

stedt und G. Meyer bestätigt worden. Debiérne hat gezeigt, daß Aktiniumchlorid und -fluorid auch Helium entwickeln. Ich habe schon Helium auch in den Gasen, die sich fortwährend aus einer Lösung von Thoriumnitrat entwickeln, entdeckt und hoffe bald, diese Beobachtung bestätigen zu können.

Wenn Emanation sich in Berührung mit Wasser befindet bzw. in Wasser gelöst ist, besteht das inerte Gas, welches durch ihren Zerfall entwickelt wird, hauptsächlich aus Neon. Von Helium konnte nur eine Spur nachgewiesen werden.

Wenn man statt des Wassers eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat zur Anwendung bringt, so wird kein Helium gebildet; das Hauptprodukt ist Argon mit einer Spur Neon, denn einige von dessen Hauptlinien scheinen vorhanden zu sein. Nach dem Ausfällen des Kupfers aus der Lösung zeigte der Rückstand das Spektrum von Natrium und Calcium; die rote Lithiumlinie wurde auch beobachtet, wenn auch nur sehr schwach. Diese letzte Beobachtung ist viermal gemacht worden, in zwei Fällen bei der Anwendung von Kupfersulfat, in zwei anderen unter Benutzung von Kupfernitrat; alle möglichen Vorsichtsmaßregeln waren getroffen. Ähnliche Rückstände von Bleinitrat und Wasser gaben keine Anzeichen von der Gegenwart von Lithium; auch konnte kein Lithium in einer Lösung von Kupfernitrat entdeckt werden, die in jeder Hinsicht gleich aufgearbeitet wurde, aber mit der Abweichung, daß sie nicht in Berührung mit Emanation gebracht war.

Diese bemerkenswerten Resultate lassen folgenden Gedankengang zu: Es ist möglich, daß Radiumemanation wegen ihrer chemischen Inaktivität zu der Heliumgruppe der Elemente gehört. Während ihres freiwilligen Zerfalls zerfällt sie unter relativ großer Energieentwicklung. Die Richtung, in welcher jene Energie sich ausbreitet, kann durch verschiedene Umstände geändert werden. Ist die Emanation allein oder in Berührung mit Wasserstoff und Sauerstoff, so wird ein Teil zersetzt („decomposed“) oder zertrümmert („disintegrated“) durch die Energie, welche von dem Rest abgegeben wird. Die in diesem Fall entwickelte gasförmige Substanz ist Helium. Wenn jedoch die Verteilung der Energie durch die Gegenwart von Wasser geändert wird, gibt jener Teil der Emanation, welcher zersetzt wird, Neon; die Gegenwart von Kupfersulfat liefert Argon. In ähnlicher Weise wird Kupfer durch die Einwirkung von Emanation zum ersten Glied seiner Gruppe, Lithium erniedrigt („degraded“). Man kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob Natrium oder Calcium gebildet werden, wenn man bedenkt, daß diese Bestandteile des Glasgefäßes sind, in dem die Lösung enthalten ist; aber in Analogie mit den Zerfallprodukten der Emanation können sie auch die Produkte der Erniedrigung („degradation“) von Kupfer sein.

Ein vollständiger Bericht über diese Unter-

suchungen wird in nächster Zeit der „Chemical Society“ mitgeteilt werden.

11. Juli

William Ramsay.“

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1906.

Von EMIL ABEL.

(Eingeg. den 12./4. 1907.)

Schluß von Seite 1278.

Von der zweiten großen Gruppe von Arbeiten, die im Sinne unserer obigen Einteilung die Vorgänge an den Elektroden behandeln, seien zunächst jene vorangestellt, welche die grundlegende Größe des elektrochemischen Äquivalents betreffen. Für Silber legte G. Van Dijk¹⁴⁴⁾ dasselbe zu 1,1180 mg fest, für Jod kommt Gino Gallo¹⁴⁵⁾ elektrochemisch zu einem Atomgewicht, das (auf Ag = 107,93 bezogen) zwischen 126,82 und 126,98 gelegen ist. — Das Silbertitrationsvoltameter wird von Wl. Kistjakowski¹⁴⁶⁾ verbessert, während H. Riesenfeld¹⁴⁷⁾ Unregelmäßigkeiten des Knallgasvoltameters aufdeckt, sofern dasselbe mit Nickel Elektroden und nicht mit Platinelektroden beschickt ist. Für Metalle mit verschiedenwertigen Ionen kann das Faradaysche Gesetz in seiner gewohnten Gestalt nicht mehr erfüllt sein; zu welchen Folgerungen dasselbe unter Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichtslehre führt, zeigen R. Abegg und I. Shukow¹⁴⁸⁾.

Für den in so vielfacher Richtung fundamentalen Wert der Gaskonstante R schlägt die Maßeinheitenkommission der Deutschen Bunsengesellschaft R = 1,985 vor¹⁴⁹⁾, sofern als Einheit der Arbeit die Grammcallee gewählt wird. Dann lautet die vielbenutzte Nernstsche Formel bei 18° C. und bei Verwendung Briggscher Logarithmen:

$$E = \frac{0,05771}{n} \log_{10} \frac{C}{c}.$$

Eine Einigung bezüglich der Zählung der Elektrodenpotentiale¹⁵⁰⁾ wurde noch nicht erzielt.

