

**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 (3 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 herechnet; 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. Böhnhard 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; — Bücherbesprechungen; — 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 Wissensgebiete 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 vernahmen 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 Reuterda hls<sup>1)</sup>, der den Wesensunterschied zwischen Metall und Metallionen verkennt,

liest sich fast wie ein Anachronismus, und auch die Energohypothese desselben Autors<sup>2)</sup> wird wohl ebensowenig wissenschaftlichen Wert erlangen, wie etwa die „neue Lösungs- und elektrochemische Theorie“, mit der L. Zeschko<sup>3)</sup> „vom Standpunkt der Problemtheorie“ die „herrschende elektrolytische Dissoziationstheorie“ auf „experimentellem“ Wege zu widerlegen vermeint. Nicht ganz so krass sind die Ausführungen Reychlers<sup>4)</sup> gegen die Annahme der freien Ionen und die Bedenken G. Chesneaus<sup>5)</sup> bezüglich des Einflusses von Neutralsalzen auf schwache Säuren; übrigens wird auch J. W. Richards<sup>6)</sup> 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. Tommasi<sup>7)</sup>, De Forcrand<sup>8)</sup> und von Berthelot<sup>9)</sup> selbst.

<sup>2)</sup> Elektrochem. Z. **11**, 120.

<sup>3)</sup> Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin.

<sup>4)</sup> J. Chim. phys. **2**, 307.

<sup>5)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 968.

<sup>6)</sup> Chem. News **89**, 31, 37.

<sup>7)</sup> Moniteur Scient. [4] **18**, 422.

<sup>8)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 905.

<sup>9)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1005.

<sup>1)</sup> Elektrochem. Z. **11**, 116.

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 Vorträge<sup>10)</sup> über dieses Problem, das er vom phasentheoretischen Standpunkte angeht, werden nicht verfehlen, 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 A begg<sup>11)</sup>, Billitzer<sup>12)</sup>, Vaubel<sup>13)</sup> und de Heen<sup>14)</sup> vorliegt.

Die schon mehrfach aufgeworfene und ventilerte 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 H abers<sup>15)</sup>, 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

Bodländer<sup>16)</sup>, 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 A begg<sup>17)</sup> und Danneel<sup>18)</sup> aufgenommen und von H abers<sup>19)</sup> in einem Schlußworte 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. Schlundt<sup>20)</sup> hat die mit dem Dissoziationsvermögen in gewissem Zusammenhange<sup>21)</sup> stehenden Dielektrizitätskonstanten für eine große Zahl anorganischer, H. E. Eggers<sup>22)</sup> für eine Reihe organischer Lösungsmittel nach der Drudeschen 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. Eversheim<sup>23)</sup> in einer schönen und für die experimentelle Untersuchung kritischer Zustände wichtigen Arbeit gezeigt. Eine exakte Neubestimmung der Dielektrizitätskonstante des Wassers wurde von O. U. Vonwiller<sup>24)</sup> vorgenommen. E. C. Franklin und H. P. Cady<sup>25)</sup> berichten über die Ionengeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak, die sie bedeutend größer als in wässriger Lösung fanden; D. Helbig und

<sup>10)</sup> J. chem. soc. **85**, 506; Z. f. Elektrochem. **10**, 572.

<sup>11)</sup> Z. anorg. Chem. **39**, 330.

<sup>12)</sup> Wiener Monatshefte **25**, 745.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. **28**, 883.

<sup>14)</sup> Bl. Acad. Roy. Belg. 1904, 257, 285. — Manche, dem Ref. schwer zugängliche Publikationen wurden nach dem Chem. Centralbl. referiert.

<sup>15)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 433.

<sup>16)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 604.

<sup>17)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 607.

<sup>18)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 609.

<sup>19)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 773.

<sup>20)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **8**, 122.

<sup>21)</sup> Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl., S. 365.

<sup>22)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **8**, 14.

<sup>23)</sup> Ann. d. Phys. **13**, 492.

