

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 38.

22. September 1905.

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

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Emil Abel: Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1904 1505.

F. Winteler: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 1512.

Hugo Ditz: Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat 1516.

G. Lunge: Zur Frage der Einstellung von Normalsäuren für Maßanalyse 1520.

Alberto Goetzl: Schwefelbestimmung in flüssigem Brennstoff und in Petroleum 1528.

E. Bößhard u. A. Häuptli: Explosion einer Sauerstoffflasche 1531.

Referate:

Physiologische Chemie 1541; — Gerichtliche Chemie 1546; — Fette, fette Öle und Seifen 1548.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Wien 1548; — Die höheren Schulen in Preußen; — Handelsnotizen 1549; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Büchertbesprechungen; — Patentlisten 1550.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1904.

Von Dr. EMIL ABEL.
(Eingeg. den 28.6. 1905.)

Die Fortschritte der theoretischen Elektrochemie sind eng gebunden an die Entwicklung der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Wie in jedem aufblühenden Wissenschaftsgebiete ist diese Entwicklung eine doppelte; sie strebt nach der Breite und nach der Tiefe. Verbreiterung der gewonnenen Kenntnisse durch Übertragung bewährter Gesetze auf neue Einzelfälle und Vertiefung der theoretischen Anschauungen durch Stellung neuer Probleme und Auffindung neuer Gesichtspunkte kennzeichnen die beiden Richtungen, in welchen sich die elektrochemische Forschungsarbeit zielbewußt bewegt.

Dieser Fortschritt erfährt wohl kaum eine irgend nennenswerte Hemmung durch die Tatsache, daß sich noch immer hin und wieder Stimmen vernehmen lassen, die gegen eine der fruchtbarsten naturwissenschaftlichen Hypothesen, gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, Einspruch erheben zu müssen glauben. Mancher dieser Einwände, etwa jener von seitens Reuter-dahls¹⁾, der den Wesensunterschied zwischen Metall und Metallionen verkennt,

liest sich fast wie ein Anachronismus, und auch die Energonhypothese desselben Autors²⁾ wird wohl ebensowenig wissenschaftlichen Wert erlangen, wie etwa die „neue Lösungs- und elektrochemische Theorie“, mit der L. Zeschko³⁾ „vom Standpunkt der Problemtheorie“ die „herrschende elektrolytische Dissoziationstheorie“ auf „experimentellem“ Wege zu widerlegen vermeint. Nicht ganz so krass sind die Ausführungen Reychlers⁴⁾ gegen die Annahme der freien Ionen und die Bedenken G. Cheneaus⁵⁾ bezüglich des Einflusses von Neutralsalzen auf schwache Säuren; übrigens wird auch J. W. Richards⁶⁾ mit den Folgerungen, die er aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie zieht, und mit seiner Theorie des Neutralisationsvorganges wenig Anklang finden. Auf das leidige Gebiet der in Frankreich immer noch deutlich wahrnehmbaren Nachwirkungen des verhängnisvollen Berthelotschen „principe du travail maximum“ führen uns die Arbeiten von D. Tommasi⁷⁾, De Forcrand⁸⁾ und von Berthelot⁹⁾ selbst.

²⁾ Elektrochem. Z. **11**, 120.

³⁾ Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin.

⁴⁾ J. Chim. phys. **2**, 307.

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 968.

⁶⁾ Chem. News **89**, 31, 37.

⁷⁾ Moniteur Scient. [4] **18**, 422.

⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 905.

⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1005.

Folgerichtig angewendet, bleibt die Thermodynamik selbstverständlich der sicherste Führer chemischer Forschung, und ihr völlig hypothesenfreier Charakter bringt sie in eine gewisse Sonderstellung zu der die Chemie heute noch beherrschenden Atomtheorie oder, richtiger, Atomhypothese. Der lückenlose Ersatz der letzteren durch die Energetik bildet bekanntlich das Hauptziel sehr intensiver Bestrebungen, deren Richtung als energetische bezeichnet wird. Ihr Hauptvertreter, W. Ostwald, hat es sich zur Aufgabe gestellt, die stöchiometrischen Beziehungen energetisch zu ergründen, und seine beiden gehaltvollen Vorträge¹⁰⁾ über dieses Problem, das er vom phasentheoretischen Standpunkte angeht, werden nicht verfehlten, die Gedankenarbeit auch anderer Forscher auf diese ebenso schwierige als fundamentale Frage zu lenken.

Auf der anderen Seite hat gerade die Einführung des Ionen- und Elektronenbegriffes valenztheoretischen Überlegungen neue und wertvolle Förderung zuteil werden lassen, und es ist wohl kein Zufall, daß aus dem Berichtsjahre eine Reihe von Studien über die Wertigkeit der Elemente und den Begriff des chemischen Atoms von Abegg¹¹⁾, Billitzer¹²⁾, Vauzel¹³⁾ und de Heen¹⁴⁾ vorliegt.

Die schon mehrfach aufgeworfene und ventilierte Frage nach der Stellungnahme der Atomistik zu Lösungen solcher Verdünnung, daß dieselben in dem verwendeten Volumen nur Bruchteile von Atomen enthalten könnten, sofern man die gebräuchliche Anschauungs- und Ausdrucksweise auf solch extreme Fälle extrapoliert, wurde, wenn auch in veränderter Gestalt, im abgelaufenen Jahre neuerdings zur Diskussion gestellt, und zwar von seiten Habecks¹⁵⁾, der darauf hinwies, daß geringere Konzentrationen als etwa der Größenordnung 10^{-14} auch vom Standpunkte des kinetischen Gleichgewichtes nur mehr die Bedeutung von Rechengrößen haben können, sofern man als Maximalgeschwindigkeit des Ein- und Austrittes elektrischer Ladungen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Impulse, das ist $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec annimmt. Eine gegenteilige Ansicht vertritt

¹⁰⁾ J. chem. soc. **85**, 506; Z. f. Elektrochem. **10**, 572.