Eines der schlagendsten Argumente gegen die alte Volta'sche Spannungsreihe liegt bekanntlich in der nach den neueren Theorien selbstverständlichen Tatsache, daß das Spannungsgesetz für in sich ge-

¹⁴⁴⁾ Ann. der Phys. [4] **19**, 249, **20**, 845 (1906); vgl. auch K. E. Guthe, Ann. der Phys. [4] **20**, 429 (1906).

¹⁴⁵⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, I, 24 (1906); Gaz. chim. ital. **36**, II, 116 (1906).

¹⁴⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 713 (1906).

¹⁴⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 621 (1906). Anschließend hieran eine vorläufige Notiz von A. Thiel und A. Windelschmidt (Z. f. Elektrochem. **12**, 737 [1906]), über periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen.

¹⁴⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 457 (1906).

¹⁴⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 1 (1906).

¹⁵⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 1 (1906); vgl. z. B. den vorjährigen Jahresbericht des Ref., diese Z. **19**, 1356/57 (1906).

geschlossen, aus lauter Elektrolyten aufgebaute Ketten nicht gilt; F. Dolezalek und F. Krüger¹⁵¹⁾ haben einen instruktiven Vorlesungsversuch ersonnen zur Demonstration dieser Erscheinung. A. Sucheni¹⁵²⁾ suchte mit Erfolg aus dem elektromotorischen Verhalten der Thallium-amalgame auf deren Zusammensetzung und Eigenschaften zu schließen, W. Reinders¹⁵³⁾ untersuchte das Gleichgewicht zwischen Mischungen von Silber und Quecksilber einerseits und den gemischten Lösungen von Silber- und Quecksilbernitrat andererseits und fand das Potential Metall/Lösung in guter Übereinstimmung mit der Theorie. In Verfolg seiner umfangreichen kinetischen Arbeiten¹⁵⁴⁾ gelangte W. Bray auch zu einer Berechnung des wechselweisen Potentials von Jod und seiner Oxydationsstufen Jodion, unterjodige Säure und Jodat, und stellte die maßgebenden Zahlen am Schlusse seiner ersten Abhandlung¹⁵⁵⁾ übersichtlich zusammen. Wichtig ist die neue Bestimmung des Jodpotentials, wie sie unter A. Begg's Leitung von W. Maityland¹⁵⁶⁾ ausgeführt wurde; nach diesen neuesten Messungen beträgt dasselbe bei 25° für eine Lösung, die sowohl an Jod als an Jodionen normal ist, 0,6245 Volt, gegen die Wasserstoffelektrode. Da man bei Reduktion von Ferrisalz durch KJ zu einem analytisch zugänglichen Ferro-Ferri-Jod-Jodiongleichgewicht gelangt, so läßt sich das Jodpotential auch durch das Ferro-Ferripotential kontrollieren; beide Messungsarten führten zu übereinstimmenden Resultaten. Aus einer zweiten Arbeit¹⁵⁷⁾ derselben Autoren (A. Begg und Maityland) über Thalliumjodide, auf deren Details hier nicht eingegangen werden kann, läßt sich besonders schön ersehen, welch klaren Einblick in das chemische Verhalten man durch Kenntnis der bezüglichen Gleichgewichtsverhältnisse zu erlangen vermag. Von einer Arbeit von J. Knox¹⁵⁸⁾ läßt sich Ähnliches sagen, desgleichen von ausgedehnten Untersuchungen von R. A. Begg und H. Pick¹⁵⁹⁾, die dem Nitrit- und Nitration gelten und sich hierbei fast aller jener theoretischen Hilfsmittel bedienen, welche die Forschung dem Ausbau der physikalischen Chemie verdankt.

Ein solcher Einblick in die Konstitution der Lösungen auf Grund von Potentialmessungen ist aber bekanntlich nur dann möglich, wenn die Elektrode in bezug auf das Ion, dessen Konzentration bestimmt werden soll, reversibel ist, die Nernst'sche Formel also unmittelbar Anwendung finden kann. Daß dies häufig nicht der Fall ist, wird durch Erscheinungen hervorgerufen, welche unter dem Namen der Passivität und der Überspannung zusammengefaßt werden. — O. Sackler¹⁶⁰⁾

hat seine Theorie, nach der die Passivität der Metalle durch deren langsame anodische Auflösung und diese wieder durch die von dem Metall mehr oder minder katalytisch beeinflusste Geschwindigkeit der Verbrennung des intermediär abgeschiedenen Wasserstoffs bedingt ist, von verschiedener Seite geprüft und fand die hieraus gezogenen Schlüsse gut bestätigt. Eine andersartige und, wie dem Ref. scheint, sehr plausible Erklärung der Passivität des Eisens wird von F. Haber und F. Goldschmidt¹⁶¹⁾ gegeben; in Verfolg ganz anderer Ziele, welche die Messungen vagabundierender Ströme im Erdreiche betrafen, gelangten diese Autoren zu der Anschauung, daß die Passivität durch Ausbildung einer porösen Oxydhaut mit „beweglichen Poren“ bedingt ist, und konnten auf diese Weise eine Fülle von Passivitätserscheinungen einheitlich erklären. Der ungefähr gleichen Ansicht — Entstehung einer Oxydhaut — sind McC. Cheyne Gordon und F. E. Clark¹⁶²⁾ auf Grund von Messungen der Polarisationskapazität an Eisenelektroden. Auch E. Müller und Fr. Spitzer¹⁶³⁾ konnten zeigen, daß die Passivität von Eisen, Nickel und Kobalt bei anodischer Polarisation in alkalischer Lösung auf eine Oxydbildung zurückzuführen ist, die unabhängig von dem Grundmetall, z. B. also auch an in Eisenlösung polarisierter Platinanode, die Passivierung bedingt. C. Fredenhagen¹⁶⁴⁾ vertritt seine Theorie der Gasbeladung gegenüber W. J. Müller.

