

den Fenstern niederschlagen. Zur Temperaturmessung wird in einen besonderen Schliffansatz ein Thermometer oder Thermoelement eingesetzt. Die Zelle kann ohne Änderung des Strahlenganges im Perkin-Elmer Mod. 21 verwendet werden.

V. v. KEUSSLER, Freiburg i. Br.: *Über Herstellung extrem dünner Flüssigkeitsschichten für Absorptionsmessungen im Ultraviolett.*

Auf eine der beiden mit hoher Präzision geschliffenen, das Absorptionsgefäß bildenden Quarzplatten wird eine dünne ringförmige Metallschicht (Aluminium) im Hochvakuum aufgedampft,

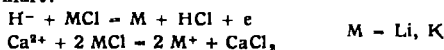
die als Abstandsring dient. Auf diese Weise wurden Schichten von einigen  $\mu$  Dicke bis herab zu  $0,94 \mu$  hergestellt. Messungen der bei leerem Gefäß durchgelassenen Lichtintensität mit Hilfe des lichtelektrischen Beckman-Spektralphotometres gestatten, aus dem Abstand der Interferenzstreifen im Spektrum den Plattenabstand mit sehr großer Genauigkeit zu bestimmen. Es ist möglich, noch dünnere als die erreichten Schichtdicken nach der gleichen Methode meßbar zu erzeugen. Durch Verwendung auf diese Weise hergestellter dünnster Schichten konnte das UV-Absorptionsspektrum des reinen Benzols erstmalig gemessen werden. M. [VB 449]

## Colloque d'Electrolyse

Centre National de la Recherche Scientifique\*) Paris, 23./27. Mai 1952

F. C. POTTER und J. O'M. BOCKRIS, London: *Beobachtungen bei der Entladung des Wasserstoffes an der Anode während der Elektrolyse von salzartigen Hydriden.*

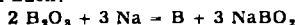
Im Hinblick auf die Isotopentrennung wurde die Elektrolyse der salzartigen Hydride erneut untersucht. Untersucht wurden LiH zwischen  $570^\circ\text{C}$  und  $720^\circ\text{C}$  und  $\text{CaH}_2$ , gelöst im Eutektikum von LiCl-KCl bei  $400^\circ\text{C}$ . Dabei ergab sich in Bestätigung der Petersen'schen Resultate, daß sich eine Stromausbeute von mehr als 80 % nur bei einer Elektrolysedauer von weniger als  $2\frac{1}{2}$  min erzielen läßt. Als Erklärung wird die Rekombination von Li-Metall mit  $\text{H}_2$  angenommen, die nicht zu verhindern ist, da infolge der thermischen Dissoziation des LiH ein endlicher  $\text{H}_2$ -Druck vorhanden ist. Bei den Versuchen mit  $\text{CaH}_2$  im LiCl-KCl-Eutektikum wurde anodisch kein  $\text{H}_2$  entwickelt. Dies wird mit folgender Annahme erklärt:



Das entstandene HCl konnte sich in der beschriebenen Apparatur der Bestimmung entziehen. Da die Aktivierungsüberspannung des  $\text{D}^-$  niedriger als die des  $\text{H}^-$  ist, mußte sich im anodisch entwickelten Gas  $\text{D}_2$  im Gegensatz zum Wasserstoff, der aus wäßrigen Lösungen entwickelt ist, anreichern.

J. L. ANDRIEUX, Grenoble: *Über die Natur der Elektrolyseprodukte von Sauerstoff-haltigen geschmolzenen Salzen.*

Erste Versuche über die Elektrolyse von O-haltigen Salzen gingen vom Borsäureanhydrid und in ihm gelösten Metalloxyden aus.  $\text{B}_2\text{O}_3$  selbst besitzt nur geringe Leitfähigkeit, deshalb nahm Vortr. seine Untersuchungen zunächst in geschmolzenem Borax vor. An der Anode erhielt er nur Sauerstoff, an der Kathode jedoch je nach Temperatur in wechselnden Mengen metallisches Na und Bor. Daher nimmt er an, daß das geschmolzene Borax als Lösung von  $\text{Na}_2\text{O}$  in  $\text{B}_2\text{O}_3$ , welches als ionisierendes Lösungsmittel dient, aufzufassen sei. Die Ionen sind dann  $\text{Na}^+$  und  $\text{O}^{2-}$ . Elementares Bor entsteht dann nach:



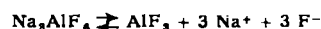
also durch eine sekundäre Reaktion. Die Richtigkeit bestätigt sich bei Elektrolyse von  $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ; hierbei erhält man an der Anode wiederum nur  $\text{O}_2$ , an der Kathode Ca, das z.T. mit nach einer entsprechenden Gleichung gebildetem Bor verunreinigt ist. Dieses B kann mit dem metallischen Ca zum Borid  $\text{CaB}_2$  reagieren.

Durch Auflösen von Metalloxyden in einer Schmelze von  $\text{B}_2\text{O}_3$ , MgO und  $\text{MgF}_2$  lassen sich durch Elektrolyse die meisten Metallboride darstellen. Die entwickelten Anschauungen lassen sich auf die Elektrolyseprodukte anderer O-haltiger Salze übertragen.