<sup>24)</sup> Phil. Mag. [6] **7**, 655.

<sup>25)</sup> J. Am. Chem. Soc. **26**, 499.

G. F a u s t i <sup>26)</sup> messen die Eigenleitfähigkeit flüssiger Salzsäure, deren Selbstdissoziation 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 r <sup>27)</sup>, 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 H<sub>2</sub>S untersucht und Lösungen von Alkoholen, Äthern usw. in flüssiger HCl gut leitend findet, ebenso auch Lösungen von Pyridin, Piperidin, Nikotin und Chinolin in verflüssigtem H<sub>2</sub>S. 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 Publikation<sup>28)</sup> begründet und verallgemeinert W a l k e r diese seine Anschauung. W. A. P l o t n i k o f f <sup>29)</sup> 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 Phosphorsäure<sup>30)</sup>, 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 i <sup>31)</sup> über das kryoskopische Verhalten von Halogenverbindungen der Elemente in Lösung mit Phosphoroxychlorid ist reich an interessanten Details.

Über das Verhalten gemischter Lösungsmittel liegt von H. C. J o n e s <sup>32)</sup> 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.

in Methylalkohol-Wassergemischen bestehenden deutlichen Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung. Auch die Kritik desselben Autors<sup>33)</sup> 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 i <sup>34)</sup> alkoholische und gemischt alkoholisch-wässrige Lösungen schwacher Elektrolyte auf die Gültigkeit des O s t w a l d schen 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 e <sup>35)</sup> 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 sche 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 i <sup>36)</sup> ein neues Verfahren ausgearbeitet, das von ihnen an Lösungen von Trichlor-essigsäure 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 a <sup>37)</sup> ausgeführt.

Bei dem schier unbegrenzten Gebiete nichtwässriger Lösungen, die ja nur durch das negative Merkmal nicht reiner Wasserphase 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 h e <sup>38)</sup> der Molekularzustand des Önanthylpolyaldehyds in Acetophenon-, Aceton- und Diäthylacetonlösungen. — Auf kryoskopischem Wege sucht P. h. W. R o b e r t s o n <sup>39)</sup> den Assoziationsgrad aromatischer Säuren in Phe-

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

<sup>27)</sup> J. chem. soc. **85**, 1098.

<sup>28)</sup> J. chem. soc. **85**, 1082.

<sup>29)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 794.

<sup>30)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1282.

<sup>31)</sup> Gaz. chim. ital. **33**, II, 427.

<sup>32)</sup> 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, B o l t z m a n n - 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, Leitfähigkeit von Elektrolyten im Wasser Methyl- und Äthylalkohol und ihren Mischungen, Am. Chem. J. **32**, 521.

<sup>33)</sup> Am. Chem. J. **31**, 584.

<sup>34)</sup> Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1904, 239.

<sup>35)</sup> Z. physikal. Chem. **49**, 513.

<sup>36)</sup> Arch. Soc. phys. nat. Genève [4] **18**, 105.

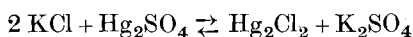
<sup>37)</sup> Z. physikal. Chem. **49**, 345.

<sup>38)</sup> Bll. Acad. roy. Belg. 1904, 821.

<sup>39)</sup> Proc. Chem. Soc. **20**, 222.

nollösungen zu ermitteln, und auch die Mit-  
teilung H. Eastman Pattens<sup>40)</sup>,  
daß Lösungen von  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid  
gut leiten und zur elektrolytischen Abschei-  
dung von Aluminium verwertet werden  
können, wobei allerdings das niedergeschla-  
gene Metall unter Zersetzung der Flüssigkeit  
und unter Gasentwicklung sich wieder zu  
lösen strebt, verdient Interesse, auch wenn  
die der Nernstschen Formel angeblich  
zuwiderlaufenden Potentialmessungen nicht  
ganz einwandfrei sein sollten. Eine analoge  
Arbeit bezüglich der Gewinnung von Lithium  
aus Lösungen von  $\text{LiCl}_2$  in aliphatischen  
Alkoholen publiziert derselbe Autor im  
Verein mit W. R. Mott<sup>41)</sup>.