¹¹⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 330.

¹²⁾ Wiener Monatshefte **25**, 745.

¹³⁾ Chem.-Ztg. **28**, 883.

¹⁴⁾ Bll. Acad. Roy. Belg. 1904, 257, 285. — Manche, dem Ref. schwer zugängliche Publikationen wurden nach dem Chem. Centralbl. referiert.

¹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 433.

Bodland¹⁶⁾, der keinen Grund sieht, an der Realität selbst winziger Konzentrationen zu zweifeln, aber auch andererseits die Möglichkeit nicht ausschließt, daß die Ionenzahl bei derartigen Verdünnungen weit größer sein könnte, als deren aktive Masse, die auf diese Weise eröffnete Diskussion über eine Frage, die uns so recht die Wesensverschiedenheit atomistischer und thermodynamischer Anschauungen demonstriert, wurde auch von Abegg¹⁷⁾ und Dannenfeld¹⁸⁾ aufgenommen und von Haber¹⁹⁾ in einem Schlußwort beendet. Und es sei auf dieses Thema auch deshalb hingewiesen, weil hier ein Gebiet vorliegt, auf dem die Energetik gegen die Atomistik wohl zu Felde ziehen mag, auf dem aber gleichzeitig der Wert und die Erfolge beider Forschungswege sehr deutlich vor Augen treten.

Die Mehrung unserer elektrochemischen Kenntnisse über den wohl weiten, aber immerhin begrenzten Kreis wässriger Lösungen hinaus hat auch im verflossenen Jahre durch Untersuchung mannigfacher nicht wässriger Systeme erhebliche Fortschritte zu verzeichnen.

H. Schlundt²⁰⁾ hat die mit dem Dissoziationsvermögen in gewissem Zusammenhang²¹⁾ stehenden Dielektrizitätskonstanten für eine große Zahl anorganischer, H. E. Eggers²²⁾ für eine Reihe organischer Lösungsmittel nach der Drude'schen Methode bestimmt, und ersterer konnte wiederholt, insbesondere an auch schon anderweitig untersuchten Halogenverbindungen, einen befriedigenden Parallelismus zwischen deren Dielektrizitätskonstanten und dissoziierenden Kraft konstatieren. Daß ein solcher selbst bis in die Nähe des kritischen Punktes anhält, wurde von P. Eversheim²³⁾ in einer schönen und für die experimentelle Untersuchung kritischer Zustände wichtigen Arbeit gezeigt. Eine exakte Neubestimmung der Dielektrizitätskonstante des Wassers wurde von O. U. von Wille²⁴⁾ vorgenommen. E. C. Franklin und H. P. Cadby²⁵⁾ berichten über die Ionengeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak, die sie bedeutend größer als in wässriger Lösung fanden; D. Helbig und

¹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 604.

¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 607.

¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 609.

¹⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 773.

²⁰⁾ The Journ. of Phys. Chem. **8**, 122.

²¹⁾ Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl., S. 365.

²²⁾ The Journ. of Phys. Chem. **8**, 14.

²³⁾ Ann. d. Phys. **13**, 492.

²⁴⁾ Phil. Mag. [6] **7**, 655.

²⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 499.

G. F a u s t i²⁶⁾ messen die Eigenleitfähigkeit flüssiger Salzsäure, deren Selbstdissociation der Größenordnung nach gleich der von reinem Wasser ist, deren dissoziierende Kraft aber verschwindend zu sein scheint; zu andersartigen Resultaten kommt J. W. W a l k e r²⁷⁾, der gemeinsam mit D. M c I n - t o s h und E. A r c h i b a l d die Ionisierung in den verflüssigten Halogenhydriden und in H₂S untersucht und Lösungen von Alkoholen, Äthern usw. in flüssiger HCl gut leitend findet, ebenso auch Lösungen von Pyridin, Piperidin, Nikotin und Chinolin in verflüssigtem H₂S. Er schiebt die Leitfähigkeit nicht der Dissoziation der gelösten Substanz zu, sondern der ihrer Verbindung mit dem Lösungsmittel, eine Bindung, die bei Alkoholen und Äthern auf die fakultative Vierwertigkeit des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs zurückzuführen ist; in einer zweiten Publikation²⁸⁾ begründet und verallgemeinert W a l k e r diese seine Anschauung. W. A. P l o t n i k o f f²⁹⁾ untersucht die elektrolytischen Eigenschaften von flüssigem Brom, das als Lösungsmittel ein recht beträchtliches Ionisationsvermögen, sowie die Neigung zeigt, mit den in ihm gelösten Stoffen zu Komplexverbindungen zusammenzutreten, und berichtet auch über die molekulare Leitfähigkeit ätherischer Lösungen von Phosphorsäure³⁰⁾, die mit der Verdünnung stetig ab- und mit der Temperatur zunimmt. Die Arbeit von G. O d d o und M. T e a l d i³¹⁾ über das kryoskopische Verhalten von Halogenverbindungen der Elemente in Lösung mit Phosphoroxychlorid ist reich an interessanten Details.