J. L. ANDRIEUX und E. BONNIER, Grenoble: *Über die Elektrolyse von geschmolzenen Halogenosalzen.*

Die von Andrieux für die geschmolzenen O-haltigen Salze entwickelte Theorie ist auch auf Halogenosalze anwendbar. Schon die röntgenographischen Vergleiche zwischen Oxy-Salzen und entspr. Halogenosalzen deuten auf große Ähnlichkeit hin. So ist das Fluor im Kryolith teilweise gegen O austauschbar, wenn das Salz unter Luftzutritt geschmolzen wird. Das elektrochemische Verhalten des  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  wurde an einer flüssigen Pb-Kathode und an gekühlten Fe- und Kohlekathoden untersucht. Im ersten Falle wurde eine Na-Pb-Legierung erhalten, außerdem Al etwa zu einem Zehntel des Na-Gewichtes. Demnach werden im Primärprozeß  $\text{Na}^+$ -Ionen entladen. An den gekühlten Kathoden ent-

steht je nach Grad der Kühlung mehr oder weniger Na, bei sehr starker Kühlung ausschließlich Na. Ein weiterer Beweis für die Annahme, daß die entladenen Na-Ionen dem NaF entstammen, ist die Zersetzungsspannung, die von Drossbach zu 4,13 Volt bestimmt wurde, während die Theorie für NaF 4,4 V und für  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  2,23 V fordert. Bei der Elektrolyse an Graphitkathoden wurden Stromausbeuten bis über 95 % für Al erreicht, Na konnte nicht isoliert werden. Für das geschmolzene Salz wird folgendes Gleichgewicht vorgeschlagen:



Dabei ist das  $\text{AlF}_3$  das ionisierende Lösungsmittel. Die Theorie scheint auch auf andere Komplexsalze wie Chalcogenosalze anwendbar zu sein.

M. DODERO, Grenoble: *Über die Bildung von Silicium-Titan-Legierungen aus Schmelzelektrolysen.*

Bei der Schmelzelektrolyse von Alkali- und Erdalkalisilicaten, in denen  $\text{TiO}_2$  aufgelöst wird, entsteht in Übereinstimmung mit der Theorie von Andrieux metallisches Ti, das mit dem im Sekundärprozeß an der Kathode gebildeten Si reagieren kann; wenn stöchiometrische Mengen vorliegen, entsteht Silicid  $\text{TiSi}_2$ , mit überschüssigem Si bildet sich eine Legierung. Das Ti wird sicherlich nicht selbst vom Alkali- oder Erdalkalimetall an der Kathode reduziert, wie vergleichende Stromspannungsaufnahmen mit und ohne Zusatz von  $\text{TiO}_2$  beweisen. Auch das verschiedene Verhalten gegenüber unterschiedlichen Metallen — Na reduziert nur bis zu einem Suboxyd, während Li und Ca bis zum Metall und Silicid reduzieren — zwingt zum gleichen Schluß. In  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  als Lösungsmittel ist grundsätzlich das gleiche Reaktionsprodukt zu erhalten. Wegen der geringen Löslichkeit des  $\text{TiO}_2$  im Fluosilicat ist es nicht möglich, so große Ti-Konzentrationen zu erhalten, daß das Ti-reichere Eutektikum mit 8,5 % Si sich bilden kann. Man kann aus dem Reaktionsprodukt nur das Eutektikum mit 78 % Si isolieren.

G. ZARZYCKI, Paris: *Kryoskopie in geschmolzenem Lithiumborat.*

$\text{LiBO}_2$  zeichnet sich durch gutes Lösungsvermögen und große Kristallisationsneigung aus; seine Flüchtigkeit ist bei den benutzten Temperaturen um den Schmelzpunkt von  $830^\circ\text{C}$  gering. Für kryoskopische Untersuchungen ist es deshalb sehr geeignet. Die Schmelzwärme von  $\text{LiBO}_2$  konnte aus der gemessenen kryoskopischen Konstanten zu  $8,3 \pm 0,6$  kcal/Mol berechnet werden. Im geschmolzenen  $\text{LiBO}_2$  sind  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  vorhanden, wie die Kryoskopie dieser beiden Oxyde im Borat beweist. Das  $\text{Li}_2\text{O}$  wiederum muß in  $2 \text{Li}^+$  und  $\text{O}^{2-}$  dissoziiert sein, denn Metalloxyde geben eine molare Gefrierpunktserniedrigung entsprechend der Anzahl der eingebrachten Metallatome, während die O-Ionen nach der Theorie von Stortenbeker maskiert werden. Fluoride, auch komplexe wie der Kryolith, ergeben eine Schmelzpunktdespression, als ob nur Einzelionen eingebracht wären. Damit ist allerdings nicht erwiesen, daß im  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  wirklich  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen vorliegen, da diese sich ohne weiteres mit O-Ionen verbinden können.

G. SUTRA, Paris: *Ein Kriterium für den elektrolytischen Dissoziationsgrad geschmolzener Salze.*

Aus theoretischen Überlegungen folgert Vortr., daß die Schmelzentropie eines Stoffes pro  $N_L$  Atome (Molekeln)  $3/2 R$ , also 3 cal/Grad sein sollte. Die Edelgase erfüllen diese Bedingungen recht genau, ebenso die Metalle. Bei der Anwendung auf kristallisierte Substanzen zeigt sich, daß Stoffe, die n Ionen bilden können, eine Schmelzentropie besitzen, die gegen  $n \cdot 3$  cal/Grad strebt.