Recht beachtenswert erscheint die Studie  
L. Pissarschewskis<sup>42)</sup>, 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. Baudouin<sup>43)</sup> über  
elektrische Osmose in Methylalkohol und,  
des rein chemischen Interesses halber, auf  
A. Naumanns<sup>44)</sup> und seiner Mitarbeiter  
Untersuchungen über Reaktionen von Salzen  
in Aceton- und Pyridinlösungen hinge-  
wiesen. — Der Grund, welcher zur Annahme  
von Ionenreaktionen auch in der organischen  
Chemie führt, wird von F. Gold-  
schmidt<sup>45)</sup> und W. Löb<sup>46)</sup> 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 er-  
wünschter Weise eine Erweiterung des all-  
gemeinen Forschungsbereiches, dessen Haupt-  
anteil immer noch das Studium wässri-  
ger Lösungen umfaßt. Über die bezüg-  
lichen Arbeiten möchte der Ref., nun schon  
mehrjähriger Gepflogenheit 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 be-  
treffen.

Die Stromleitung im Innern eines Elektro-  
lyten läßt sich bekanntlich vollends über-  
sehen, sofern Beweglichkeit und Konzentra-  
tion sämtlicher vorhandener Ionengattungen  
gegeben sind. Die Beweglichkeit ergibt sich  
aus Überführungs- und Leitfähigkeitsmessun-  
gen. Die Überföhrungszahl der Schwefel-  
säure hat O. F. Tower<sup>47)</sup> in dem Inter-  
valle von einfach- bis  $\frac{1}{50}$ -normaler Lösung  
zu bestimmen gesucht und fand sie für ver-  
dünnte Lösungen bei der Temperatur  $t$  zu  
 $0,1788 + 0,0011 \cdot (t - 20^\circ)$ , woraus er für die  
Beweglichkeit des  $\text{H}^+$ -Ions bei  $18^\circ$  den Wert  
326 berechnet. Trotz der Wichtigkeit dieser  
GröÖe steht ihr numerischer Betrag noch  
nicht ganz fest, indem andere Forscher zu  
zwar nur um wenig verschiedene Zahlen  
für die  $\text{H}^+$ -Ionen-Beweglichkeit gelangten. —  
Über die Ionenbahnen in bewegten Elektro-  
lyten stellt P. Ferchland<sup>48)</sup> einige Be-  
trachtungen an, die er mit technischen Bei-  
spielen belegt, über angebliche Divergenzen  
zwischen Überführungsversuchen und den  
Postulaten der Ionentheorie äußert sich  
A. Ponsot<sup>49)</sup>, allerdings, wie es scheint,  
in wenig präziser Weise.

Eine sehr interessante Notiz über das  
Leitvermögen von Radiumbromidlösungen  
bringen Kohlrusch und Hennings<sup>50)</sup>.  
Trotz des hohen Atomgewichtes des Radiums  
verhalten sich seine Salze in wässrigen Lö-  
sungen ganz normal; seine Beweglichkeit 57  
stimmt mit der des Ba, Ca, Sr gut überein;  
auch der Temperaturkoeffizient (2,4 %) steht  
mit anderweitigen Beobachtungen in Ein-  
klang. An dieser Stelle möge auch die Mit-  
teilung Kohlruschs<sup>51)</sup>, daß die Leit-  
fähigkeit von Wasser unter dem Einfluß von  
Radiumstrahlen etwas ansteigt, Erwähnung  
finden. Derselbe Autor setzt im Vereine mit  
E. Grüneisen<sup>52)</sup> seine klassischen Unter-  
suchungen über Leitfähigkeit und Ionen-  
beweglichkeit fort und berichtet nunmehr  
über Salze mit einem und mit zwei zwei-  
wertigen Ionen. In Ergänzung früherer  
Untersuchungen führen Fr. Fichter und  
A. Pfister<sup>53)</sup> Leitfähigkeitsmessungen an  
ungesättigten Säuren durch, die einen ganz  
eigentümlichen Einfluß der Stellung der  
Doppelbildung auf die Stärke der Säuren

<sup>40)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **8**, 548.

