹²³⁾. Ähnliche Erwägungen sind auch für den umgekehrten Vorgang der kathodischen Reduktion von Nitrat zu Nitrit maßgebend¹²⁴⁾. Auch hier sind passend behandelte Kupferelektroden, beziehungsweise Gegenwart von Kupfersalzen für die Nitritausbeute sehr förderlich; daß derartige Untersuchungen auch für die Technik von unmittelbarem Wert werden können, ist naheliegend. — Auch H. Sirk¹²⁵⁾ bringt einen nach Schlußweise und Versuchsgang allerdings andersartigen Beitrag zur katalytischen Beschleunigung von Elektrodenvorgängen (elektrolytische Chloratbildung an Platin), mißt aber seinen Resultaten in bezug auf die Entstehung von Chlorat bei der Chloridelektrolyse eine größere Bedeutung zu, als ihnen nach den bekannten Arbeiten von Foerster und Müller¹²⁶⁾ zukommt. — Sehr merkwürdig und bedeutsam sind weiterhin die von E. Müller und A. Schelle¹²⁷⁾ beobachteten, durch Fluor-, Chlor- und Bromionen bewirkten anomalen anodischen Polarisationen, zum Beispiel in verd. Schwefelsäure als Elektrolyt. Man erkennt aus alledem, wie verschiedenartige Einflüsse unter Umständen potentialbestimmend wirken können. Für eine einwandsfreie Deutung dieser und ähnlicher Verhältnisse muß noch mehr Versuchsmaterial abgewartet werden. — Theoretisch geklärter scheinen die Verhältnisse an der Aluminiumanode, bei welcher der sich ausbildende Übergangswiderstand deren Eignung als Wechselstromgleichrichter bedingt¹²⁸⁾.

Die zur elektrolytischen Abscheidung der Metalle der Eisengruppe, Fe, Co, Ni, aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale werden von G. Coffetti und F. Foerster¹²⁹⁾ ermittelt, Margrete Böse¹³⁰⁾ berichtet über anodische Zersetzungsvorgänge bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen, Fr. Spitz-

er¹³¹⁾ über das mit dem bekannten Vorlesungsversuch der Umkehrung des Danielelementes in engem Zusammenhang stehende elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegen ihre cyankalischen Lösungen und über die Bedingungen ihrer elektrolytischen Abscheidung. Manchen Anhaltspunkt über das gegenseitige Verhalten von Kupfer und Zink gibt auch eine Mitteilung von O. Sackur¹³²⁾ über Cu-Zn-Legierungen.

Allseitiges Interesse beansprucht eine Arbeit von W. Nernst und E. S. Merriam¹³³⁾ zur Theorie des Reststromes, in welcher die Nernstsche Theorie der fallweisen Zurückführung der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System auf Diffusionsgeschwindigkeit eine ganz überraschende Anwendung findet. Man wird diese Untersuchung, die mannigfache, aus scheinbar zusammenhanglosen Gebieten stammende Theorien einheitlich verwertet, nicht ohne eine gewisse Bewunderung lesen. Ganz auf dem Boden der von Nernst in die theoretische Elektrochemie eingeführten Anschauungs- und Ausdrucksweise steht M. Wildermanns Theorie¹³⁴⁾ der durch Lichtwirkung hervorgerufenen galvanischen Elemente, die sich hinsichtlich der Formeln für die elektromotorische Kraft sinngemäß der Nernstschen Theorie der galvanischen Kette anschließt und sich wohl auch anschließen muß. Sehr nützlich ist eine kritische Studie von Mels Jerrum¹³⁵⁾, die das für experimentelle Untersuchungen oft recht störende Diffusionspotential zwischen angrenzenden Lösungen durch Zwischenschaltung einer konz. KCl-Lösung zu eliminieren lehrt. — Eine Reihe von Fragen hinsichtlich der Wärmetönung an den Elektroden bei elektrolytischen Vorgängen, der Temperaturunterschiede zwischen Elektroden und Elektrolyt und des Einflusses der Temperatur auf die Bildung bestimmter Körper bei elektrolytischen Prozessen legt sich M. Moldenhauer¹³⁶⁾ vor; in betreff der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, desgleichen auch hinsichtlich der Untersuchung von Z. Karaoğlanoğlu¹³⁷⁾ über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisesalzlösungen. — Über technische Verwertung von Quecksilbervoltametern berichtet H. Daniel¹³⁸⁾.