Über das Verhalten g e m i s c h t e r Lösungsmittel liegt von H. C. J o n e s³²⁾ und seinen Mitarbeitern ein ausführliches Beobachtungsmaterial vor, dessen zahlreiche Einzelergebnisse zu mancherlei Schlüssen allgemeinen Charakters geführt haben, so zur Kenntnis der gegenseitigen Beeinflussung assoziierender Lösungsmittel und des z. B.

²⁶⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, 30.

²⁷⁾ J. chem. soc. **85**, 1098.

²⁸⁾ J. chem. soc. **85**, 1082.

²⁹⁾ J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 794.

³⁰⁾ J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1282.

³¹⁾ Gaz. chim. ital. **33**, II, 427.

³²⁾ H. C. J o n e s und G. M u r r a y, die Wirkung eines assoziierenden Lösungsmittels auf die Assoziation eines anderen assoziierenden Lösungsmittels, Boltzmanne-Festschrift 1904, 105. H. C. J o n e s und H. P. B a s s e t, Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der Ionen von Silbernitrat in Gemischen von Alkoholen-Wasser und über die Leitfähigkeit solcher Gemische, Am. Chem. J. **32**, 409; H. C. J o n e s und Ch. G. C a r r o l l, Leitfähigkeit von Elektrolyten im Wasser Methyl- und Äthylalkohol und ihren Mischungen, Am. Chem. J. **32**, 521.

in Methylalkohol-Wassergemischen bestehenden deutlichen Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung. Auch die Kritik desselben Autors³³⁾ über die vorerst in organischen Lösungsmitteln gefundenen Maxima der Leitfähigkeit bei hoher Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes ist beachtenswert. In einer ausführlichen Arbeit prüfte T. G o d l e w s k i³⁴⁾ alkoholische und gemischte alkoholisch-wässrige Lösungen schwacher Elektrolyte auf die Gültigkeit des O s t w a l d s c h e n Verdünnungsgesetzes, das er in großer Annäherung bestätigt fand, so daß er den Schluß für begründet hält, daß diejenigen Substanzen, die dem Verdünnungsgesetze in wässriger Lösung folgen, demselben auch in alkoholisch-wässriger Lösung gehorchen, und umgekehrt. Auch B. S c h a p i r e³⁵⁾ hat Wasser-Äthylalkoholgemische zum Gegenstand einer ausgedehnten und schönen Studie gemacht, in der er an NaCl- und KCl-Lösungen die Abhängigkeit des molekularen Leitvermögens, der Ionenbeweglichkeit und der „Gleichgewichtskonstanten“ vom Alkohol- und Salzgehalt untersucht. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit schlecht leitender organischer Lösungen, bei denen wegen des zu hohen Widerstandes die K o h l r a u s c h s c h e Methode mancherlei Nachteile mit sich bringt, haben v. K o w a l s k i und B. Z d a n o w - s k i³⁶⁾ ein neues Verfahren ausgearbeitet, das von ihnen an Lösungen von Trichloressigsäure in organischen Flüssigkeiten mit gutem Erfolge angewendet wurde. Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von Na in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen wurden von S. T i j m s t r a³⁷⁾ ausgeführt.

Bei dem schier unbegrenzten Gebiete nichtwässriger Lösungen, die ja nur durch das negative Merkmal nicht reiner Wassерphase unter den nämlichen Gesichtspunkt fallen, kann es nicht wunder nehmen und ist es ja auch nur zu begrüßen, daß mitunter auch recht abseits liegende Themen zur Bearbeitung herangezogen werden, wie etwa von A d. V a n d e n b e r g h³⁸⁾ der Molekularzustand des Önanthylpolyaldehyds in Acetophenon-, Aceton- und Diäthylacetollösungen. — Auf kryoskopischem Wege sucht P h. W. R o b e r t s o n³⁹⁾ den Assoziationsgrad aromatischer Säuren in Phen-

³³⁾ Am. Chem. J. **31**, 584.

³⁴⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1904, 239.

³⁵⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 513.

³⁶⁾ Arch. Soc. phys. nat. Genève [4] **18**, 105.

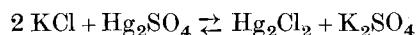
³⁷⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 345.

³⁸⁾ Bll. Acad. roy. Belg. 1904, 821.

³⁹⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 222.

nollösungen zu ermitteln, und auch die Mitteilung H. Eastman Pattens⁴⁰⁾, daß Lösungen von AlBr_3 in Äthylbromid gut leiten und zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium verwertet werden können, wobei allerdings das niedergeschlagene Metall unter Zersetzung der Flüssigkeit und unter Gasentwicklung sich wieder zu lösen strebt, verdient Interesse, auch wenn die der Nernstischen Formel angeblich zuwiderlaufenden Potentialmessungen nicht ganz einwandfrei sein sollten. Eine analoge Arbeit bezüglich der Gewinnung von Lithium aus Lösungen von LiCl_2 in aliphatischen Alkoholen publiziert derselbe Autor im Verein mit W. R. Mott⁴¹⁾.

Recht beachtenswert erscheint die Studie L. Pissarszewskis⁴²⁾, in welcher die Lage und der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichtes der Reaktion:



in drei verschiedenen Phasen, in Wasser, 20 %igem Alkohol und 61,5 %igem Glycerin, gegeneinander verglichen werden. — Der Vollständigkeit halber sei auch auf die beiden Arbeiten von A. Baudouin⁴³⁾ über elektrische Osmose in Methylalkohol und, des rein chemischen Interesses halber, auf A. Naumanns⁴⁴⁾ und seiner Mitarbeiter Untersuchungen über Reaktionen von Salzen in Aceton- und Pyridinlösungen hingewiesen. — Der Grund, welcher zur Annahme von Ionenreaktionen auch in der organischen Chemie führt, wird von F. Goldschmidt⁴⁵⁾ und W. Löb⁴⁶⁾ auseinander gesetzt.