Zur katalytischen Rolle des Kathodenmetalls bringt u. a. A. Chilesotti¹⁶⁵⁾ durch das Beispiel der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäurelösung einen Beitrag; es ist nicht ganz leicht, in solchen und ähnlichen Fällen die einzelnen Faktoren, wie katalytische Beschleunigung von seiten des Metalls, Elektrodenpotential, Überspannung, sowie etwa katalytische Wirksamkeit vorhandener oder sich bildender Ionenarten auseinander zu halten; sind doch auch Zusätze zum Elektrolyten oft von bestimmendem Einflusse für die Elektrodenvorgänge; man sehe die Arbeiten von W. Traube und A. Biltz¹⁶⁶⁾, von A. Bringhenti¹⁶⁷⁾ und von M. G. Lewi und F. Agno¹⁶⁸⁾.

Schon in den Berichten über die Vorjahre haben wir wiederholt auf J. Tafels ausgedehnte Untersuchungen über Kathodenpotential und elektro-

¹⁶¹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 49 (1906); siehe auch F. Haber u. K. Liese, Z. f. Elektrochem. **12**, 829 (1906).

¹⁶²⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 769 (1906).

¹⁶³⁾ Z. anorg. Chem. **50**, 321 (1906).

¹⁶⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 297 (1906).

¹⁶⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 146, 173, 197 (1906).

¹⁶⁶⁾ Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd; Berl. Berichte **39**, 166 (1906).

¹⁶⁷⁾ Katalyse und elektromotorische Kraft, Gaz. chim. ital. **36**, I, 187 (1906).

¹⁶⁸⁾ Elektrolytische Oxydation in Gegenwart von Fluorionen; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 549, 615 (1906).

¹⁶⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 112 (1906); vgl. insbesondere auch J. Tafel u. B. Emmert, Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids; Z. physikal. Chem. **54**, 433 (1906).

¹⁵¹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 669 (1906).

¹⁵²⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 726 (1906).

¹⁵³⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 609 (1906).

¹⁵⁴⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 463, 569, 731 (1906); Z. anorg. Chem. **48**, 217 (1906).

¹⁵⁵⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 495 (1906).

¹⁵⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 263 (1906).

¹⁵⁷⁾ Z. anorg. Chem. **49**, 341 (1906).

¹⁵⁸⁾ Zur Kenntnis der Ionenbildung des Schwefels und der Komplexionen des Quecksilbers; Z. f. Elektrochem. **12**, 477 (1906).

¹⁵⁹⁾ Z. anorg. Chem. **51**, 1 (1906).

¹⁶⁰⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 641 (1906); Z. f. Elektrochem. **12**, 637 (1906).

lytische Reduktion hingewiesen; in nuce finden sich nun seine Resultate in einer von ihm selbst gegebenen Übersicht¹⁶⁹⁾ zusammengefaßt. Man halte dessen Ergebnisse auch zusammen mit den Erscheinungen der Polarisation an Hg-Kathoden, über die G. N. Lewis und R. F. Jackson¹⁷⁰⁾ berichten.

Interessant ist die Möglichkeit, aus den sich unterhalb der Zersetzungsspannung abspielenden Vorgängen, im sogen. Reststromgebiet, auf die Depolarisationsgeschwindigkeit zugesetzter Oxydationsmittel (Fr. Weigert¹⁷¹⁾, sowie insbesondere auch auf den Mechanismus und die Kinetik chemischer Reaktionen (E. Brunner¹⁷²⁾) schließen zu können. Hier spielt erheblich die seinerzeit von Nernst-Brunner gegebene Theorie¹⁷³⁾ der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System hinein, wonach sehr häufig Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit („Grenzstrommethode“) zusammenfallen. Zu diesem Kapitel ergreifen auch T. Ericson-Aurén und W. Palmaer¹⁷⁴⁾ — mehr im ablehnenden oder wenigstens einschränkenden Sinne — das Wort. Eine Abhandlung von G. Hostelet¹⁷⁵⁾ bringt einen Beitrag über die Rolle der Diffusion bei Elektrodenvorgängen, und auch in Z. Karaoglanows¹⁷⁶⁾ Studie über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei Elektrolyse von Eisensalzlösungen wird man hierher gehöriges finden können.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie der Knallgaskette hatten schon vorhin teilweise Erwähnung gefunden. Manche Unstimmigkeiten, welche diese Kette zeigte, führten Haber und Fleischmann¹⁷⁷⁾ zu Messungen von H₂- und O₂-Konzentrationsketten bei hohen Temperaturen, wobei sich sehr guter Einklang mit der Theorie ergab. Die schon mehrfach geäußerte Vermutung, daß das — wie man nun erkennt — allzu niedrige Potential der wässrigen Knallgaskette durch den Umstand bedingt sei, daß hierbei nicht das O₂-Potential, sondern das Potential eines sich bildenden Platinoxids gegen Wasserstoff gemessen wird, konnten R. Lorenz und H. Hauser¹⁷⁸⁾ bestätigen. — Zur Superoxydtheorie vergleiche man zwei Arbeiten von A. Mazzucchelli und C. Barbero¹⁷⁹⁾. In seine bewährte Arbeitsrichtung fällt Dolezaleks¹⁸⁰⁾ schöne Studie über das Oxydationspotential von Plumbidisulfat, (in Gemeinschaft bearbeitet mit K. Finkh), und gleichfalls aus dem Göttinger Institute stammt die Publikation J. Zedners¹⁸¹⁾, die eine vielfach thermodynamische Betrachtung zur Theorie des Jungner-Edison-Akkumulators bringt.