Eine Reihe hochwichtiger, theoretisch und experimentell bedeutsamer Arbeiten entspringen zwar nicht unmittelbar theoretisch-elektrochemischen Überlegungen, liefern jedoch, gleichsam im übertragenen Wirkungskreise, auch in letzterer Beziehung sehr wertvolles Material: es sind dies einzelne Arbeiten, die das (Dissoziations-)Gleichgewicht im Gasraume zum Gegenstande haben, und die, oft ganz entlegene Temperaturgebiete betreffend, durch die bewundernswerten Verketungen, welche die Thermodynamik liefert, unter Zugrundelegung thermischer Daten das Gleich-

¹²⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 863 (1905).

¹²¹⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 828 (1905).

¹²²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 917 (1905).

¹²³⁾ E. Müller und Fr. Spitzer, Berl. Berichte **38**, 778, 1188 (1905).

¹²⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 1190 (1905). Z. f. Elektrochem. **11**, 509 (1905).

¹²⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 261 (1905).

¹²⁶⁾ Vgl. Z. f. Elektrochem. **11**, 502 (1905).

¹²⁷⁾ Z. anorg. Chem. **48**, 112 (1905).

¹²⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 917 (1905).

¹²⁹⁾ Siehe Fr. Fischer, Z. anorg. Chem. **43**, 341 (1905); S. B. Charters, The Journ. of Phys. Chem. **9**, 110 (1905).

¹³⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 2934 (1905).

¹³¹⁾ Z. anorg. Chem. **44**, 237 (1905).

¹³²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 345, 391 (1905).

¹³³⁾ Berl. Berichte **38**, 2186 (1905).

¹³⁴⁾ Z. physikal. Chem. **53**, 235 (1905).

¹³⁵⁾ Proc. royal Soc. **74**, 369 (1905). Z. physikal. Chem. **52**, 209 (1905).

¹³⁶⁾ Z. physikal. Chem. **53**, 428 (1905).

¹³⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 307 (1905).

¹³⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 489 (1905).

¹³⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 139 (1905).

gewicht bei beliebigen Temperaturen berechnen und hieraus, bei der nahen, gleichfalls thermodynamischen Beziehung zwischen Gleichgewicht und elektromotorischer Kraft des entsprechenden Systems, auch diese letztere ermitteln lassen. In dieser Richtung seien etwa die folgenden Publikationen herausgegriffen: W. Nernst und H. v. Wartenberg¹³⁹⁾ über die Dissoziation des Wasserdampfes, aus welcher die Verfasser für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette bei $17^{\circ} 1,2302$ Volt berechnen, also einen höheren Wert, als seinerzeit E. Böse¹⁴⁰⁾ bei direkter Bestimmung der Spannung fand ($1,1392 \pm 0,0150$ Volt bei 25° und 760 mm Druck). In dieser Hinsicht vergleiche man auch die kritische Berechnung F. Haber¹⁴¹⁾ der gleichfalls auf thermodynamischem Wege zu einem mit obigem Werte nahe übereinstimmenden (1,212 Volt) gelangt, so daß die elektromotorische Kraft der Knallgaskette bei Zimmertemperatur wohl tatsächlich über 1,2 Volt liegend angesehen werden kann. Über die Gründe der experimentell zu niedrig gefundenen Zahl Böses äußert Haber¹⁴²⁾ Vermutungen. — Von gleichen Gesichtspunkten ausgehend und mit gleichen Behelfen haben Nernst und v. Wartenberg¹⁴³⁾ auch die CO_2 -Dissoziation behandelt. Wie das Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes mit der Knallgaskette, so steht der Dissoziationsgrad der CO_2 mit der Spannung einer anderen galvanischen Kombination in notwendigem Zusammenhang, die heute schon hohes theoretisches, dereinst wohl auch hohes technisches Interesse beanspruchen wird: mit dem Generatorgas- und Kohlenelement. Durch eine sehr sinnreiche und auch prinzipiell wichtige Anordnung — Verwendung von GlasalsElektrolyt — ist es F. Haber und A. Moser¹⁴⁴⁾ gelungen, das Kohlenoxydelement bei Temperaturen zwischen etwa 400 und 500° in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Theorie zu realisieren. Auch das Knallgaselement läßt sich auf gleiche Weise herstellen. Im Vereine mit G. van Oordt hat Haber¹⁴⁵⁾ ferner das Gleichgewicht zwischen NH_3 und seinen Elementen N_2 und H_2 und dessen Bildung aus diesen beiden Bestandteilen des näheren verfolgt. Von O. F. Töwer¹⁴⁶⁾ wurde das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf, Stickstoff, Stickoxyd und Wasserstoff festgelegt. Des hohen Interesses halber sei auch der Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen durch W. Nernst und K. Finkh¹⁴⁷⁾ und der Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls durch