Diese erfreuliche Fülle von Publikationen aus dem Gebiete nichtwässriger Phasen bedeutet keineswegs eine Einengung des anderweitigen Arbeitsfeldes der theoretischen Chemie, sondern bekundet nur in sehr erwünschter Weise eine Erweiterung des allgemeinen Forschungsbereiches, dessen Hauptanteil immer noch das Studium wässriger Lösungen umfaßt. Über die bezüglichen Arbeiten möchte der Ref., nun schon mehrjähriger Erfahrung folgend, nach zwei Gruppen berichten, je nachdem die Arbeiten die Vorgänge und Erscheinungen im Innern des Elektrolyten oder

an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode betreffen.

Die Stromleitung im Innern eines Elektrolyten läßt sich bekanntlich vollends übersehen, sofern Beweglichkeit und Konzentration sämtlicher vorhandener Ionengattungen gegeben sind. Die Beweglichkeit ergibt sich aus Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen. Die Überführungszahl der Schwefelsäure hat O. F. Töwer⁴⁷⁾ in dem Intervalle von einfach- bis $1/50$ -normaler Lösung zu bestimmen gesucht und fand sie für verdünnte Lösungen bei der Temperatur t zu $0,1788 + 0,0011 \cdot (t - 20^\circ)$, woraus er für die Beweglichkeit des H^+ -Ions bei 18° den Wert 326 berechnet. Trotz der Wichtigkeit dieser Größe steht ihr numerischer Betrag noch nicht ganz fest, indem andere Forscher zwar nur um weniges verschiedene Zahlen für die H^+ -Ionen-Beweglichkeit gelangten. — Über die Ionenbahnen in bewegten Elektrolyten stellt P. Fehlau⁴⁸⁾ einige Beobachtungen an, die er mit technischen Beispielen belegt, über angebliche Divergenzen zwischen Überführungsversuchen und den Postulaten der Ionentheorie äußert sich A. Ponsonot⁴⁹⁾, allerdings, wie es scheint, in wenig präziser Weise.

Eine sehr interessante Notiz über das Leitvermögen von Radiumbromidlösungen bringen Kohlrausch und Henning⁵⁰⁾. Trotz des hohen Atomgewichtes des Radiums verhalten sich seine Salze in wässrigen Lösungen ganz normal; seine Beweglichkeit 57 stimmt mit der des Ba, Ca, Sr gut überein; auch der Temperaturkoeffizient (2,4 %) steht mit anderweitigen Beobachtungen in Einklang. An dieser Stelle möge auch die Mitteilung Kohlrauschs⁵¹⁾, daß die Leitfähigkeit von Wasser unter dem Einfluß von Radiumstrahlen etwas ansteigt, Erwähnung finden. Derselbe Autor setzt im Verein mit E. Grüneisen⁵²⁾ seine klassischen Untersuchungen über Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit fort und berichtet nunmehr über Salze mit einem und mit zwei zweiwertigen Ionen. In Ergänzung früherer Untersuchungen führen F. Richter und A. Pfeister⁵³⁾ Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren durch, die einen ganz eigentümlichen Einfluß der Stellung der Doppelbildung auf die Stärke der Säuren

⁴⁰⁾ The Journ. of Phys. Chem. 8, 548.

⁴¹⁾ The Journ. of Phys. Chem. 8, 153.

⁴²⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 36, 1070.

⁴³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 898, 1165.

⁴⁴⁾ Berl. Berichte 37, 4328, 4609.

⁴⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 221.

⁴⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 367; vgl. auch W. Löb, Pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge, Z. f. Elektrochem. 10, 504.

⁴⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 26, 1039.

⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. 28, 864.

⁴⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 192.

⁵⁰⁾ Verh. Dtsch. phys. Ges. 6, 144.

⁵¹⁾ Verh. Dtsch. phys. Ges. 5, 261.

⁵²⁾ Sitzungsber. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1904, 1215.

⁵³⁾ Liebigs Ann. 334, 201.

erkennen lassen. — Der von Kohlrausch betonte Parallelismus zwischen Fluidität und Leitfähigkeit wässriger Lösungen, wonach beide Größen bei -39° gleichzeitig durch Null gehen müßten, wurde von R. Hossking⁵⁴⁾ und W. Hechler⁵⁵⁾ nachgeprüft. Ersterer findet den Konvergenzpunkt tiefer liegend, bei -48° , letzterer stellt auf Grund eines, wie es scheint, überzeugenden experimentellen Tatsachenmaterials eine Konvergenztemperatur überhaupt in Abrede, indem er zeigt, daß eine so weitführende Extrapolation nicht statthaft sei.