Allgemein bekannt und grundlegend sind die Präzisionsmessungen der Charlottenburger Reichsanstalt, betreffend die elektrochemisch wichtigsten Normalen, die elektromotorische Kraft der Normalelemente; in das Berichtsjahr fällt eine Mitteilung von H. v. Steinwehr¹⁸²⁾ über den Einfluß der Korngröße auf das Verhalten von Hg₂SO₄ im Clark- und Weston-Element. Auch einzelne allgemeine Hinweise von W. Jaeger¹⁸³⁾, wohl des berufensten Wortführers in dieser Richtung, verdienen Beachtung.

An der Hand der vorliegenden Literatur berechnet M. de K. Thompson¹⁸⁴⁾ die freie Bildungsenergie einer großen Zahl von Halogen- und Sauerstoffverbindungen unter Benutzung vorhandener Potentialmessungen und erbringt dadurch ein recht erwünschtes Zahlenmaterial. Zum elektrochemischen Verhalten der radioaktiven Elemente gibt R. Lucas¹⁸⁵⁾ einige Bemerkungen. M. Wildermann¹⁸⁶⁾ setzt seine Studien über belichtete galvanische Ketten fort.

Le Blanc hatte vor einiger Zeit die Aufmerksamkeit auf Tellur gelenkt, einem sogen. Zwitterelemente, welches sowohl positive wie negative Ionen zu entsenden vermag. Demzufolge war die Frage nach dem Verhalten dieses Elementes gegen Wechselstrom von Interesse. Es zeigte sich¹⁸⁷⁾, daß in konz. KOH Tellur von Wechselstrom an beiden Elektroden gelöst wird, während in 1/1-n. Lauge eine Lösung nicht stattfindet; Ketten von der Form Te|tellurige Säure in KOH|Tellurkalium in KOH|Te können gleichzeitig als Konzentrationsketten in bezug auf (vierwertige) positive und (zweiwertige) negative Tellurionen angesehen werden. Aus dem Le Blancschen Institute in Karlsruhe — Le Blanc ist mittlerweile als Nachfolger Ostwalds nach Leipzig übersiedelt — ist weiterhin eine Arbeit A. Löbs¹⁸⁸⁾ bemerkenswert, in der mancherlei Anhaltspunkte sowohl bezüglich des Verhaltens der Elektroden gegenüber Wechselstrom, als auch hinsichtlich der Passivitätsfrage gegeben werden; Details, die im Originale eingesehen werden mögen, müssen hier übergangen werden. Erwähnt seien auch die Wechselstromversuche von A. Coppadoro¹⁸⁹⁾ und von A. Broca und S. Turchini¹⁹⁰⁾.

In das Gebiet präparativer Elektrochemie mögen die Beobachtungen von T. F. Rutter¹⁹¹⁾ und L. Marino¹⁹²⁾ über die Reduktion von Vanadi- zu Vanadosalzen gezählt werden¹⁹³⁾, dann in Fortsetzung früherer Untersuchungen die Mitteilungen von M. G. Levi und M. Voghera¹⁹⁴⁾ über die elektrolytische Bildung

¹⁷⁰⁾ Z. physikal. Chem. **56**, 193 (1906).

¹⁷¹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 377 (1906).

¹⁷²⁾ Z. physikal. Chem. **56**, 321 (1906).

¹⁷³⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 52, 56 (1904).

¹⁷⁴⁾ Z. physikal. Chem. **56**, 689 (1906).

¹⁷⁵⁾ J. Chim. phys. **4**, 507 (1906).

¹⁷⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 5 (1906).

¹⁷⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 415 (1906); Z. f. anorg. Chem. **51**, 245, 289 (1906).

¹⁷⁸⁾ Z. anorg. Chem. **51**, 81 (1906).

¹⁷⁹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 35, 109 (1906).

¹⁸⁰⁾ Z. anorg. Chem. **51**, 320 (1906).

¹⁸¹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 463 (1906).

¹⁸²⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 578 (1906).

¹⁸³⁾ Phys. Zeitschr. **7**, 361 (1906).

¹⁸⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **28**, 731 (1906).

¹⁸⁵⁾ Phys. Zeitschr. **7**, 340 (1906).

¹⁸⁶⁾ Proc. royal Soc. **77A**, 274 (1906).

¹⁸⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 649 (1906).

¹⁸⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 79 (1906).

¹⁸⁹⁾ Gaz. chim. ital. **36**, II, 321 (1906).

¹⁹⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1187 (1906).

¹⁹¹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 230 (1906).

¹⁹²⁾ Z. anorg. Chem. **50**, 49 (1906).

