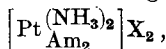
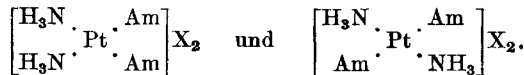


und bei zahlreichen Verbindungen:



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 Wernerschen 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 Absorptionsercheinung. Vielleicht, daß man aus den Wernerschen Anschauungen heraus für diese Erscheinungen wenigstens eine Arbeitshypothese ableiten kann.

H. Großmann - Berlin macht unter vollster Anerkennung der Wernerschen 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 Kalenderjahre 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. Mathews¹⁾ 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. Baur's²⁾; eine experimentelle Prüfung liegt in ausreichendem Maße noch nicht vor. G. Bruni und A. Manuelli³⁾ lenken die Aufmerksamkeit auf Äthylencyanid als Lösungsmittel, das eine ganz ungewöhnlich große molekulare Gefrierpunktniedrigung 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 dissoziiert. Dieselben Autoren⁴⁾ berichten über „hydrolytische“ Spaltungen in nichtwässrigen 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. Kremanns⁵⁾ 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 Halogenwasserstoffsäuren 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 anomal, so doch mit der Ionentheorie nicht unvereinbar. Eine hübsche Untersuchung, welche neuerdings dartut, daß das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderungen der Ionen, dann das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in gewissen Grenzen auch für nichtwässrige Systeme gültig ist, rührt von P. Dutoit und A. Levier⁹⁾ 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. Antony 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. Barger¹⁸⁾ 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 konstatiert. 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 nichtwässrigen Lösungsmitteln noch mancherlei erwünschte Arbeit zu tun. Und in diesem Zusammenhange sei nochmals auf verflüssigtes Ammoniak hingewiesen, mit dem H. P. Cady²¹⁾ Konzentrationselemente aufbaut, deren elektromotorische Kraft er theoretisch und experimentell ermittelt; eine sehr vollständige und umsichtig bearbeitete Monographie J. Bronns²²⁾ über flüssiges Ammoniak wird sicherlich dazu beitragen, das Interesse an diesem nun schon vielseitig erforschten Lösungsmittel noch zu erhöhen.

Im erwähnten Sinne ist auch eine Arbeit von L. Pissarschewsky 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 $2\text{KCl} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, die uns schwer 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 Vorjahre, 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 Zusammenhanges zwischen Dissoziationsgrad, Leitvermögen und innerer Reibung, zu welcher Frage ja schon aus den Kinderjahren der elektrolytischen Dissoziationstheorie, von deren Begründer Arrhenius, 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 Prinzipie versagt, mag auch weiteren Kreisen verdeutlichen, welche 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 Getman²⁹⁾ gefundenen Beziehungen zwischen Kristallwassergehalt und Gefrierpunktserniedrigung zu einer Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate verschiedener Substanzen in verschiedenen konz. Lösungen zu gelangen, und fassen schließlich³⁰⁾ ihre auf fast einundneinhalb 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 Zusammen-

setzungen 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. Bruni und A. Manuelli³¹⁾ 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 Hydratisierung 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 Hydratisierung mit wachsender Verdünnung zunehme. Hingegen vermag nach J. Zoppellari³⁴⁾ 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. Rücker³⁵⁾ aus der angeblich anomalen Löslichkeitsbeeinflussung von AgNO₃ durch AgNO₂, 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, welche letztere nach wie vor „weit über die Grenzen der eigentlichen Elektrochemie hinaus ihren befruchtenden 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

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).

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).

Ungesetzmäßigkeiten die Waffen entnimmt, um hiermit gegen die elektrolytische Dissoziations-theorie 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. Drea-per⁴⁰⁾, dessen neue Lösungstheorie wohl wenig Anklang finden dürfte.

Und wie eine übergroße Zahl von Forschungsergebnissen für die Berechtigung der Ionen-theorie, 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. De Forc-rands⁴²⁾ Auseinandersetzungen über die Voraus-sage 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. Bancrofts⁴⁴⁾ 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 rührt 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. Tjijstra⁴⁸⁾ 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 dürften als die tatsächlich gemessenen. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur würden manche Unstimmigkeiten des Massenwirkungsgesetzes verschwinden. Von anderem Gesichtspunkte ausgehend, sucht C. Lie-