Die Kenntnis der Leitfähigkeit gibt einen wertvollen Hinweis bezüglich Konstitution und Zusammensetzung von Lösungen. Die von Kohlrausch und Mylius⁵⁶⁾ konstatierte Möglichkeit der mehrhundertfachen Übersättigung von Magnesiumoxalatlösungen findet eine auffallende Beleuchtung in dem außergewöhnlich starken Rückgang der Äquivalentleitfähigkeit bei wachsender Salzkonzentration. Eine Neubestimmung der Löslichkeit des schwach dissozierten BaCO_3 führen D. Gardner und D. Gerassimoff⁵⁷⁾ aus, die Leitfähigkeit von mit schwarzem und rotem HgS gesättigten Lösungen wird von R. G. Van Name⁵⁸⁾ gemessen, und Kohlrausch⁵⁹⁾ selbst gibt in Anlehnung an seine bekannten früheren Arbeiten eine sehr willkommene Löslichkeitstabelle für die Löslichkeit (bei 18°) einiger schwerlöslicher Salze.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit verwerten J. Sieglitz und H. Derby⁶⁰⁾ zum Studium der Hydrolyse, P. Th. Müller und E. d. Bauer⁶¹⁾ zur Ermittlung der Dissoziationswärme einiger Isonitrosäuren, I. H. Long⁶²⁾ zur chemischen Analyse des Harns, F. W. Küster⁶³⁾ und seine Mitarbeiter zur Festlegung des Neutralisationspunktes, eine Methode, die insbesondere auch für technische Untersuchungen wertvoll zu werden verspricht.

Zwei Notizen von M. S. Sherrill⁶⁴⁾ und R. Luther⁶⁵⁾ haben die Dissoziation und die Hydrolyse von HgCl_2 zum Gegenstande, während Th. W. Richards⁶⁶⁾

im Verein mit F. Bonnet die bekanntlich schon wiederholt angegangene Frage nach der Konstitution der Chromsulfatlösungen von neuen Gesichtspunkten aus behandelt, ohne allerdings vorerst in allen Punkten volle Aufklärung bringen zu können; bezüglich der Details der interessanten Arbeit sei auf das Original verwiesen. Auf Grund von Leitfähigkeits- und Überführungsbestimmungen ergänzen Ch. A. Burgess und D. L. Chapman⁶⁷⁾ die schon mehrfach vorliegenden Mitteilungen über die Konstitution von Jod-Jodkaliumlösungen, und auch Küster und Kreemann⁶⁸⁾ bedienen sich unter anderem elektrolytischer Methoden, um die scheinbar weit abliegende Frage nach den Hydraten der Salpetersäure zu beantworten.

Das Verhalten amphoterer Elektrolyte wurde von J. Walkere⁶⁹⁾ theoretisch, von A. Hantzsch⁷⁰⁾, sowie von P. Th. Müller und E. d. Bauer⁷¹⁾ am Beispiel der Kakodylsäure experimentell bearbeitet. In Anschluß hieran seien auch die Untersuchungen von v. Zawidzki⁷²⁾ und H. Kaufmann⁷³⁾ zur Theorie der Pseudosäuren genannt.

In einigen französischen Publikationen⁷⁴⁾ wird die van't Hoff-Gibbsche Lösungstheorie in einer der jeweiligen Geschmacksrichtung des Autors angepaßten Darstellungsform entwickelt. Mit dem von Guillemin⁷⁵⁾ eingeführten Begriff der „tension d'expansibilité“ zu beiden Seiten einer halbdurchlässigen Membran werden deutsche Leserkreise sich wohl schwerlich befreunden. Zur Messung hoher osmotischer Drucke schlagen Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley⁷⁶⁾ eine theoretisch jedenfalls einwandfreie Methode vor, welche auf der Bestimmung des Minimaldruckes beruht, der auf eine durch eine halbdurchlässige Membran von reinem Wasser getrennte Lösung ausgeübt werden muß, um den Eintritt von Lösungswasser in das reine Wasser eben zu ermöglichen. Rein theoretisch sind die in der zu Ehren des 60. Geburtstages Boltzmanns herausgegebenen Festschrift enthaltenen Ausführungen F. Ri-

⁵⁴⁾ Phil. Mag. [6] 7, 469.

⁵⁵⁾ Ann. d. Phys. [4] 15, 157.

⁵⁶⁾ Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1904, 1223.

⁵⁷⁾ Z. physikal. Chem. 48, 359.

⁵⁸⁾ Z. anorg. Chem. 39, 108.

⁵⁹⁾ Z. physikal. Chem. 50, 355.

⁶⁰⁾ Am. Chem. J. 31, 449.

⁶¹⁾ J. Chim. phys. 2, 472.

⁶²⁾ J. Am. Chem. Soc. 29, 93.

⁶³⁾ Z. anorg. Chem. 42, 225.

⁶⁴⁾ Z. physikal. Chem. 47, 103.

⁶⁵⁾ Z. physikal. Chem. 47, 107.

⁶⁶⁾ Z. physikal. Chem. 47, 29.

⁶⁷⁾ Proc. Chem. Soc. 20, 62.

⁶⁸⁾ Z. anorg. Chem. 41, 1; Chem.-Ztg. 28, 132.

⁶⁹⁾ Z. physikal. Chem. 49, 82; Proc. royal Soc. 73, 155.

⁷⁰⁾ Berl. Berichte 37, 1076.

⁷¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 1099.

⁷²⁾ Berl. Berichte 37, 2298.

⁷³⁾ Berl. Berichte 37, 2468.

⁷⁴⁾ A. Guillemin, Über Osmose, Compt. r. Acad. d. sciences 138, 34, 802; A. Poncet, Über Osmose, Compt. r. Acad. d. sciences 138, 356.

⁷⁵⁾ Desgl.

⁷⁶⁾ Proc. royal Soc. 73, 436.

ch a r' 77) über die Eliminierung des Hilfsmittels des osmotischen Drucks für die thermodynamische Theorie verdünnter Lösungen. In diesem Zusammenhange sei auch der an gleicher Stelle publizierte Versuch G. Jägers⁷⁸⁾ erwähnt, den Nernst-schen Verteilungssatz auf kinetischem Wege abzuleiten.