¹⁹³⁾ Auch hier, wie in so vielen andern Fällen, können Elektrodenmetall und Elektrolytzusätze katalytisch beeinflussend wirken.

¹⁹⁴⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, I, 322, 363 (1906); Gaz. chim. ital. **36**, II, 531 (1906).

von Hyposulfiten, die auch manche Belege über den, wie schon bemerkt, immer noch nicht genügend geklärten Einfluß des Elektrodenmetalls auf die Ausbeute erbringen. Nach O. Dony und W. Gittens¹⁹⁵⁾ wird die Abscheidung von Chrommetall aus Chromsalzlösungen durch violetten Chromalaun, wie er sich bei fortgesetzter Elektrolyse selbsttätig bildet, fördernd beeinflusst. Technisch nutzbringend sind die Studien von B. Neumann¹⁹⁶⁾ über die elektrolytische Fällung von Gold aus Cyanidlösungen, von B. E. Curry¹⁹⁷⁾ über die elektrolytische Fällung von Bronzen, von D. Tommasi¹⁹⁸⁾ über die elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn, von G. Gin¹⁹⁹⁾ über elektrolytische Darstellung von Vanadium und dessen Legierungen. In bezug auf elektrolytisch gewonnenes Calcium, seine Darstellung und seine Eigenschaften sei auf S. A. Tucker und J. B. Whitney²⁰⁰⁾ und auf L. Doermer²⁰¹⁾ verwiesen.

Auf dem theoretisch und technisch gleich wichtigen Gebiete der Alkalielektrolyse haben die Laboratorien F. Foerstern und Ph. A. Guyes eine führende Stellung erworben; von letzterer Stätte ist auch heuer über neuerliche Beiträge zu berichten²⁰²⁾. Daß bei der Hypochlorit- und Chloratdarstellung an Stelle von Platinschwarz, das nach Foerster die Ausbeute zu erhöhen vermag, Platingrau treten kann, konnte W. Geibel²⁰³⁾ nachweisen. A. Wallach²⁰⁴⁾ arbeitete ein kontinuierliches Verfahren für elektrolytische Chloratgewinnung aus, E. B. R. Prideaux²⁰⁵⁾ stellte nach der Methode von Moissan Fluor dar und bestimmte das — übrigens nicht sehr erhebliche — Ausmaß des bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden gebildeten Ozons²⁰⁶⁾.

Zu der im Berichtsjahre nicht sehr erheblichen Zahl von Publikationen über schmelzflüssige Elektrolyte — K. Arndt²⁰⁷⁾ maß nach der Kohlrauschschen Methode Leitfähigkeiten von geschmolzenen Chloriden und Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden — gehören die Versuche von Duparc, Ch. Couchet, und R. C. Schlosser²⁰⁸⁾, Nitrit durch Elektrolyse geschmolzenen Salpeters zu gewinnen; beste Ausbeute mit Graphitelektroden.

In der organischen Chemie hat die präparative Elektrolyse, wenn sie auch bisher im großen und ganzen nicht jene Erfolge gezeitigt hat, die man seinerzeit voraussagen zu können glaubte, dennoch ganz Erhebliches geleistet. Hier

ragen u. a. die Namen Elbs, Löb²⁰⁹⁾, Tafel²¹⁰⁾ hervor; man lese des letzteren Mitteilung²¹⁰⁾ über eine Bildungsweise von Quecksilberalkylen. — B. Trechcinski²¹¹⁾ konnte Chloroform und Bromoform aus alkoholisch-wässrigen CaCl_2 -, bzw. CaBr_2 -Lösungen, B. Szilárd²¹²⁾ Alkoholate und Metallalkylcarbonate elektrolytisch darstellen. In H. D. Laws Untersuchungen über organische Oxydationen²¹³⁾ und Reduktionen²¹⁴⁾ ist auch theoretischen Erwägungen ein weiter Spielraum gewährt. Nach Th. S. Price und D. F. Twiss²¹⁵⁾ entstehen Dialkyldisulfide bei Elektrolyse von Natriumalkylthiosulfat.

Von wichtigeren im Berichtsjahre bekannt gewordenen neuen elektroanalytischen Methoden seien genannt: F. Foersterns²¹⁶⁾ nützliches und überaus einfaches quantitatives Verfahren der Kupferfällung; die Quecksilberbestimmung nach G. Kroupa²¹⁷⁾ und die Goldfällung nach J. R. Withrow²¹⁸⁾ mit rotierenden Elektroden, schließlich der Vorschlag von W. W. Gee²¹⁹⁾ und von M. U. Schoop²²⁰⁾, für voltametrische Zwecke ausbalancierte Elektroden zu verwenden. Über Theorie und Praxis der Elektroanalyse hat F. Foerster²²¹⁾ in dieser Zeitschrift eine vorzügliche Zusammenstellung gegeben, belegt mit vielfachen, eigener Erfahrung entnommenen Beispielen.