¹³⁹⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, 1905, 35.

¹⁴⁰⁾ Z. physikal. Chem. **34**, 701 (1900); Z. physikal. Chem. **38**, 1 (1901).

¹⁴¹⁾ Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München, R. Oldenbourg, 1905, 160.

¹⁴²⁾ I. c.

¹⁴³⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905, 64.

¹⁴⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 593 (1905).

¹⁴⁵⁾ Z. anorg. Chem. **43**, 111 (1905); **44**, 341 (1905); **47**, 42 (1905). Vgl. auch Berthelot, Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1153 (1905); A. H. White und W. Melville, J. Am. Chem. Soc. **27**, 373 (1905); E. P. Perman, Proc. royal Soc. **76**, 167 (1905).

¹⁴⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 2945 (1905).

¹⁴⁷⁾ Z. anorg. Chem. **45**, 116, 126 (1905).

M. A. Hunter¹⁴⁸⁾ und des Wasserstoffsuperoxyds durch W. Nernst und K. Jellinek¹⁴⁹⁾ gedacht. Und an dieser Stelle mögen auch, zwar nicht mehr streng in unseren Bericht gehörig, die unmittelbar praktischen Verwertungen Erwähnung finden, die sich an das Wassergas¹⁵⁰⁾ und das Stickstoff-Sauerstoffgleichgewicht anlehnen und sich etwa an die Namen knüpfen: W. Allner¹⁵¹⁾ (zur Kenntnis der Bunsenflamme), F. v. Lepel¹⁵²⁾, A. Stavenhagen¹⁵³⁾ und seine Mitarbeiter, E. Rossi¹⁵⁴⁾, O. Scheuer¹⁵⁵⁾, J. Brode¹⁵⁶⁾ (sämtlich die Oxydation des Stickstoffs bei hoher Temperatur bzw. im Lichtbogen behandelnd).

Recht mannigfach sind weiterhin jene Mitteilungen, die sich auf die Herstellung bestimmter Verbindungen in wässriger Lösung mit Hilfe des elektrischen Stromes beziehen. Einige der hierhergehörigen Versuche wurden schon an anderer Stelle angeführt. Hier möchte Ref. noch auf den Versuch R. Ehrenfelds¹⁵⁷⁾ hinweisen, im Anschluß auf die seinerzeitigen Resultate von Coehn und Jahn CO_2 zu Ameisensäure zu reduzieren, wobei auch hier wieder die spezifische Natur des Elektrodenmaterials eine merkwürdige Rolle spielt. C. Marie¹⁵⁸⁾ berichtet über die elektrolytische Reduktion von Nitrozimtsäure, C. Mettler¹⁵⁹⁾ über die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen, H. D. Law¹⁶⁰⁾ über die elektrolytische Oxydation aliphatischer Aldehyde, M. G. Levy und M. Voghera¹⁶¹⁾ über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite. J. Möller¹⁶²⁾ bringt in zusammenfassender Darstellung eine Übersicht über die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen in der organischen Chemie.