\*) Bemerkung der Schriftleitung: Wir haben den wesentlichen Inhalt der Tagungsvorträge auch heute noch wiedergegeben, da insbesondere auf die Vorträge der französischen Kollegen aufmerksam gemacht werden sollte.

Auch mit Kristallwasser kristallisierte schmelzende Salze weisen eine Schmelzentropie auf, die mit der berechneten übereinstimmt, wenn man den Hydratationsgrad der Ionen berücksichtigt.

*J. O'M. BOCKRIS, London: Veränderlichkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten an der Elektrode mit dem Lösungsmittel.*

Experimentelle Daten über den Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik des Elektrodenvorganges liegen fast nur für die Wasserstoff-Entladung vor. Dabei sind lediglich die Messungen an Hg-Kathoden zufriedenstellend. Die Austauschstromdichte ist an Hg in nicht-wäßriger Lösung etwa 10- bis 100fach stärker als in Wasser, während  $i_0$  bei manchen anderen Metallen wie W und Ta 10<sup>6</sup>mal kleiner ist. Bisher ist lediglich die Entladung des Protons beim sauren Kathodenprozeß theoretisch genauer untersucht worden. Man weiß, daß sie die Entladung des Wasserstoffes an Hg und vielleicht auch an Metallen mit starker H-Überspannung, also an Metallen mit geringer Adsorptionsenergie bestimmt. Für die genannten Metalle ergibt die Rechnung recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, während sie für Metalle mit geringer H-Überspannung nicht anwendbar ist, weil ein Teil der experimentellen Werte wie Adsorptionswärmen des Wasserstoffes und des Lösungsmittels nicht vorhanden sind. Bei den Metallen, die in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln um mehrere Größenordnungen niedrigere Austauschstromdichten zeigen, scheint ein anderer Reaktionsmechanismus vorzuliegen.

*J. O'M. BOCKRIS, London: Methoden zur Untersuchung geschmolzener Silicate.*

Durch ihre offenbare Nahordnung und den großen Abstand vom kritischen Punkt sind die geschmolzenen Silicate sehr mit den Festkörpern verwandt. Der sich beim Erstarren der Schmelze meist einstellende glasige Zustand wird durch die langsame Einstellung der Fernordnung hervorgerufen. Um ein flüssiges Silicat zu charakterisieren, sollten bekannt sein: 1) Art und Stärke der intramolekularen Kräfte, also „Dissoziationsgrad“, d. h. die Heteropolarität der Bindungen. 2) Art der anwesenden Gruppen, Einfluß der verschiedenen Ionen auf diese Gruppen. 3) Die Verteilung und der Grad der Unordnung als Angabe für die Koordination der Metallionen.

Die Bestimmungsgrößen der ersten Gruppe sind nicht direkt zugänglich, doch kann aus Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen auf die Aktivierungsenergie der Dissoziation geschlossen werden. Der Einfluß des Anions auf diese Energie gibt einen guten Hinweis auf effektive Bindung der Leitfähigkeitsionen an die anderen Lösungsgenossen. Die Definition des Dissoziationsgrades in einem geschmolzenen Salz sollte besser durch Assoziationsgrad ersetzt werden. Dieser Begriff wird im allgemeinen mit dem Anteil an Ionenbindung im geschmolzenen Stoff übereinstimmen. Zur Beantwortung der Fragen der zweiten Gruppe können geometrische Überlegungen dienen. Die Messung der Viskosität bei verschiedenen Temperaturen ist von Wichtigkeit, ebenso Dichtemessungen als Funktion der Temperatur. Messungen der spezifischen Wärme erlauben Schlüsse auf die Assoziation. Licht- und Ultraschall-Streuungsmessungen sollten die Größe der anwesenden Gruppen angeben können. Schließlich geben röntgenographische Untersuchungen die intermolekulare Struktur, und eine Bestimmung des Verhältnisses von Schmelz- und Sublimationswärme müßte eine Aussage über den Unordnungsgrad gegenüber dem Festkörper zulassen.

*R. PIONTELLI, Mailand: Bemerkungen zur Theorie der elektrolytischen Aluminium-Gewinnung.*

Stromspannungsmessungen an K-, Na-, Li-Kryolithen mit gelöstem  $Al_2O_3$  zeigen praktisch identische Werte, während die für die reinen Kryolithe voneinander verschieden sind. Daraus darf jedoch noch nicht auf direkte Entladung des Al-Donators geschlossen werden, genau so wenig, wie thermodynamische Überlegungen, die nur den Summenvorgang betreffen, für die Kinetik zulässig sind. Wenn man nämlich das Auftreten von Überspannungen mit in Betracht zieht, kann zwischen einer direkten und einer indirekten Metallabscheidung durch Stromspannungsmessungen nicht mehr eindeutig unterschieden werden. Die Zersetzungsspannung auf direktem Wege kann niedriger sein als die, die für die Bildung der hypothetischen Zwischenprodukte notwendig ist. Wenn aber die Überspannung der direkten Reaktion wesentlich höher als die der indirekten ist, dann kann die Reaktion trotz thermodynamischer Unwahrscheinlichkeit über das Zwischenprodukt gehen. Die Existenz derartig hoher kathodischer Überspannung bei Schmelzelektrolysen scheint jedoch noch nicht nachgewiesen zu sein, und nach unseren heutigen Kenntnissen ist die Reaktion eine rein elektro-chemische. Die manchmal beobachtete Na-Abscheidung scheint ein parasitärer Prozeß unter anormalen Bedingungen zu sein.