benow⁴⁹⁾ 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 Experimentalunter-suchung 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. Mc Bain⁵¹⁾ 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 Mc Bain⁵⁶⁾, G. Kümmell und K. Drucker auf verschiedenen Wegen einen Einblick zu gewinnen. Die Arbeit des ersteren 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. Hoffmann⁶¹⁾ zum Nachweise 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. Abegg und J. F. Spencer⁶²⁾ 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 Bodländer'schen 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⁾ l. 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. S h e r i l l und S. S k r o w r o n s k i⁶⁴⁾ in Angriff genommen. Die Störung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen dem Ferrocyanokomplex im Ferrocyankalium und den Ferro-Einzelionen zugunsten der letzteren unter dem Einflusse von Licht verdient ein über diesen singulären Fall hinausreichendes Interesse; F. H a b e r⁶⁵⁾ 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. L u t h e r s und F. r. W e i g e r t s⁶⁶⁾ gedacht, welche die durch Belichtung bewirkte umkehrbare Gleichgewichtsverrückung im homogenen Anthrazen-Dianthrazensystem zum Gegenstande haben, ein typisches Beispiel eines durch fortgesetzte Vernutzung photochemischer Energie ermöglichten, vom wahren Gleichgewichte weit abliegenden, stationären Dauerzustandes.

Chemische und elektrochemische Methoden führen R. L u t h e r und B. K r s n j a v i⁶⁷⁾ zur Annahme komplexer Verbindungen zwischen einzelnen Schwermetallen, wie Kupfer, und CO_2 . In einer ausführlichen und detailreichen Arbeit, deren Studium im Originale empfohlen sei, teilt K. D r u c k e r⁶⁸⁾ 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. W e g s c h e i d e r über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren⁶⁹⁾ und über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren⁷⁰⁾ und J. W a l k e r⁷¹⁾ über die Theorie amphoterer Elektrolyte. Den Dissoziationszustand von HNO_3 in wässriger Lösung sucht P. B o g d a n⁷²⁾ durch Verteilungsversuche zwischen Wasser und Äther zu ermitteln; das O s t w a l d s c h e Verdünnungsgesetz ergibt sich hierbei als gut stimmend.

In kryoskopischer Beziehung ist aus dem Berichtsjahre ganz insbesondere eine Arbeit von H. N. M o r s e und J. C. W. F r a z e r⁷³⁾ 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. W i l d e r m a n n s⁷⁴⁾ auf dem Gebiete der Kryoskopie werden von W. N e r n s t und H. H a u s r a t h⁷⁵⁾ zurückgewiesen. — J. B. G o e b e l⁷⁶⁾ und, ihm entgegend, K. D r u c k e r⁷⁷⁾ bringen Diskussionen zur V a n 't H o f f s c h e n Gefrierpunktsformel. Auch die Ausführungen von A. S m i t s⁷⁸⁾ 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 des) für starke Elektrolyte gültigen Massenwirkungsgesetzes steht die Arbeit von F. H o f f m a n n und K. L a n g b e c k⁷⁹⁾, welche die von J a h n für die erweiterte Theorie verd. Lösungen seinerzeit aufgestellten Formeln auf anomale Löslichkeitsbeeinflussungen anwenden, also auf Fälle, die sich aus dem bekannten einfachen N e r n s t s c h e n Beeinflussungsgesetze nicht herleiten lassen; eine schöne Bestätigung erhält letzteres Gesetz neuerdings durch F. W. K ü s t e r und G. D a h m e r⁸⁰⁾ an dem Beispiele der Löslichkeit von BaSO_4 in Chromoxydsalzlösungen. Eine alle diese Fragen der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze ebenfalls streifende Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie sucht R. M a l m s t r ö m⁸¹⁾ 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 V o r g ä n g e an den E l e k t r o d e n behandeln, ist die Kenntnis der Elektrodenpotentiale, unter denen diese Vorgänge verlaufen, von entscheidender Wichtigkeit. In der Skala dieser stets nur relativen Potentialwerte ist die Nullpunktsfestlegung 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 Ausdruck kommen, daß die normale Kalomelektrode von der O s t w a l d s c h e n Schule zu 0,560 Volt (ideale Tropfelektrode = 0), von der N e r n s t s c h e n 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 ($H_2^{1/1}$ -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. Luther⁸²⁾ und Fr. Krüger⁸³⁾ behandelt. — Eine andere Anregung Luthers⁸⁴⁾ betrifft gleichfalls eine Maßeinheitenfrage, nämlich der Vorschlag, die Verbindungsgewichte dem C.-G.-S.-System unter Zuerkennung des Faraday'schen Gesetzes einzufügen. Daß dieses Gesetz eines der beglaubigsten und exaktest gültigen ist, ist ja bekannt. Daß es auch bei vorhandener Elektrosthenolyse aufrecht bleibt, konnte erst jüngst Th. W. Richards⁸⁵⁾, 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 kapillarelektische Erscheinungen fort und diskutiert die Theorie der Tropfelektrode, die bekanntlich bei der Festlegung des absoluten Nullpunktes des Potentials 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, liegt eine Reihe von Überlegungen allgemeinen Charakters von seitens C. Fredenhagen⁸⁸⁾ vor, die sich jedoch einer auszuweisen 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. Boerick⁸⁹⁾ 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 $H_2O_3 + 5HJ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ 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 $800^\circ C$ Ca und Na, nicht aber Ca und K ihre Lage in der Spannungsreihe. — Schon an früherer Stelle wurde eine Untersuchung R. A. Beggs 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 Metalles und deren Beziehungen zu Sauerstoff und den Halogenen. Gleichfalls auf Vorschlag A. Beggs 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 beimessen, 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 Metalles. F. W. Küster¹⁰¹⁾ setzt, teilweise im Vereine mit E. Heberlein, seine schönen, die Gleichgewichtsverhältnisse des S'' -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.