Der Elektrochemie der Flüssigkeiten und Lösungen gesellt sich die Elektrochemie der Gase bei, die in stetig zunehmendem Grade das Interesse der Forscher beansprucht. Wohl nirgends wird die Chemie — sit venia verbo — „physikalischer“ als auf diesem Gebiete, das ja seinerseits wieder angrenzt an die Erscheinungen der Radioaktivität und der Elektronik. Ist doch die Leitfähigkeit, welche die Gase bei Einwirkung von Radiumstrahlen erhalten, eines der empfindlichsten Reagenzien auf letztere; man vergleiche in dieser Hinsicht den instruktiv gehaltenen zusammenfassenden Aufsatz von O. Sackur²²²⁾ über die Leitung der Elektrizität in Gasen. Eine auch nur annähernde Übersicht über die Arbeiten zu geben, die diesen Gegenstand umfassen, würde den Rahmen dieser Übersicht bei weitem überschreiten. So sollen denn hier nur jene merkwürdigen Erscheinungen registriert werden, die A. Coehn²²³⁾ beim Zerfall

²⁰⁹⁾ Siehe W. Löb, Die physikalisch-chemischen Seiten der organischen Elektrochemie; Z. f. Elektrochem. **12**, 2 (1906).

²¹⁰⁾ Berl. Berichte **39**, 3626 (1906).

²¹¹⁾ J. russ.-phys. chem. Ges. **38**, 734 (1906).

²¹²⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 393 (1906).

²¹³⁾ Proc. Chem. Soc. **22**, 197 (1906); J. chem. soc. **89**, 1437 (1906).

²¹⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **22**, 237 (1906); J. chem. soc. **89**, 1512, 1520 (1906).

²¹⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **22**, 260 (1906).

²¹⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 3029 (1906).

²¹⁷⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 26 (1906).

²¹⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. **28**, 1350 (1906).

²¹⁹⁾ Elektrochem. Z. **13**, 69 (1906).

²²⁰⁾ Elektrochem. Z. **13**, 113 (1906).

²²¹⁾ Diese Z. **19**, 1842 (1906).

²²²⁾ Chem.-Ztg. **30**, 664 (1906).

²²³⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, 100, 106; Z. f. Elektrochem. **12**, 609 (1906).

¹⁹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 329 (1906).

¹⁹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 569 (1906).

¹⁹⁷⁾ The Journ. of Phys. Chem. **10**, 515 (1906).

¹⁹⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 86 (1906); Z. f. Elektrochem. **12**, 145 (1906).

¹⁹⁹⁾ Elektrochem. Z. **13**, 119 (1906).

²⁰⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. **28**, 84 (1906).

²⁰¹⁾ Berl. Berichte **39**, 211 (1906).

²⁰²⁾ J. Chim. phys. **4**, 222, 528, 547 (1906).

²⁰³⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 817 (1906).

²⁰⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 667 (1906).

²⁰⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **22**, 19 (1906); J. chem. soc. **89**, 316 (1906).

²⁰⁶⁾ Chem. News **93**, 47 (1906).

²⁰⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 337 (1906).

²⁰⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 665 (1906).

von Ammonium beobachten konnte, wobei, elektroskopisch nachweisbar, positiv geladene Teilchen fortgeschleudert werden. Und weiterhin soll, wieder einer ganz anderen Arbeitsgruppe angehörig, eine Anzahl Untersuchungen hier Erwähnung finden, die sich zur Verwirklichung einzelner chemischer Reaktionen in Gasen und Dämpfen der stillen elektrischen Entladung²²⁴⁾ bedienen. Der bedeutungsvollste Erfolg in dieser Hinsicht liegt in der W. Löb²²⁵⁾ im Prinzip geglückten Synthese von Zucker, so daß nun das „Problem einer künstlichen Kohlensäureassimilation, die lediglich aus Kohlensäure, Wasser und Energie Zucker aufbaut, gelöst erscheint“. Äthylalkohol, der, wie Löb zeigt, gleichfalls durch die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf CO_2 und H_2O entsteht, ist vielleicht als Zwischenprodukt der Zuckerbildung aufzufassen. Durch stille elektrische Entladung konnte F. Ruß²²⁶⁾ Formaldehyd in CO und H_2 , R. Pohl²²⁷⁾ Ammoniak zersetzen. Wichtig, wenn auch in quantitativer Hinsicht noch nicht ganz spruchreif, sind Versuche V. Kohl-schütters²²⁸⁾, die kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen betreffend; er diskutiert die erhaltenen Resultate im Sinne einer chemischen Verbindung zwischen Metall und Gas, so daß die Zerstäubungsvorgänge chemischer Natur wären. — G. Moreau²²⁹⁾ setzte seine ergebnisreichen Untersuchungen über die Ionisation von Salzdämpfen fort.

Überblickt man diese für die kurze Spanne eines Jahres wohl sehr stattliche Zahl von Publikationen²³⁰⁾ und die teilweise erheblichen Fortschritte, die sie der theoretischen Elektrochemie gebracht haben, erwägt man auch, daß die Werkzeuge, deren sich die Forschung hierbei bediente, größtenteils der Rüst-kammer der physikalischen Chemie entnommen sind, so wird wohl kein Kollege, und stünde er auch nach Tätigkeit und Vorliebe recht abseits von diesem Zweige unserer Wissenschaft, sich einer gewissen bewundernden Anerkennung enthalten können für die unverhältnismäßige Wissensbereicherung, die von dieser Seite her die Chemie erfuhr. Hierbei mag beachtet werden, daß, weil wir nicht über die Fortschritte der physikalischen Chemie, sondern nur über jene der theoretischen Elektrochemie zu berichten hatten, wie im Vorjahre, so auch heuer