*P. BARRET, Dijon: Die Zerstäubung von Elektrolytlösungen durch den anodischen Funken.*

Bei der Funkenelektrolyse wird unter der Wirkung des anodischen Funkens eine Zerstäubung der Lösung in den Gasraum beobachtet. Die Teilchen haben einen mittleren Durchmesser von 1  $\mu$ . Die Zerstäubung ist der Konzentration der Ionen proportional. Wesentlich scheint die Konzentration negativer Ladung in der Oberfläche gegenüber der Anode zu sein, doch können für den Mechanismus noch keine exakten Angaben gemacht werden.

*L.-H. COLLET, Paris: Über Konzentrationsänderungen an den Elektroden während der Elektrolyse: Umkehr des Hittorfschen Phänomens.*

Bei der Elektrolyse von HCl ist das Verhältnis der Konzentrationsänderungen im Kathoden- und Anodenraum abhängig von der Konzentration. Durch Einführung eines Termes, der die Wassermitführung analog der Elektroosmose beschreibt, kann eine Gleichung aufgestellt werden, die den experimentellen Befund befriedigend beschreibt.

*L.-H. COLLET, Paris: Neue Untersuchungen über die Elektroosmose.*

Die ursprüngliche Deutung der elektroosmotischen Erscheinungen beruhte auf der Annahme einer elektrischen Doppelschicht zwischen Flüssigkeit und Gefäßwand. Bei genauer Diskussion der vorliegenden experimentellen Ergebnisse kommt Votr. zum Schluß, daß die Existenz dieser Doppelschicht in keinem Falle zwingend gefordert werden muß. Er entwickelt eine Theorie, nach der lediglich die unterschiedliche Hydratisierung der Ionen zusammen mit der unabhängigen Ionenbeweglichkeit alle Effekte hinreichend erklärt. An notwendigen Bedingungen setzt die Theorie lediglich hinreichende Verdünnung, ferner die Annahme, daß den Ionen ein fester Wassermantel anhaftet, schließlich die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes der Flüssigkeitsströmung in Kapillaren voraus.

*G. VALENSI, Poitiers: Über eine thermodynamische Definition der Aktivitätskoeffizienten bezogen auf einen Vergleichselektrolyten.*

Die freie Energie einer Ionenlösung kann durch die chemischen Potentiale der enthaltenen Elektrolyte ausgedrückt werden, die aus den entsprechenden Dampfdrücken zugänglich sind. Aber selbst in unendlich verdünnten Lösungen vermag das Henrysche Gesetz die entsprechenden Konzentrationsübergänge nicht zu liefern. Wenn das Raoultische Gesetz als empirische Grundlage genommen wird, läßt sich zeigen, daß die Duhem-Margulesche Beziehung eine Abschätzung der freien Energie erlaubt, zwar nicht mit Hilfe der Elektrolytenkonzentration, wohl aber durch die Ionen, die aus ihr gebildet werden. So entsteht eine Gruppierung von Konstanten, die die chemischen Normalpotentiale der Elektrolyte darstellen. Die Aufspaltung dieser chemischen Normalpotentiale in zwei andere, den Anionen und Kationen zuzuschreibende, ist möglich, wenn man wie üblich einen Vergleichselektrolyten heranzieht. Es zeigt sich, daß die Gleichung für die freie Energie einer idealen Ionenlösung mit der einer idealen Nicht-elektrolyt-Lösung übereinstimmt und das Massenwirkungsgesetz sich zwangsläufig ergibt. Wenn die Lösung endlich verdünnt ist, ergibt sich entsprechend der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten, den man im Hinblick auf den Vergleichselektrolyten in zwei den Ionen zuzuschreibende Terme aufspalten kann. So lassen sich auf eine zweifach relative, aber hypothesenfreie Weise die individuellen Aktivitätskoeffizienten herleiten. Die Wahl des Vergleichselektrolyten ist grundsätzlich wegen seines willkürlichen Charakters freigestellt, weil jede wirkliche Änderung einer leitenden Phase sich in Aktivitätsprodukten ausdrückt, die von ihm unabhängig sind. Wenn jedoch besondere Gründe die Bestimmung der Aktivität eines einzelnen Ions verlangen, ist es unumgänglich, sich auf einen bestimmten Elektrolyten zu beziehen. Bei der Diskussion der Näherungen, die in der Standardmethode der  $p_H$ -Bestimmung eingeschlossen sind, ergibt sich, daß die implizit gemachte Konvention des KCl-Elektrolyten mit der MacInnessschen Hypothese, die in jedem Milieu die Aktivitätskoeffizienten von  $K^+$  und  $Cl^-$  gleichsetzt, übereinstimmt.