Zu den wichtigeren elektroanalytischen Methoden, die im Berichtsjahre zur Ausarbeitung gelangten, gehört die Quecksilber- und Cadmiumbestimmung nach R. A. Smith¹⁶³⁾ und A. L. Davison¹⁶⁴⁾, die Nickel- und Silberbestimmung nach R. C. Snowden¹⁶⁵⁾, die elektrolytische Trennung von Eisen und Zink nach E. G. Currie¹⁶⁶⁾, die Bestimmung von Molybdän nach

¹⁴⁸⁾ Z. physikal. Chem. **53**, 441 (1905).

¹⁴⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 710 (1905).

¹⁵⁰⁾ Vgl. H. v. Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Wien, Fr. Deuticke, 1905, II. T. 2. Hälfte, 177 ff.

¹⁵¹⁾ Z. f. Gasbeleuchtung **48**, 1035, 1057, 1081
1107 (1905).

¹⁵²⁾ Berl. Berichte **38**, 2524 (1905).

¹⁵³⁾ Berl. Berichte **38**, 2171 (1905).

¹⁵⁴⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 89 (1905).

¹⁵⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 565 (1905).

¹⁵⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 752 (1905).

¹⁵⁷⁾ Berl. Berichte **38**, 4138 (1905).

¹⁵⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1248 (1905).

¹⁵⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 1745 (1905).

¹⁶⁰⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 7 (1905).

¹⁶¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 433 (1905).

¹⁶²⁾ Elektrochem. Ztschr. **11**, 227, 249 (1905);

¹⁶³⁾ **6**, 24, 51 (1905).

¹⁶⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 1270 (1905).

¹⁶⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 1275 (1905).

¹⁶⁶⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 392, 399 (1905).

¹⁶⁶⁾ Chem. News **91**, 247 (1905).

A. Chilesotti und A. Rozzi¹⁶⁷⁾, von Palladium nach R. Ambberg¹⁶⁸⁾. H. R. Carveth und W. R. Mott¹⁶⁹⁾ versuchten mit teilweise positivem Erfolge, Chrom elektrolytisch zu fällen.

Manche dieser stattlichen Reihe von Arbeiten greifen — gewiß nicht zu ihrem Nachteil — bereits merkbar in technisches Gebiet über. In ausgeprägterem Maßstabe ist dies beispielsweise der Fall bei der kritischen Überprüfung des bekannten Castner'schen Quecksilberverfahrens zur Gewinnung von Chlor und Alkali durch M. Le Blanc und C. Cantoni¹⁷⁰⁾, wohl auch bei der Anweisung P. Wöhlers¹⁷¹⁾ zur Herstellung metallischen Calciums für Laboratoriumszwecke. Recht interessant, besonders im Hinblick auf das Bettische Verfahren, sind die Angaben von H. Senne¹⁷²⁾ über die elektrolytische Raffination von Blei in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung. Der Beitrag G. Hostetters¹⁷³⁾ zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen sei gleichfalls genannt. — Eine letzte Arbeit aus dem Bodländer'schen Laboratorium, mitgeteilt durch R. Lucas¹⁷⁴⁾, handelt über die theoretisch maßgebenden Gesichtspunkte bei der Kaustizierung. — F. R. U. B.¹⁷⁵⁾ und G. W. A. Foster¹⁷⁶⁾ arbeiteten über die Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Chlor.