zwei große Gebiete der theoretischen Forschung im vorangehenden überhaupt keine Berücksichtigung finden konnten, nämlich das Gebiet der chemischen Kinetik und hier wieder insbesondere das der Katalyse einerseits und das Gebiet der Kolloidchemie andererseits. Beide Gruppen von Arbeiten stehen schon dadurch, daß die betreffenden Vorgänge sich ja größtenteils in (wässrigen) Lösungen von Ionen abspielen, mit elektrochemischen Fragen in oft sehr nahem Zusammenhange; ihn des näheren an der Hand von Literaturnachweisen aufzudecken, muß sich Ref. im Hinblick auf die Beschränkung des ihm zur Verfügung stehenden Raumes versagen. Nur zum Thema Kolloidchemie²³¹⁾ sei, nun schon mehrjähriger Gepflogenheit folgend, in allerknappster Form und ohne Anspruch auf Vollständigkeit eine kurze Zusammenstellung der wichtigeren Arbeiten gegeben. Wir nennen: G. Galeotti²³²⁾, gilt die Phaseregeln auch für Kolloide?; A. Löttermosers Vortrag²³³⁾ über die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Kolloide, und dessen Abhandlung²³⁴⁾ über Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen; B. Kurilow²³⁵⁾, über den Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern; E. F. Burton, über die Eigenschaften von elektrisch dargestellten kolloidalen Lösungen²³⁶⁾ und über die Wirkung von Elektrolyten auf dieselben²³⁷⁾; E. Müller und P. Bahntje²³⁸⁾, welche durch Zusatz von Kolloiden zu Kupferlösungen galvanische Niederschläge sehr günstigen Aussehens erhielten und diese Wirkungsweise der Kolloide theoretisch zu deuten versuchen; C. Paal und seine Mitarbeiter, über kolloidales Natriumchlorid²³⁹⁾, über kolloidales Kupferoxyd²⁴⁰⁾ und kolloidales Kupfer²⁴¹⁾, über Organosole und Gele des Natriumchlorids²⁴²⁾ und Natriumbromids²⁴³⁾; The Svedberg, über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen²⁴⁴⁾ und über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen²⁴⁵⁾, eine auch vom thermodynamischen Gesichtspunkte wichtige Beobachtung; G. Malfitano²⁴⁶⁾, über den osmotischen Druck in kolloidalem Ferri-

²²⁴⁾ Einzelne Arbeiten über Luftoxydation und Ozonisierung mit Hilfe stiller elektrischer Entladung wurden schon oben erwähnt.

²²⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 282 (1906).

²²⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 412 (1906); von demselben Autor: Über den Einfluß des Gefäßmaterials und des Lichtes auf Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung; Z. f. Elektrochem. **12**, 409 (1906).

²²⁷⁾ Ber. Dtsch. Phys. Ges. **4**, 10 (1906).

²²⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 365 (im Vereine mit R. Müller), 869 (1906).

²²⁹⁾ Ann. Chim. [8] **8**, 201 (1906).

²³⁰⁾ Ein erschöpfender Bericht war, wie schon eingangs erwähnt, durchaus nicht beabsichtigt. Immerhin bemühte sich Ref., Arbeiten bedeutenderen Inhalts nicht zu übergehen; man berücksichtige indessen die oben betonte, wesentliche Einschränkung.

²³¹⁾ In das Berichtsjahr fällt die Gründung einer eigenen Zeitschrift, die sich mit diesem Gegenstand befaßt: Zeitschrift für die Chemie und Industrie der Kolloide; herausgegeben von R. Dittmar.

²³²⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 227 (1906).

²³³⁾ Diese Z. **19**, 369 (1906).

²³⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] **73**, 374 (1906); siehe auch Chem.-Ztg. **30**, 664 (1906) und Z. f. Elektrochem. **12**, 624 (1906).

²³⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 209 (1906).

²³⁶⁾ Phil. Mag. [6] **11**, 425 (1906).

²³⁷⁾ Phil. Mag. [6] **12**, 472 (1906).

²³⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 317 (1906).

²³⁹⁾ Berl. Berichte **39**, 1436 (1906); vgl. auch Fr. Ephraïm, Berl. Berichte **39**, 1705 (1906).

²⁴⁰⁾ Berl. Berichte **39**, 1545 (1906).

²⁴¹⁾ Berl. Berichte **39**, 1550 (1906).

²⁴²⁾ Berl. Berichte **39**, 2859 (1906).

²⁴³⁾ Berl. Berichte **39**, 2863 (1906).

²⁴⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 1705 (1906).

²⁴⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 853, 909 (1906).

²⁴⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1418; **143**, 172 (1906).

chlorid²⁴⁷); H. Ley und F. Werner²⁴⁸), über Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren und Versuche zur Darstellung kolloidaler Metalloxyde; C. Languier des Bancelles²⁴⁹), über den Einfluß von Nichteinktrolyten auf Fällung von Kolloiden; L. Vanino²⁵⁰), zur Geschichte des kolloidalen Goldes; R. Zsigmondy, über amikroskopische Goldkeime²⁵¹) und über die Auslösung silberhaltiger Reduktionsgemische durch kolloidales Gold²⁵²), dann über Teilchengrößen in Hydrosolen²⁵³); H. Siedentopf²⁵⁴), über kolloidale Alkalimetalle, A. Müller²⁵⁵), über das Hydrosol des Thoriumoxydhydrats; A. Winkelblech²⁵⁶), zur Chemie der Kolloide; E. Müller und Fr. Spitzer²⁵⁷), über die Entwässerung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Elektroendosmose; Ed. Jordis²⁵⁸), über kolloidale Kieselsäure; F. W. Schmidt²⁵⁹), über das kolloidale, weiße Zinnoxysulfid.