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. A. Beggs, Valenztheorie, Z. anorg. Chem. **43**, 116 (1905); A. Beggs und H. Inrichsen, 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 kolloidaler 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).

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).

Metallpotentiale gegen die entsprechenden Metallo-Metalli-Lösungen, und zwar vorzugsweise Kupfer und seine beiden Wertigkeitsstufen betreffend, sowie insbesondere 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 Passivitätserscheinungen, die das höchste Interesse beanspruchen, herrschen noch beträchtliche Meinungsverschiedenheiten. Die Vorzüge 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 Vorjahre 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

Anschauungen. 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 Gegensatze 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 ersetzbar. 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 ungelöste und diskutabile 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 katalytische Wirkungen und die hierdurch veranlaßte auswählende Bevorzugung bestimmter Reaktionen an bestimmten Elektroden. Daß beispielsweise Bleisuperoxyd als Anode bei der elektrolitischen 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 P. H. 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).

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 wirksamen Schichtdicken zum Gegenstande haben; *Physikal. Zeitschr.* **6**, 847, 849 (1905).

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

spielt, konnte E. Müller und M. Soller¹²⁰⁾ nachweisen. Auch die elektrolytische Oxydation von NH_3 zu Nitrit und Nitrat ist vom Anodenmaterial in hohem Maße abhängig; bei Gegenwart von Kupfersalzen wird die Bildung von Nitrit aus NH_3 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 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}'_2$ gegenüber $\text{NO}'_2 \rightarrow \text{NO}'_3$ 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 Werte 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. Scheller¹²⁷⁾ beobachteten, durch Fluor-, Chlor- und Bromionen bewirkten anomalen anodischen Polarisierungen, zum Beispiel in verd. Schwefelsäure als Elektrolyt. Man erkennt aus alledem, wie verschiedenartige Einflüsse unter Umständen potentialbestimmend wirken können. Für eine einwandfreie Deutung dieser und ähnlicher Verhältnisse muß noch mehr Versuchsmaterial abgewartet werden. — Theoretisch geklärt 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 Bose¹³⁰⁾ berichtet über anodische Zersetzungsvorgänge bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen, Fr. Spit-

zer¹³¹⁾ über das mit dem bekannten Vorlesungsversuch der Umkehrung des Danielementes in engem Zusammenhang stehende elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegen ihre cyanalkalischen 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 Nernst'sche 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 Nernst'schen Theorie der galvanischen Kette anschließt und sich wohl auch anschließen muß. Sehr nützlich ist eine kritische Studie von Mels Bjerrum¹³⁵⁾, 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. Karaglanow¹³⁷⁾ über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen. — Über technische Verwertung von Quecksilbert voltametern berichtet H. Danneel¹³⁸⁾.