Das auf osmotischen Druckkräften beruhende Phänomen der Hydrodiffusion von Elektrolyten, dessen Theorie in der Geschichte der physikalischen Chemie der letzten Jahrzehnte bekanntlich eine so bedeutsame Rolle spielt, wurde neuerlich von L. W. Ohl⁷⁹⁾ zum Gegenstande einer mit großer experimenteller Genauigkeit ausgeführten Untersuchung gewählt, welche die Bestätigung der bekannten Nernst-schen Formel erbrachte. Zu einem Spezialfall desselben Themas liegen auch von Ugo Grassi⁸⁰⁾ Bemerkungen vor. — J. Sebbor⁸¹⁾ hat über die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran interessante Versuche angestellt, die das Ergebnis geliefert haben, daß Diffusionsgeschwindigkeit und osmotischer Druck in einer einfachen Beziehung stehen, welche die Molekulargröße des gelösten Stoffes aus ersterer wenigstens angenähert zu ermitteln gestattet.

Die für ein tieferes Eindringen in die Konstitution der Lösungen fundamentale Frage, ob, unter welchen Verhältnissen und in welcher Art eine Bindung zwischen Lösungsmittel und gelösten Substanzen erfolgt, fand, wie alljährlich, so auch im Berichtsjahre mehrfache Bearbeitung. Die Frage ist bekanntlich auch eine der schwierigsten und heikelsten, da zu ihrer Beantwortung die gebräuchlichen Methoden der physikalischen Chemie, soweit sie die Chemie „verdünnter Lösungen“ ist, versagen, da in letzteren die aktive Masse des Lösungsmittels als konstant vorausgesetzt wird. In diesem Falle ist daher ein experimenteller Entscheid nur auf Umwegen möglich. Einen solchen wählen J. Livingston R. Morgan und C. W. Kanolt⁸²⁾, indem sie aus später noch näher zu beschreibenden Überführungsversuchen von AgNO_3 und CuSO_4 in gemischten Lösungsmitteln auf eine Anlagerung des Lösungsmittels an die Ionen schließen und die Gestalt des Massenwirkungsgesetzes für die verschiedenen in Betracht zu ziehenden

Möglichkeiten diskutieren. Zu einer ähnlichen Folgerung in bezug auf konzentrierte Elektrolyte, nämlich zur Annahme von Hydratation in wässriger Lösung, kommen H. C. Jones und F. H. Getman⁸³⁾, denen jedoch von W. Boltz⁸⁴⁾ teils die Priorität, teils der Wert ihrer Zahlenangaben in vielen Punkten bestritten wird. Und auch H. Euler⁸⁵⁾ nimmt in einer „über Komplexbildung“ betitelten ausführlichen Studie, größtenteils auf Grund von Analogieschlüssen, das Vorhandensein von Komplexverbindungen zwischen Einzelionen und Wasser an. Auf der Hypothese einer Assoziation zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, der eine Dissoziation des letzteren vorausgeht, beruht ja auch die bekannte Traubensche⁸⁶⁾ Theorie der Lösungen; der Weg, auf dem schließlich auch A. Colson⁸⁷⁾ gleichfalls zur Annahme der Hydratisierung gelöster Salze geführt wird, mag wohl mancherlei Bedenken wachrufen. Bemerkt sei, daß der Schluß auf Existenz und spezielle Art einer Bindung zwischen beiden Lösungsbestandteilen nur den Charakter einer Extrapolation haben kann, soweit er, von experimentellen Ergebnissen an konzentrierten oder andersphasigen Lösungen ausgehend, auch „verdünnte wässrige Lösungen“ mit einbezieht.

Die Kryoskopie, der ja die Chemie die allerwertvollsten Aufschlüsse verdankt, hat sich nun schon wiederholt in den Dienst der das Grenzgebiet zwischen Medizin und Chemie überbrückenden physiologischen Chemie gestellt und auch dort sehr wesentliche Resultate zutage gefördert. Über ihre Ergebnisse für die Medizin berichtet H. Schröder⁸⁸⁾ in einem interessanten Vortrage. Unter den speziell auf Gefrierpunktsbestimmungen fußenden Veröffentlichungen sei außer der schon oben zitierten Untersuchung von Jones und Getman noch insbesondere die Arbeit H. Jahn⁸⁹⁾ über die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte, dann die Untersuchung De Coopets⁹⁰⁾ über molekulare Gefrierpunktserniedrigung stark konzentrierter Salzlösungen und der Vorschlag K. Prütz⁹¹⁾ genannt, der die Gefriertemperatur von Lösungen bei geeignetem Apparate

⁸³⁾ Am. Chem. J. 31, 303; Berl. Berichte 37, 1511.

⁸⁴⁾ Berl. Berichte 37, 3036.

⁸⁵⁾ Berl. Berichte 37, 1704, 2768.

⁸⁶⁾ Phil. Mag. [6] 8, 158.

⁸⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 139, 199, 857.

⁸⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 649.

⁸⁹⁾ Z. physikal. Chem. 50, 29.

⁹⁰⁾ The Journ. of Physic. Chem. 8, 521.

⁹¹⁾ Z. physikal. Chem. 47, 729.

⁷⁷⁾ Boltzman - Festschrift 1904, 706.

⁷⁸⁾ Boltzman - Festschrift 1904, 313.

⁷⁹⁾ Z. physikal. Chem. 50, 309.

⁸⁰⁾ Gaz. chim. ital. 24, II, 229.

⁸¹⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 347.

⁸²⁾ Z. physikal. Chem. 48, 365.

als unveränderlichen Temperaturpunkt zu verwerten rät.