Von Büchern und Monographien theoretisch-elektrochemischen und physikalisch-chemischen Inhalts, deren Erscheinen in das Berichtsjahr fällt, seien genannt: Le Blancs wohlbekanntes Lehrbuch der Elektrochemie, in 4. wesentlich vermehrte Auflage; W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Auflage, I. Hälfte; W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 3., (Verwandtschaftslehre II), erste Lieferung; F. W. Küster, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie, als Teil des im Neuerscheinen begriffenen Gmelinschen Handbuchs; R. A. Begg, Handbuch der anorganischen Chemie (einzelne Lieferungen); v. Jüptner, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien, das nun vollendet vorliegt; W. Herz²⁶⁰), Die Lehre von der chemischen Beschleunigung durch Fremdstoffe, (Katalyse); S. Arrhenius, Theorien der Chemie; R. Lorenz²⁶¹), Die Elektrolyse geschmolzener Salze, III. Teil: elektromotorische Kräfte; J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential; O. Sackur, Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie; J. Mic, Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen.

Wien, im April 1937.

²⁴⁷) Siehe auch Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 1141 (1906).

²⁴⁸) Berl. Berichte **39**, 2177 (1906).

²⁴⁹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 174 (1906).

²⁵⁰) J. prakt. Chem. (2) **73**, 575 (1906).

²⁵¹) Z. physikal. Chem. **56**, 65 (1906).

²⁵²) Z. physikal. Chem. **56**, 77 (1906).

²⁵³) Z. f. Elektrochem. **12**, 631 (1906).

²⁵⁴) Z. f. Elektrochem. **12**, 635 (1906).

²⁵⁵) Berl. Berichte **39**, 2857 (1906).

²⁵⁶) Diese Z. **19**, 1953 (1906).

²⁵⁷) Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **1**, 44 (1906).

²⁵⁸) Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **1**, 97 (1906).

²⁵⁹) Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **1**, 129 (1906).

²⁶⁰) Ahrens'sche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 11.

²⁶¹) Engelhardt'sche Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 22.

Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen.

Von H. LEY-Leipzig.

(Eingeg. d. 5./6. 1937.)

Auf den folgenden Seiten soll der Versuch gemacht werden, die bisher erkannten Beziehungen zwischen der Konstitution chemischer Verbindungen und ihrer Farbedarlegung.¹⁾ Bei der größeren Mannigfaltigkeit, die die organischen Verbindungen aufweisen, ist es begreiflich, daß hier auf Grund eines größeren Beobachtungsmaterials und infolge der höher entwickelten Systematik die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbigkeit relativ am besten erkannt sind; unsere Kenntnisse auf anorganischem Gebiete sowie auf dem der organischen Schwermetallverbindungen sollen später im Zusammenhang vorgetragen werden.

I. Allgemeines über Absorption.

a) Absorption im sichtbaren Spektrum.

Die Farbe eines Stoffes kommt bekanntlich dadurch zustande, daß Lichtstrahlen bestimmter Wellenlänge von dem farbigen Stoff absorbiert werden. Zur genauen Untersuchung der genannten Eigenschaft betrachten wir den farbigen Stoff für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln gelöst im durchfallenden Lichte. Unter diesen Umständen ist die Farbigkeit des Stoffes in erster Linie durch das ihm eigene Absorptionsspektrum bestimmt, das erhalten wird, indem man homogenes weißes Licht durch den festen oder gelösten Stoff hindurchfallen läßt und das hindurchgegangene Licht spektralanalytisch untersucht. Je nach der Art der Absorption kann man etwa 4 Gruppen von Absorptionsspektren unterscheiden:

1. Einseitige Absorptionsspektren, bei denen nur die eine Hälfte, meist die blaue absorbiert wird (Pikrinsäure, Eisenchlorid).

2. Zweiseitige Absorptionsspektren, bei denen nur Strahlen von mittlerer Wellenlänge, grüne oder grünblaue durchgelassen werden (Lösungen von Kupferchlorid [konz.] oder Nickelchlorür).

3. Bandenspektren, bei denen innerhalb des sichtbaren Spektrums mehr oder weniger dunkle Banden auftreten (Kobaltchlorür).²⁾

4. Linienspektren, bei denen einzelne dunkle Absorptionslinien sichtbar sind (Joddampf, Lösungen von Didymsalzen).

In fast allen Fällen ist das Absorptionsspektrum nicht allein von der stofflichen Natur der gelösten Verbindung, sondern auch von äußeren Bedingungen abhängig; als solche sollen die Dicke der durchstrahlten Schicht, die Konzentration des gelösten Stoffes, die Natur des Lösungsmittels und die Temperatur genannt werden. (Näheres hierüber siehe auch Kap. 5.)

¹⁾ Wobei in erster Linie die neueren Arbeiten, für die auch die Literatur angegeben wurde, berücksichtigt werden sollen; in manchen Fällen, so besonders in der Einleitung, mußte auch auf die ältere Literatur zurückgegriffen werden.