Eine Reihe hochwertiger, 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° 1,2302 Volt berechnen, also einen höheren Wert, als seinerzeit E. Bose¹⁴⁰⁾ bei direkter Bestimmung der Spannung fand (1,1392 ± 0,0150 Volt bei 25° und 760 mm Druck). In dieser Hinsicht vergleiche man auch die kritische Berechnung F. H. abers¹⁴¹⁾ 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 Boses äußert H. abers¹⁴²⁾ Vermutungen. — Von gleichen Gesichtspunkten ausgehend und mit gleichen Behelfen haben Nernst und v. Wartenberg¹⁴³⁾ auch die CO₂-Dissoziation behandelt. Wie das Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes mit der Knallgaskette, so steht der Dissoziationsgrad der CO₂ 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 Glas als Elektrolyt — ist es F. H. abers 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 H. abers¹⁴⁵⁾ ferner das Gleichgewicht zwischen NH₃ und seinen Elementen N₂ und H₂ und dessen Bildung aus diesen beiden Bestandteilen des näheren verfolgt. Von O. F. Tower¹⁴⁶⁾ 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 Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls durch

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 CO₂ 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 Kadmiumbestimmung nach R. A. Smith¹⁶³⁾ und A. L. Davison¹⁶⁴⁾, die Nickel- und Silberbestimmung nach R. C. Snowdon¹⁶⁵⁾, 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); **12**, 6, 24, 51 (1905).

¹⁶³⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 1270 (1905).

¹⁶⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 1275 (1905).

¹⁶⁵⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 392, 399 (1905).

¹⁶⁶⁾ Chem News **91**, 247 (1905).

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. Oldenburg, 1905, 160.

¹⁴²⁾ l. 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. Permann, Proc. royal Soc. **76**, 167 (1905).

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

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

A. Chilesotti und A. Rozzi¹⁶⁷), von Palladium nach R. Amberg¹⁶⁸). 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 Nachteile — bereits merkbar in technisches Gebiet über. In ausgeprägterem Maßstabe ist dies beispielsweise der Fall bei der kritischen Überprüfung des bekannten Castnerschen Quecksilberverfahrens zur Gewinnung von Chlor und Alkali durch M. Le Blanc und C. Cantoni¹⁷⁰), wohl auch bei der Anwendung P. Wöhlers¹⁷¹) zur Herstellung metallischen Calciums für Laboratoriumszwecke. Recht interessant, besonders im Hinblick auf das Bettssche Verfahren, sind die Angaben von H. Senne¹⁷²) über die elektrolytische Raffination von Blei in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung. Der Beitrag G. Hosteletts¹⁷³) zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen sei gleichfalls genannt. — Eine letzte Arbeit aus dem Bodländerschen Laboratorium, mitgeteilt durch R. Lucas¹⁷⁴), handelt über die theoretisch maßgebenden Gesichtspunkte bei der Kaustizierung. — Fr. R. uß¹⁷⁵) 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 Nachbarggebiete dem Schaffensfreudigen zu geben vermögen. Zwei große mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, bzw. mit elektrochemischen Fragen in oft nahestehenden Zusammenhängen 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 Vorjahre, eine ganz knappe Zusammenstellung der wichtigeren Arbeiten angeführt werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Hier möchten wir nennen: A. Gutbier und seine Mitarbeiter, Einwirkung von H₂S auf selenige Säure¹⁷⁷), anorganische Kolloide¹⁷⁸), über kolloidales Silber¹⁷⁹), über kolloidale Metalle der Platinreihe¹⁸⁰); C. Paal und seine Mitarbeiter, gleichfalls über kolloidale Metalle der Platingruppe¹⁸¹), kolloidales Selen¹⁸²) und Tellur¹⁸³); L. Vani-

no¹⁸⁴), Goldhydrosole; V. Henri¹⁸⁵), theoretische und experimentelle Untersuchung über die Wirkungen der Enzyme, Toxine, Antitoxine und Agglutine; J. Billitzer¹⁸⁶), Theorie der Kolloide; A. A. Noyes¹⁸⁷), Darstellung und Eigenschaften kolloidaler Gemische; W. Pauli¹⁸⁸), physikalische Zustandsänderungen der Kolloide; Eiweißfällung durch Schwermetalle; W. Biltz¹⁸⁹), Tagesfragen auf dem Gebiete der Kolloidchemie; A. Cruse¹⁹⁰), elektrische Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen; A. Dumanski¹⁹¹), über kolloidales Eisenhydroxyd; E. Jordis¹⁹²) und Bechhold¹⁹³), Theorie der Kolloide; Languier des Bancels¹⁹⁴), Einfluß von Elektrolyten auf die gegenseitige Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden; J. Duclaux¹⁹⁵), Leitfähigkeit und osmotischer Druck kolloidaler 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. Benedicks²⁰⁰), 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;

¹⁸⁴) Berl. Berichte **38**, 463 (1905).