*G. MARONNY und G. VALENSI, Poitiers: Experimenteller Vergleich des Standard- $p_H$  mit dem thermodynamisch definierten auf KCl bezogenen  $p_H$ .*

Die  $p_H$ -Werte in verschiedenen Medien werden gleichzeitig gemessen: a) nach der Standardmethode, die einen Elektrolytheber verlangt und einschließt. b) mittels zweier Zellen in einem Gefäß, in dem von beiden Seiten einerseits eine K-Amalgam- und andererseits eine Wasserstoff-Elektrode einer AgCl-Elektrode gegenüberstehen. Man erhält so den eindeutigen Wert, der der Mac-

Innesschen Hypothese, die in jedem Medium die Aktivitätskoeffizienten der  $K^+$  und  $Cl^-$ -Ionen gleichsetzt und im übrigen die thermodynamische Definition der vergleichswise Aktivitätskoeffizienten bedingt hat, entspricht. Diese zweite Methode ist bei  $p_H$ -Werten unter 2 und wenn die Lösung andere Kationen außer  $K$  enthält, nicht mehr zuverlässig. Immerhin gibt sie die Sicherheit auf allgemeine Weise, daß sie eine Annäherung an die Standardmethode ist. Im günstigsten Fall beträgt die Abweichung weniger als 0,01 Einheiten. Wenn die Lösung sehr verschiedene Mengen  $K^+$  und  $Cl^-$ -Ionen enthält, erreicht sie ungefähr 0,03 Einheiten, ebenso dann, wenn die Lösung langsame und voluminöse Ionen wie Citronensäure enthält. Der Unterschied kann 0,1 Einheiten werden, wenn viele der schnellwandernden Ionen  $H^+$  und  $OH^-$  vorhanden sind, also in der Nähe von  $p_H$  14 oder 0.

**R. AUDUBERT**, Paris: *Theorie der Überspannung und Mechanismus der Korrosion.*

Vortr. wendet die Theorie der Überspannung auf den Vorgang der Korrosion an und erhält die Grundgleichungen dieses Prozesses. Aus den experimentellen Werten, die für die Korrosion ohne  $O$ -Zutritt gegeben sind, läßt sich die von der Theorie für den direkten Vorgang (ohne Einfluß des Anions) verlangte lineare Abhängigkeit des Potentials vom  $p_H$  ablesen; lediglich bei sehr großer Wasserstoffionen-Aktivität ergibt sich ein zu kleines Potential, das aber durch Überlegungen über die kinetische Energie der Ionen in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung erklärt werden kann.

**R. PIONTELLI**, Mailand: *Polarisationserscheinungen an Metallen und Struktur der Lösungen.*

Im Mailänder Laboratorium untersucht Vortr. mit Mitarbeitern mit neuen experimentellen Methoden die Überspannungen an verschiedenen Metallen unter wechselnden Bedingungen von Zusammensetzung der Lösungen und Temperatur. Dabei werden mono- und polykristalline Elektroden in wäßrigen, gemischt-wäßrigen und wasserfreien Lösungen verwendet. In dem Maße, wie die experimentellen Ergebnisse sich mehrern, erscheint das Bild, das die Nernstsche Theorie vom Stoffaustausch an den Elektroden bietet, als Vereinfachung. Heute erscheinen uns diese Austauschreaktionen als wahre heterogene Reaktionen unter direkter und gleichzeitiger Teilnahme beider Phasen und unter dem aktivierenden Einfluß von Temperatur und elektrischem Feld. Eine Reihe von Untersuchungen sollte die möglichen Beziehungen zwischen „Solvatationskomplexen“ und Überspannung klären. Das zur Verfügung stehende Material zeigt deutlich genug, daß die „Reaktionsfähigkeit“ der Solvatationskomplexe in den Austauschprozessen an den Elektroden hinreichend mit den Voraussetzungen, die man durch die moderne Theorie der chemischen Bindung begründen kann, und dem „chemischen Verhalten“ übereinstimmt. Beispielsweise bedeutet der einfachste Fall, die Abscheidung eines edlen Metalles an der Kathode, die Zerstörung eines sehr stabilen Solvatationskomplexes, in dem das Metall durch eine vollständige Hülle verborgen und von wenig deformierbaren Bindungen gehalten wird, während diese Komplexe sich ohne merkbare Hilfe der metallischen Phase bilden müssen. Die Eigenschaften der Solvatationskomplexe mancher Metalle, die in der Mitte der Spannungsreihe stehen ( $Cu$ ,  $Zn$ ,  $In$ ), erklären die Asymmetrie zwischen anodischer und kathodischer Überspannung. Die kinetischen Gesetze des Elektrodenprozesses hängen außer von den inneren Eigenschaften der Phasen von Aufbau und Ausdehnung der Zwischenschicht und der Oberflächenbeschaffenheit des Metalles ab. Oft ist der Einfluß des Anions vom kinetischen Standpunkt aus von Bedeutung, sei es in Bezug auf das Zwischenphasengebiet oder die Solvatationskomplexe oder auf die Metalloberfläche und ihre Bildung.

**P. JOLIBOIS**, Paris: *Einige Beispiele für Störungen in der Elektrolyse, die durch Nebenbedingungen verursacht werden.*

Bei den Elektrolysen von Salzlösungen, die zur Bestimmung der Überführungszahlen beispielsweise angestellt werden, können Dichteunterschiede zwischen der Salzlösung und der anodisch gebildeten Säure diese in die Salzlösung eindringen lassen. Dann übernehmen die  $H$ -Ionen großenteils den Stromtransport zur Kathode und bewirken so, daß im Kathodenraum freie Säure bzw. geringere Alkalität festgestellt wird.