Die Indikatorentheorie, die ihre Entstehung und Ausbildung erst überhaupt der Theorie der elektrolytischen Dissoziation verdankt, hat auch im letztverflossenen Jahre durch eine Reihe sehr beachtenswerter Experimentalarbeiten manche auch für die angewandte analytische Chemie wertvolle Ergänzung erfahren. H. N. McCoy⁹²⁾ bestimmte die Ionisationskonstante des Phenolphthaleins zu $75 \cdot 10^{-11}$ und berechnete hieraus in guter Übereinstimmung mit den empirischen Verhältnissen den Genauigkeitsgrad, mit welcher Säure und Basen von bekannter Dissoziationskonstante titriert werden können. H. Friedenthal⁹³⁾ und E. Salm⁹⁴⁾ suchen den H⁺-Ionengehalt von Flüssigkeiten mit Hilfe von Indikatoren kolorimetrisch zu bestimmen und stellen sich zu diesem Zwecke eine Skala von Lösungen her, deren H⁺-Ionenkonzentration, zwischen sehr weiten Grenzen liegend, aus der Leitfähigkeit, beziehungsweise von Salm auch mit Hilfe der Methode von Gasketten ermittelt wurde, und deren Farbenton bei Zusatz von Indikatoren für eine große Zahl von Einzelfällen als Vergleichsbasis festgelegt wurde. Auf Veranlassung Nernsts prüfte W. Lessky⁹⁵⁾ die Empfindlichkeit der Indikatoren der Acidi- und Alkalimetrie, indem er unter Benutzung von Konzentrationsketten die H⁺-Ionenkonzentration maß, bei welcher der Farbenumschlag erfolgte. B. Fels⁹⁶⁾ konnte auf andere Weise, durch Vergleich mit Standardlösungen bekannten H⁺-Ionengehalts, hergestellt durch Mischung wechselnder Mengen von NH₃ und NH₄Cl, bzw. von Essigsäure und Natriumacetat, bzw. von o-Phtalsäure und dessen Mononatriumsalz, nachweisen, daß die von Lessky elektromotorisch ermittelte H⁺-Konzentration fast durchwegs mit der von ihm auf hiervon unabhängigem Wege gefundenen Konzentration übereinstimmte. Diese neue Methode der Titerstellung dürfte sich voraussichtlich für physiologische Untersuchungen, bei denen oftmals eine Titrierung in gewöhnlicher Weise untulich oder unmöglich ist, als sehr vorteilhaft erweisen. Auf die die Hauptfragen übrigens kaum berührende Polemik zwischen den genannten Forschern kann hier nur hingewiesen werden.

In den erwähnten Arbeiten, insbesondere in den letztgenannten, wurde zur Erforschung

der Zusammensetzung von Lösungen wiederholt die Methode geeigneter Potentialmessungen herangezogen, deren besonderer Wert darin liegt, daß sie ein quantitatives Ionenreagens auswählenden Charakters darstellt. Diese Eigenschaft, welche die auf elektromotorischem Wege gewonnenen Konzentrationsangaben fundamental von den etwa auf analytische Art erhaltenen Resultaten unterscheidet, macht Potentialmessungen zu einem sehr allgemein verwendbaren Hilfsmittel für Eruierung von Gleichgewichten in wässriger Lösung.

Aus dem Laboratorium des der Wissenschaft knapp vor Jahresschluß zu früh und so jäh entrissenen Professors Bodländer liegen Untersuchungen von F. Kunschker⁹⁷⁾ und R. Lucas⁹⁸⁾ vor, welche die physikalische Chemie alkalischer und cyankalischer Zinklösungen und cyankalischer Kupferlösungen, sowie in Fortsetzung einer Reihe schöner und an Einzelheiten reicher Untersuchungen über Silbersalze, die Bodländer⁹⁹⁾ im Verein mit Eberlein durchgeführt hat, das spezielle Studium cyankalischer Silberlösungen zum Gegenstande haben. Auch die Arbeit Kohlischütters¹⁰⁰⁾ über komplexe Kupferverbindungen sei, da auch sie sich zum Entscheid über die Konstitution der gelösten Salze elektrolytischer Methoden, vornehmlich elektrolytischer Überführungen, bedient, an dieser Stelle genannt. Auf analytischem und kryoskopischem Wege wurde das Gleichgewicht zwischen Chromat, Bichromat und Chromsäure von R. Abegg und A. J. Cox¹⁰¹⁾ bestimmt; die für die Kalomel-elektrode wichtige Merkuroionen-Konzentration und die Löslichkeit des Kalomels wurde von H. Ley und Chr. Helmrich¹⁰²⁾ auf Grund von Potentialwerten geeigneter Kombinationen neuerdings berechnet; eine ausführliche und interessante Arbeit K. Druckers¹⁰³⁾ beschäftigt sich mit den Gleichgewichten stark dissoziierter Elektrolyte, zu deren Ermittlung Verteilungsversuche, Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen herangezogen werden. Rein chemisch ist der Weg, auf dem W. Herz und G. Mühs¹⁰⁴⁾ neuerlich zu dem Gleichgewichte zwischen MgCl₂ und NH₃ gelangen.

Fast alle der letztgenannten Arbeiten stützen sich auf die breite Grundlage des Ge-

⁹²⁾ Am. Chem. J. **31**, 503.

⁹³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 113.

⁹⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 341.

⁹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 204.

⁹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 208.

⁹⁷⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 337, 359.

⁹⁸⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 193.

⁹⁹⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 197.

¹⁰⁰⁾ Berl. Berichte **37**, 1153.