Man wird aus vorstehender, gedrängter Übersicht erkennen, welche Fülle von Anregungen und Anleitungen die theoretische Elektrochemie und ihre Nachbargebiete dem Schaffensfreudigen zu geben vermögen. Zwei große mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, bzw. mit elektrochemischen Fragen in oft nahein Zusammenhänge stehende Gebiete der physikalischen Chemie mußten der Raumbeschränkung halber aus dieser Zusammenfassung ganz ausgeschaltet werden: die Reaktionskinetik, und hier wieder speziell die Katalyse, und weiterhin die Kolloidchemie. Nur von letzterer soll noch, gleichwie im Vorjahr, eine ganz knappe Zusammenstellung der wichtigeren Arbeiten angezeigt werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Hier möchten wir nennen: A. Guttbier und seine Mitarbeiter, Einwirkung von H_2S auf selenige Säure¹⁷⁷⁾, anorganische Kolloide¹⁷⁸⁾, über kolloidale Silber¹⁷⁹⁾, über kolloidale Metalle der Platinreihe¹⁸⁰⁾; C. Paul und seine Mitarbeiter, gleichfalls über kolloidale Metalle der Platingruppe¹⁸¹⁾, kolloidales Selen¹⁸²⁾ und Tellur¹⁸³⁾; L. Vani-

n o¹⁸⁴⁾, Goldhydrosole; V. Henr¹⁸⁵⁾, theoretische und experimentelle Untersuchung über die Wirkungen der Enzyme, Toxine, Antitoxine und Agglutine; J. Billitzer¹⁸⁶⁾, Theorie der Kolloide; A. A. Noyes¹⁸⁷⁾, Darstellung und Eigenschaften kolloidalen Gemisches; W. Pauli¹⁸⁸⁾, physikalische Zustandsänderungen der Kolloide; Eiweißfällung durch Schwermetalle; W. Biltz¹⁸⁹⁾, Tagesfragen auf dem Gebiete der Kolloidchemie; A. Crusé¹⁹⁰⁾, elektrische Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen; A. Dumanski¹⁹¹⁾, über kolloidales Eisenhydroxyd; E. Jordis¹⁹²⁾ und Bechhold¹⁹³⁾, Theorie der Kolloide; Larguer des Bancels¹⁹⁴⁾, Einfluß von Elektrolyten auf die gegenseitige Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden; J. Due la ux¹⁹⁵⁾, Leitfähigkeit und osmotischer Druck kolloidalen Lösungen; H. Ley¹⁹⁶⁾, kolloidales CuO; A. Lottermoser¹⁹⁷⁾, kolloidale Silbersalze; A. Schmauß, elektrische Herstellung von kolloidalem Eisen¹⁹⁸⁾; über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloids im elektrischen Strom¹⁹⁹⁾; C. Benedict²⁰⁰⁾, kolloidale Lösungen; The Svedberg²⁰¹⁾, elektrische Darstellung einiger neuer kolloidaler Metalle.

Von Büchern und Monographien theoretisch-chemischen und elektrochemischen Inhalts, deren Erscheinen in das Berichtsjahr fällt, seien erwähnt: H. Jahn, Grundriß der Elektrochemie, zweite umgearbeitete Auflage; F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen; H. v. Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie, das nun in drei Abteilungen vollendet vorliegt; F. Foerster, die Elektrochemie wässriger Lösungen; H. Danneel, theoretische Elektrochemie²⁰²⁾; W. Löb, die Elektrochemie der organischen Verbindungen, dritte erweiterte Auflage; R. Lorenz²⁰³⁾, Elektrolyse geschmolzener Salze;

¹⁶⁷⁾ Gaz. chim. ital. **35**, I, 228 (1905).

¹⁶⁸⁾ Liebig's Ann. **341**, 235 (1905).
¹⁶⁹⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 231 (1905).
¹⁷⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 609 (1905).
¹⁷¹⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 612 (1905).
¹⁷²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 229 (1905).
¹⁷³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 889 (1905).
¹⁷⁴⁾ Nach Versuchen von Liebahn, Z. f. Elektrochem. **11**, 186 (1905). Dicse Z. **18**, 1137 (1905).