**P. SOUCHAY** und **F. TATIBOUET**, Paris: *Polarographie von Rhodizonsäure und verwandten Substanzen.*

Vortr. haben das polarographische Verhalten der Rhodizonsäure und ihrer Reduktionsprodukte Tetrahydroxychinon und Hexahydroxybenzol untersucht. Die Polarographie bestätigt die starke Disproportionierung des Tetrahydroxychinons in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich, ebenso den großen Strukturunterschied der Rhodizonsäure und ihrer Ionen. Das polarographische Ver-

halten des Hexaoxocyclohexans und damit seine Struktur läßt es den oben angeführten Substanzen nicht verwandt erscheinen. Die älteren Messungen des Redox-Potentials wurden über weitere  $p_H$ -Bereiche ausgedehnt.

**A. SANCELME**, Paris: *Die kathodische Reduktion fester unlöslicher Verbindungen in wäßriger Phase.*

Die Resultate der Reduktion von unlöslichen Oxyden und Salzen an der Kathode werden mitgeteilt. Der feste Stoff wird in einem Rohr über der Kathode den unmittelbaren Reduktionsprodukten des Wassers ausgesetzt. Der dabei entwickelte Wasserstoff ist im Vergleich zu der in einem nachgeschalteten Coulombmeter entwickelten Wasserstoff-Menge ein Maß für die Vollständigkeit der Reaktion. Die Ausbeute bei der  $CuO$ -Reduktion steigt mit steigender Säurekonzentration und fallender Stromdichte, während sich  $Pb$ - und  $Ag$ -Oxyde mit Ausbeute 1 unabhängig von Temperatur und Säurekonzentration (bzw. Basenkonzentration) reduzieren lassen. Die etwas schwerer reduzierbaren Oxyde von  $Fe$  und  $Zn$  zeigen ähnliches Verhalten wie  $CuO$ . Bei der direkten Reduktion von Salzen (in Säuren mit gleichem Anion) z. B.  $AgCl$ ,  $PbCl_2$ , ist die Ausbeute 1, und das abgeschiedene Metall bewahrt die Form der Halogenid-Kristalle. Bei indirekten Reduktionen, d. h. unter Abwesenheit des salzeigenen Anions, ändern sich die Vorgänge infolge von Zwischenreaktionen. Z. B. läßt sich  $PbSO_4$  in Schwefelsäure nicht reduzieren, was bekanntlich die Sulfatisierung der Akkumulatoren irreversibel erscheinen läßt. Dagegen ist es im  $HCl$  ziemlich leicht reduzierbar; die Stromausbeute wächst mit der Temperatur und sinkt mit der Stromdichte, im Gegensatz zur direkten Reduktion. Bei Reduktion im alkalischen Medium ist grundsätzlich das gleiche Resultat zu erhalten, doch ist das abgeschiedene  $Pb$  bei Reduktion in  $Na_2CO_3$ -Lösung am haftfähigsten, deshalb bezieht sich darauf ein Patent zur Regenerierung von Bleiakkulatoren. Die abgeschiedenen Metalle bewahren teilweise noch den Kristallbau der Ausgangsstoffe, wie Röntgenaufnahmen zeigen.

**G. KORTÜM**, Tübingen: *Elektrisches und dielektrisches Verhalten von Jod in organischen Lösungsmitteln.*

Jod bildet mit ungesättigten organischen Molekeln, wie etwa den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Komplexverbindungen im Verhältnis 1:1, deren Gleichgewichtskonstanten sich teils aus Löslichkeitsmessungen des Jods in einem inerten Lösungsmittel unter Zusatz der betreffenden organischen Komponente, teils aus spektroskopischen Messungen ermitteln lassen. In diesen Komplexen  $BJ_2$  ist das Jod sehr stark polarisiert, und es kann zusätzlich sogar eine elektrolitische Dissoziation in  $B^+J$  und  $J^-$  eintreten. Vortr. berichtet über dielektrische und konduktometrische Messungen an derartigen Komplexen. Berücksichtigt man, daß freies Jod das Dipolmoment Null besitzt, so kann man bei Kenntnis der Komplexbildungskonstanten die gemessene Gesamtpolarisation auf die verschiedenen Gleichgewichtsteilnehmer aufteilen und das wahre Dipolmoment der Komplexe berechnen. Dieses erweist sich als unerwartet hoch (zwischen 2 und 5 Debye), es wächst mit der Basizität der betreffenden organischen Komponente, so daß sich auf diese Weise eine Basizitätskala der organischen Stoffe aufstellen läßt. Auch die elektrolitische Dissoziationskonstante der Komplexe läßt sich aus Leitfähigkeitsmessungen mit guter Näherung ermitteln. Sie beträgt z. B. für den Jod-Pyridin-Komplex etwa  $10^{-6}$ .