¹⁸⁵) Z. physikal. Chem. **51**, 19 (1905). Diese teilweise polemische Arbeit sowie die in ihr zitierten und besprochenen Untersuchungen greifen weit hinein in das Gebiet der Chemie kolloidaler Lösungen und in das der Kinetik und entrollen eine große Zahl zurzeit sehr aktueller Fragen. An dieser Stelle muß sich jedoch Ref. mit diesem einfachen Hinweise begnügen.

¹⁸⁶) Z. physikal. Chem. **51**, 129 (1905).

¹⁸⁷) J. Am. Chem. Soc. **27**, 85 (1905).

¹⁸⁸) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **6**, 233 (1905).

¹⁸⁹) Chem.-Ztg. **29**, 325 (1905).

¹⁹⁰) Physik. Zeitschr. **6**, 201 (1905).

¹⁹¹) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 213 (1905).

¹⁹²) Z. f. Elektrochem. **11**, 285, 288, 482 (1905).

¹⁹³) Chem. Zeitschr. **4**, 169 (1905).

¹⁹⁴) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1647 (1905).

¹⁹⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1468, 1544 (1905).

¹⁹⁶) Berl. Berichte **38**, 2199 (1905).

¹⁹⁷) J. prakt. Chem. [2] **72**, 39 (1905).

¹⁹⁸) Physik. Zeitschr. **6**, 506 (1905).

¹⁹⁹) Ann. d. Phys. [4] **18**, 628 (1905).

²⁰⁰) Z. physikal. Chem. **52**, 733 (1905).

²⁰¹) Berl. Berichte **38**, 3616 (1905).

²⁰²) Sammlung Götschen.

²⁰³) Engelhardt'sche Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 20 u. 21.

¹⁶⁷) Gaz. chim. ital. **35**, I, 228 (1905).
¹⁶⁸) Liebigs 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 Lieban, Z. f. Elektrochem. **11**, 186 (1905). Diese 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] **71**, 358, 452 (1905).
¹⁸¹) Berl. Berichte **38**, 1398 (1905).
¹⁸²) Berl. Berichte **38**, 526 (1905).
¹⁸³) Berl. Berichte **38**, 534 (1905).

E. A bel²⁰⁴), Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil; K. Drucker²⁰⁵), die Anomalie der starken Elektrolyte; B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, u. a. m.

Wien, im April 1903.

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 geeignetste Aktivierungsmittel für Zink im Marshschen Apparate erklärt neuerdings A. Gautier¹) wieder wie bereits vor dreißig Jahren²), daß dem Platin unbedingt der Vorzug zu geben sei, während Zoltan de Vamossy³) 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 zusammengedrückt, den Beobachtungen Gautiers 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 verkupferten Zink erhielt ich noch bei 0,0001 mg = 0,1 mmg As deutliche Spiegel, während bei platinierter Zink die Grenze der Empfindlichkeit auf 0,001 mg = 1 mg sank. Die Furcht Gautiers, daß durch das Kupfer Spuren von Arsen mit in den Apparat geraten könnten, dürfte kaum begründet sein, da

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 verkupferten Zink nie, ohne vorherigen absichtlichen Arsensatz, auch nur den Anflug eines Spiegels erhalten.

C. Mai und H. Hurt⁵) fanden unabhängig von mir ebenfalls, daß sich Kupfersulfat für die Aktivierung des Zinks besser eigne als Platinchlorid, und H. B. Bishop⁶), welcher meine Methode nachprüfte, gelangte bei verkupferten Zink zu derselben Empfindlichkeitsgrenze von 0,1 mmg.

Gewinnung des Borsulfides aus Ferrobor.

Von J. HOFFMANN.

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

Berzelius stellte das Borsulfid aus elementarem Bor durch Erhitzen im Schwefeldampfe her¹), Wöhler und Deville²) durch gelindes Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffgase, Fremy³) aus einem Gemenge von glasiger Borsäure und Kohle durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff bei Luftabschluß.

Die einfachste Methode ist die Wöhler-Deville'sche, 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 Wöhler-Deville'sche.

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, Poggendorfs 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 Auskunfts-buch 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 Goldschmidt'schen Thermitwerken, kommt auf M 18.— zu stehen, ist daher im Vergleiche zum amorphem Bor etwa um das Zehnfache billiger.

²⁰⁴) Engelhardt'sche Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 17.

²⁰⁵) Ahrens'sche 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).