¹⁷⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 1310 (1905).
¹⁷⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 1781 (1905).
¹⁷⁷⁾ Z. anorg. Chem. **43**, 384 (1905).
¹⁷⁸⁾ Z. anorg. Chem. **44**, 225 (1905).
¹⁷⁹⁾ Z. anorg. Chem. **45**, 77 (1905).
¹⁸⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] **31**, 358, 452 (1905).
¹⁸¹⁾ Berl. Berichte **38**, 1398 (1905).
¹⁸²⁾ Berl. Berichte **38**, 526 (1905).
¹⁸³⁾ Berl. Berichte **38**, 534 (1905).

¹⁸⁴⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 129 (1905).
¹⁸⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 85 (1905).
¹⁸⁶⁾ Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **6**, 233 (1905).
¹⁸⁷⁾ Chem.-Ztg. **29**, 325 (1905).
¹⁸⁸⁾ Physik. Zeitschr. **6**, 201 (1905).
¹⁸⁹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 213 (1905).
¹⁹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 285, 288, 482 (1905).
¹⁹¹⁾ Chem. Zeitschr. **4**, 169 (1905).
¹⁹²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1647 (1905).
¹⁹³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1468, 1544 (1905).
¹⁹⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 2199 (1905).
¹⁹⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] **72**, 39 (1905).
¹⁹⁶⁾ Physik. Zeitschr. **6**, 506 (1905).
¹⁹⁷⁾ Ann. d. Phys. [4] **18**, 628 (1905).
¹⁹⁸⁾ Z. physikal. Chem. **52**, 733 (1905).
¹⁹⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 3616 (1905).
²⁰⁰⁾ Sammlung Göschen.

²⁰¹⁾ Engelshardt'sche Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 20 u. 21.

E. A b e l²⁰⁴), Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil; K. Drucker²⁰⁵), die Anomalie der starken Elektrolyte; B. W e i n s t e i n , Thermodynamik und Kinetik der Körper, u. a. m.

W i e n , im April 1906.

Über die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparate.

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckman, Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.

Von GEORG LOCKEMANN.

Bei einer Kontroverse über das geeignete Aktivierungsmittel für Zink im M a r s h s c h e n Apparate erklärt neuerdings A. G a u t i e r¹⁾ wieder wie bereits vor dreißig Jahren²⁾, daß dem Platin unbedingt der Vorzug zu geben sei, während Z o l t a n d e V a n o s s y³⁾ bei seinen Versuchen Kupfer und Platin als gleichwertig fand, jedoch das Platin seiner schnelleren Wirkung wegen für geeigneter hält.

Demgegenüber möchte ich darauf aufmerksam machen, daß ich bei meinen Untersuchungen über den Arsennachweis⁴⁾ den Einfluß der verschiedenen Aktivierungsmittel auf die Arsenwasserstoffentwicklung eingehend geprüft habe und zu dem Resultat gelangt bin, daß die Arsenprobe bei Anwendung von *Kupfersulfat* als Aktivierungsmittel am empfindlichsten ist. Allerdings muß man das Zink vor dem Einbringen in den Apparat verkupfern und alle anhaftende Kupferlösung sorgfältig abwaschen, da sonst, wenn das Kupfersalz mit der arsenhaltigen Flüssigkeit zusammengerät, den Beobachtungen G a u t i e r s gemäß tatsächlich ein erheblicher Teil des Arsens zurückgehalten wird. Eine analoge Erscheinung zeigt sich ja auch bei der Verwendung von Platinchlorid.

Die *Verkupferung* wird in der Weise ausgeführt, daß die zerkleinerten Zinkstücke (je 1,2—1,8 g) in einer Porzellanschale mit verd. Kupferlösung (1 T. Kupfervitriol, durch mehrmalige Kristallisation gereinigt, auf 200 T. Wasser) übergossen, etwa eine Minute lang darin hin und her gerüttelt und dann mehrmals mit Wasser abgespült werden. Auf Fließpapier getrocknet, lassen sich diese schwarz überzogenen Zinkstücke in verschlossenem Gefäß für den jeweiligen Gebrauch aufbewahren.