**J. GILBERT**, Paris: *Die Messung der Elektrophoresegeschwindigkeit.*

Die Messung beruht auf der direkten Beobachtung der Verschiebung einer beweglichen Grenzschicht. Sie ist sowohl auf Sole, Suspensionen und Emulsionen als auch auf Elektrolytlösungen anwendbar. Ihre Besonderheit ist im Vergleich zur klassischen Methode der Verzicht auf jede Indikatorlösung: man arbeitet im destillierten Wasser, daher sind die Meßwerte zuverlässiger. Die Genauigkeit des Verfahrens schwankt von Fall zu Fall zwischen 1 und 5 %, die Konzentrationsgrenzen, innerhalb derer gemessen werden kann, entsprechen Leitfähigkeiten von  $10$  bis  $1000 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**P. MAZUR**, Brüssel: *Elektrokinetische Effekte und Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.*

Die normalerweise unterschiedenen elektrokinetischen Effekte: 1) elektroosmotische Erscheinungen mit dem Strömungspotential, 2) elektrophoretische Erscheinungen mit dem Sedimentationspotential werden vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse betrachtet. Zur Berechnung des Entropiegewinnes ist die Onsagersche Reziprozitätsregel von großem Wert. Sie gestattet es, Beziehungen, wie die von Sazén, unabhängig von einem spezifischen Reaktionsapparat abzuleiten. Eine wichtige Folgerung läßt sich aus den abgeleiteten Beziehungen schlie-

ßen: wenn die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit auf die Elektrophorese einen Einfluß hat, so wirkt sie sich auf das Sedimentationspotential in der gleichen Weise aus.

**M. HAISSINSKY**, Paris: *Elektronen- und Solvatübergang in wäßrigen Lösungen von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{2+}$* .

Der Elektronenaustausch zwischen  $\text{Cr}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  in salzsaurer Lösung ist innerhalb der Zeit, die zur chromatographischen Trennung der beiden Wertigkeitsstufen notwendig ist, praktisch vollkommen. Die Halbwertszeit des Austausches in schwefelsaurer Lösung liegt in der Größenordnung von 2 bis 5 min. Die Untersuchungen wurden mit dem radioaktiven Chrom-Isotop  $^{51}\text{Cr}$  ausgeführt. Diese gemessenen Geschwindigkeiten sind viel größer als die, die andere Autoren für den Austausch des koordinativ gebundenen Wassers am  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion mit dem Lösungsmittel gefunden haben. Diese sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse lassen sich mit einem Mechanismus erklären, demzufolge der Elektronenaustausch über Ionenassoziate, ephemere Komplexe aus Anionen und Kationen vor sich geht.

**A. KLEMM**, Mainz: *Isotopentrennung durch Ionenwanderung*.

Die Methoden der elektrolitischen Isotopentrennung können in zwei Gruppen unterteilt werden: 1) Abseidung der Ionen an den Elektroden, dabei werden die Isotope mit der geringeren Aktivierungsenergie bevorzugt entladen. 2) Trennung durch Ionenwanderung auf Grund der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit. Vortr. gibt eine Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Trennung durch den Masseneffekt. Dann beschreibt er die erfolgreichen Versuche des Nachweises und der Messung des Masseneffektes während des Krieges in USA und Deutschland. Während amerikanische Forscher sich mit wäßrigen Lösungen beschäftigten und die „countercurrent electromigration“ entwickelten, untersuchte man in Deutschland und Schweden besonders Salzsäuren, zumeist von Halogeniden, und die Ionenwanderung in festen Kristallen. Diese Verfahren haben den Vorteil, daß nur die reinen Isotope ohne jede Solvathülle wandern; der Masseneffekt ist dadurch um fast eine Zehnerpotenz größer. Anschließend entwickelt er eine Theorie des Mas-

seneffektes, die davon ausgeht, daß die Ionenwanderung eine Summe von Ionensprüngen darstellt. Bei diesen Sprüngen muß zwischen spontanen  $z_s$ , die der Zahl der Schwingungen um die Ruhelage proportional sein soll, und induzierten  $z_i$ , die von der Masse unabhängig sind, unterschieden werden. Aus den experimentellen Werten ergibt sich, daß das Verhältnis  $z_s/z_i + z_s$  gleich 0,3 ist. Bei Elektrolyse von Halogeniden zeigt sich, daß die in einem Punkt einem Kation gegenüber vereinigt gedachte Masse der Anionen mit etwa 2,1 Anionenmassen eingesetzt werden muß. Mit diesen Werten läßt sich eine Beziehung zwischen Masseneffekt und Verhältnis Kationenmasse/Anionenmasse aufstellen, die den experimentellen Befund gut wiedergibt. Die Ladung des Kations geht in diese Gleichung nicht mit ein, sie scheint aber auch ohne Bedeutung zu sein. Der Vergleich des Masseneffektes bei der Ionenwanderung mit dem bei der Diffusion wäre aufschlußreich, es fehlt bis jetzt jedoch noch an experimentellen Daten.

**A. ROUSSET, R. LOCHET und M. POUCHAT**, Bordeaux: *Die molekulare Lichtstreuung in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte (isotrope Ionen)*.

Die Verstärkung der Rayleigh-Streuung beim Übergang vom reinen Lösungsmittel zu verdünnten Lösungen isotroper Ionen hängt lediglich von den Konzentrationsschwankungen des Gelösten ab. Sie wächst nur langsam mit der Konzentration. Die Lichtstreuung, die durch Dichteschwankungen hervorgerufen wird, ist von der des reinen Wassers nur unwesentlich unterschieden, sie liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Vortr. haben in die Berechnung der gestreuten Lichtintensität den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma \pm$  in Abhängigkeit von der Molarität eingeführt. Sie referieren über Lichtstreuungsmessungen an verschiedenen Elektrolyten. Die experimentell erhaltenen Werte werden mit denen, die ihre Theorie fordert, und denen, die bei stets gleich 1 bleibenden Aktivitätskoeffizienten zu erwarten wären, verglichen. Die Abweichungen zwischen theoretischen und wirklichen Ergebnissen lassen sich nach ihrer Ansicht durch die unterschiedliche und sogar bei gleichem Kation von Salz zu Salz wechselnde Hydratation erklären. G. [VB 451]