¹⁰¹⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 725.

¹⁰²⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 301.

¹⁰³⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 563.

¹⁰⁴⁾ Z. anorg. Chem. **38**, 138.

setzes der chemischen Massenwirkung. Die bedeutungsvolle Frage nach den Gründen seiner Ungültigkeit für starke Elektrolyte hat im Berichtsjahre kaum eine wesentliche Förderung erhalten. Einiges auf die bekannten Jahnischen Formeln bezügliche Zahlenmaterial erbringen die Arbeiten von W. Knopf¹⁰⁵) und wohl auch von H. Euler¹⁰⁶) durch Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in wässerigen Lösungen von Elektrolyten.

Dem Berichte über die zweite große Gruppe von Publikationen, die — soweit eine scharfe Scheidung überhaupt möglich ist — die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zum vornehmlichen Untersuchungsgegenstande haben, wollen wir die Bemerkung vorausschicken, daß für den ja auch für die physikalische Chemie fundamentalen Wert der Gaskonstanten R von D. Berthelot¹⁰⁷) eine kritische Neuberechnung durchgeführt wurde, die denselben mit einer Genauigkeit von etwa $1/8000$ zu 0,08207 festlegte. Auf Grund dieses Wertes ergibt sich die sog. „elektrolytische Gaskonstante“ in der elektrochemischen Hauptformel, der Nernstschen Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

zu $R = 0,00019833^{108}$), so daß die Potentialformel für ein einwertiges Ion ($n=1$) und Zimmertemperatur ($T=273,09 + 18^\circ$) in exakterster Form lautet :

$$\pi = 0,057732 \log_{10} \frac{P}{p}.$$

Die gebräuchliche Abkürzung 0,058 kommt also der genauen Zahl bis auf etwa 0,5 % nahe. Die gleichfalls fundamentale Konstante des elektrochemischen Äquivalents von Silber, die ja durch höchst genaue Versuche bereits mit großer Sicherheit festgelegt ist, erfuhr im Berichtsjahre vom G. Van Dijk und J. Kunt¹⁰⁹) eine Neubestimmung; als mittlerer Wert wurde 0,00111823 gefunden.

Die Kenntnis der in die obige Formel eingehenden, Konstante P, der elektrolytischen Lösungstension oder des sich hiervon ableitenden „elektrolytischen Potentials“, d. h. des Potentials eines Elementes gegen seine normalionige Lösung, bei Zimmertemperatur, ist im vergangenen Jahre in

sofern erweitert worden, als H. Euler¹¹⁰) diese Größe für Nickel, gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, zu etwa 0,18 Volt, für Tellur bei der Kombination Fe gesättigte Lösung tellurige Säure zu etwa — 0,28 Volt bestimmte. Die schon oben zitierte Arbeit von R. Lucas¹¹¹) gab auf Grund der Beziehung, die bei bloß aus festen Komponenten gebildeten Verbindungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme herrscht, einen Anhaltspunkt, um aus der Löslichkeit des Schwefelsilbers das elektrolytische Potential des Schwefels zu bestimmen; dasselbe ergab sich zu — 0,6276 V., während Küster seinerzeit auf einem direkteren Wege — 0,545 Volt gefunden hatte; die Übereinstimmung ist, wenn auch zwar nicht gut, so doch hinsichtlich der ungefähren Lage des gesuchten Potentials befriedigend. Bezüglich der Lösungstension des Zinns kommt Sackur¹¹²) zu dem aus Gleichgewichtsversuchen zwischen Blei, Zinn und deren Salzlösungen gefolgerten Resultate, daß Blei unedler als Zinn ist, und die Stannosalze mit Ausnahme des Nitrats bezüglich der Sn²⁺-Jonen sehr schwach dissoziert sind. Das elektromotorische Verhalten des Vanadins wird von L. Mariano¹¹³) studiert, mit dem Ergebnisse, daß die vermutete Analogie zu Chrom elektromotorisch sich nicht bestätigte.

(Schluß folgt.)

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses I.

Von Dr. F. WINTERL.

(Eingeg. d. 1/7. 1905.)

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses sind vielfach irrtümliche Ansichten verbreitet. Es röhrt das namentlich daher, daß ältere Arbeiten entweder nicht bekannt sind, oder daß sie in neueren Veröffentlichungen nur oberflächlich erwähnt werden. So nehmen die verhältnismäßig unwichtigen kleinen Verbesserungen der neueren Zeit auf diesem Gebiete einen ungebührlich weiten Raum ein, während sowohl die Prinzipien, wie auch eine Reihe heute tatsächlich im Großbetriebe ausgeführten Einzelheiten der Apparatur vor Jahrzehnten beschrieben wurden, aber historisch nicht gewürdigt werden.

Der Mangel historischer Kenntnisse hat sogar dazu geführt, daß Clemens Winkler heute oft als eigentlicher Urheber der nunmehr so blühenden Schwefelsäurekontaktindustrie genannt wird, während seine veröffentlichten Arbeiten von dem richtigen Wege der Jahrzehnte vor ihm schon angegeben war, abgelenkt haben.

Im Jahre 1831 erhielt Peregrine Phillips aus Bristol das „englische Patent

¹⁰⁵⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 97.

¹⁰⁶⁾ Arkiv för Kemi 1904, 143.

¹⁰⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 621.

¹⁰⁸⁾ W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **10**, 629.

¹⁰⁹⁾ Ann. d. Phys. [4] **14**, 569.

¹¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 93.

¹¹¹⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 193.

¹¹²⁾ Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. **20**, 512.

¹¹³⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 152.