Bei Verwendung von derart verkupfertem Zink erhielt ich noch bei 0,0001 mg = 0,1 mmg As deutliche Spiegel, während bei platiniertem Zink die Grenze der Empfindlichkeit auf 0,001 mg = 1 mg sank. Die Furcht G a u t i e r s, daß durch das Kupfer Spuren von Arsen mit in den Apparat geraten könnten, dürfte kaum begründet sein, da

²⁰⁴⁾ Engelshardt sche Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 17.

²⁰⁵⁾ Ahrensche Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 10.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 35, 207 (1906); Ref. diese Z. 19, 1364 (1906).

²⁾ Annal. Chim. 9, 384 (1876).

³⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 35, 24 (1906).

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 416 (1905).

man sowieso nur das reinste durch mehrmalige Kristallisation von etwaigen Verunreinigungen befreite Kupfersulfat verwenden kann, und da bei den hier in Betracht kommenden Mengenverhältnissen auch etwaige Spuren von Arsen weit unter der Grenze der Nachweisbarkeit bleiben. Ich habe bei ungezählten Versuchen mit verkupfertem Zink *nie*, ohne vorherigen absichtlichen Arsenzusatz, auch nur den Anflug eines Spiegels erhalten.

C. Mai und H. H u r t⁵⁾ fanden unabhängig von mir ebenfalls, daß sich Kupfersulfat für die Aktivierung des Zinks besser eigne als Platinchlorid, und H. B. B i s h o p⁶⁾, welcher meine Methode nachprüfte, gelangte bei verkupfertem Zink zu der selben Empfindlichkeitsgrenze von 0,1 mmg.

Gewinnung des Borsulfides aus Ferrobor.

Von J. HOFFMANN.

(Eingeg. d. 6./6. 1906.)

B e r z e l i u s stellte das Borsulfid aus elementarem Bor durch Erhitzen im Schwefeldampf her¹⁾, W ö h l e r und D e v i l l e²⁾ durch gelindes Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffgas, F r e m y³⁾ aus einem Gemenge von glasiger Borsäure und Kohle durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff bei Luftabschluß.

Die einfachste Methode ist die W ö h l e r - D e v i l l e s che, doch kommt bei dieser Darstellung das Borsulfid sehr teuer zu stehen, da das amorphe Bor kostspielig ist⁴⁾. Das Borsulfid ist nach den von dem Verf. angestellten Versuchen aus dem viel billiger zu stehen kommenden Ferrobor⁵⁾ herstellbar, und ist diese Methode genau so leicht ausführbar wie die W ö h l e r - D e v i l l e s che.

Zur Herstellung des Borsulfides aus Ferrobor leitet man über die gepulverte Boridmasse vollkommen getrockneten Schwefelwasserstoff. Am

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 43, 557 (1904).

⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 28, 178 (1906).

¹⁾ Berzelius, Poggendorffs Ann. 2, 145 (1906).

²⁾ Wöhler und Deville, Ann. de Chim. [3] 52, 90; Liebigs Ann. 105, 72.

³⁾ Fremy, Ann. de Chim. [3] 38, 312; Compt. r. d. Acad. d. science 35, 27, 36, 178; Liebigs Ann. 84, 227; J. 1852, 341; 1853, 327.

⁴⁾ Bor hat nach H. Blüchers Auskunftsbuch für die chem. Industrie III. 1904 folgende Preise:

Bor amorph H M 55.—; 1 kg 500.—
Borpulver nach Moissan H „ 70.—; 1 „ 600.—
Bor krist. 1 g „ 6.—; 1 dg 55.—
Bor graphitartig 1 g „ 9.—; 1 dg 80.—

Bor amorph nach dem Preiskurant Kahlbaum Berlin 1 g M 8.—

Bor amorph nach dem Preiskurant E. Merck Darmstadt 1 g M 9.—

⁵⁾ 1 kg Ferrobor, 20% Bor enthaltend, aus den Goldschmidtschen Thermitwerken, kommt auf M 18.— zu stehen, ist daher im Vergleiche zum amorphen Bor etwa um das Zehnfache billiger.