## International Society of Medical Hydrology (ISMH)

Bad Kissingen, München und Bad Wiessee vom 12. bis 14. Oktober 1952

**S. W. SOUCI**, München: *Chemie und Physik des reinen Wassers*.

Vortr. gab eine allgemeine Übersicht über die Eigenschaften des Wassers. In der Natur existieren neben  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  noch weitere 7 Modifikationen von Wassermolekeln mit andersartiger Isotopenzusammensetzung. Ihre Absolutmengen sind so groß, daß sie mit dem Gehalt an Spurenelementen im Meerwasser verglichen werden können. Auch vom Standpunkt der Balneologie aus gesehen ist die Tatsache von insgesamt 9 verschiedenen Wasserarten beachtenswert.

**L. LESCOEUR**, Vichy, **P. de TRAVERSE**, Paris und **P. URBAIN**, Paris: *Studien der Methoden zur Untersuchung des Thermal- und Mineralwassers*.

Nach der französischen Schule soll das Studium eines „Thermomineral-Wassers“ unter vier Gesichtspunkten betrachtet werden: 1) Ursprung des Wassers und seiner Mineralisation, 2) Beschaffenheit und Zusammensetzung an der Quelle, 3) Beschaffenheit und Zusammensetzung nach dem Verlassen der Quelle, 4) Physiologische und pharmakodynamische Wirkung mit Rücksicht auf den Einfluß der gefundenen Faktoren.

**G. SCARDIGLI**, Florenz: *Untersuchungsmethoden für Thermal- und Mineralquellen*.

Neben der Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften, der Radioaktivität und des kolloiden Zustandes wird vor allem die Wirkung der Spurenelemente in Thermal- und Mineralwässern hervorgehoben, die bestimmte pharmakologische Wirkungen zeigen. Nach neueren Untersuchungen muß bei der Beurteilung der biologischen, pharmakologischen und therapeutischen Wirkung der Spurenelemente deren Einfluß auf das Wasser — dieses als ein komplex zusammengesetztes physikalisch-chemisches Ganzes betrachtet — berücksichtigt werden.

**R. PIERUCCINI**, Messina: *Geochemische Beurteilung des Problems der Quell- und Thermalwässer*.

Aus den Beziehungen zwischen Wasser und Gestein und deren Einfluß auf das Gleichgewicht der in der Natur vorkommenden Lösungen wird in großen Zügen eine Hypothese der pelitischen Sedimentation entwickelt. Für das Studium von Quell-

und Thermalwässern müssen neben geologischen Zusammenhängen die Erkenntnisse über die von den Wässern durchflossenen Gesteinstypen berücksichtigt werden. An der Quelle hat das Wasser einen Gleichgewichtszustand erreicht. Die therapeutische Wirkung beruht auf der Störung des Gleichgewichts durch den lebenden Organismus. Für die Bestimmung von Spurenelementen wird der spektrographische Methode der Vorzug gegeben.

**WILHELM K. MÜLLER**, Bad Nauheim: *Natürliche und technische Voraussetzungen einer exakten Balneotherapie*.

Da es keine absolute Konstanz der Mineralquellen gibt, sondern nur eine gewisse Regelmäßigkeit der Schwankungen, ist es nicht möglich, die Wirkungen von Bad und Trinkkur ausschließlich in Beziehung zur Vollanalyse der Quelle zu setzen. Infolge der Änderung von Schüttung, Temperatur, Mineralstoff- und Gasgehalt in Abhängigkeit von meteorologischen und hydrologischen Faktoren bzw. von Nutzungsgrad, Fassungsschäden, Querschnittsverengungen, Änderung der Auslaufhöhe ergibt die Vollanalyse nur eine Darstellung des Momentanzustandes. Da danach die pharmakologische Wirkung nicht mit Sicherheit beurteilt werden kann, erscheint es notwendig, Bad und Trinkkur im Zustand der Verabreichung durch wesentliche Größen, wie z. B. osmotischen Druck,  $\text{pH}$ , freie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen und  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Luft über der Wanne zu charakterisieren.

**W. FRESSENIUS**, Wiesbaden: *Probleme im Zusammenhang mit der Bestimmung des Eisens in Thermalquellen*.

Ausgegangen wurde von der gewichtsanalytischen bzw. jodometrischen Bestimmung des Eisens, wobei sich die Erfahrung bestätigte, daß Thioglykolsäure das geeignetste Reagens für die kolorimetrische Bestimmung ist. Es folgen Sulfosalicylsäure als Reagens und dann erst die Rhodanid-Reaktion. Das 2-wertige Eisen wird mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl bestimmt. Um außer dem ausgeflockten Eisen auch das kolloide Eisen zu erfassen, wurden Membranfilter verwendet. Im Zusammenhang damit erfolgten Versuche über die Beständigkeit des Wassers bei unmittelbarer Abfüllung unter Luftabschluß und unter Kohlendioxiddruck. Aus diesen Versuchen ergibt sich ein Bild über die im Quellenbecken stattfindenden Änderungen der Wertigkeitsstufen des Eisens.