<sup>41)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **8**, 153.

<sup>42)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1070.

<sup>43)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 898,  
1165.

<sup>44)</sup> Berl. Berichte **37**, 4328, 4609.

<sup>45)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 221.

<sup>46)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 367; vgl. auch W.  
Löb, Pyrogene Reaktionen und Dissoziations-  
vorgänge, Z. f. Elektrochem. **10**, 504.

<sup>47)</sup> J. Am. Chem. Soc. **26**, 1039.

<sup>48)</sup> Chem.-Ztg. **28**, 864.

<sup>49)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 192.

<sup>50)</sup> Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**, 144.

<sup>51)</sup> Verh. Dtsch. phys. Ges. **5**, 261.

<sup>52)</sup> Sitzungsber. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss.,  
Berlin 1904, 1215.

<sup>53)</sup> Liebig Ann. **334**, 201.

erkennen lassen. — Der von K o h l r a u s c h betonte Parallelismus zwischen Fluidität und Leitfähigkeit wässriger Lösungen, wonach beide Größen bei  $-39^\circ$  gleichzeitig durch Null gehen müßten, wurde von R. H o s k i n g<sup>54)</sup> und W. H e c h l e r<sup>55)</sup> nachgeprüft. Ersterer findet den Konvergenzpunkt tiefer liegend, bei  $-48^\circ$ , 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 K o h l r a u s c h und M y l i u s<sup>56)</sup> 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 dissoziierten  $\text{BaCO}_3$  führen D. G a r d n e r und D. G e r a s s i m o f f<sup>57)</sup> aus, die Leitfähigkeit von mit schwarzem und rotem HgS gesättigten Lösungen wird von R. G. V a n N a m e<sup>58)</sup> gemessen, und K o h l r a u s c h<sup>59)</sup> selbst gibt in Anlehnung an seine bekannten früheren Arbeiten eine sehr willkommene Löslichkeitstabelle für die Löslichkeit (bei  $18^\circ$ ) einiger schwerlöslicher Salze.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit verwenden J. S t i e g l i t z und H. D e r b y<sup>60)</sup> zum Studium der Hydrolyse, P. T. h. M ü l l e r und E. d. B a u e r<sup>61)</sup> zur Ermittlung der Dissoziationswärme einiger Isonitrosäuren, I. H. L o n g<sup>62)</sup> zur chemischen Analyse des Harns, F. W. K ü s t e r<sup>63)</sup> und seine Mitarbeiter zur Festlegung des Neutralisationspunktes, eine Methode, die insbesondere auch für technische Untersuchungen wertvoll zu werden verspricht.

Zwei Notizen von M. S. S h e r i l l<sup>64)</sup> und R. L u t h e r<sup>65)</sup> haben die Dissoziation und die Hydrolyse von  $\text{HgCl}_2$  zum Gegenstande, während Th. W. R i c h a r d s<sup>66)</sup>

im Verein mit F. r. B o n n e t 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. B u r g e s s und D. L. C h a p m a n<sup>67)</sup> die schon mehrfach vorliegenden Mitteilungen über die Konstitution von Jod-Jodkaliumlösungen, und auch K ü s t e r und K r e m a n n<sup>68)</sup> 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. W a l k e r<sup>69)</sup> theoretisch, von A. H a n t z s c h<sup>70)</sup>, sowie von P. T. h. M ü l l e r und E. d. B a u e r<sup>71)</sup> am Beispiel der Kakodylsäure experimentell bearbeitet. In Anschluß hieran seien auch die Untersuchungen von v. Z a w i d z k i<sup>72)</sup> und H. K a u f m a n n<sup>73)</sup> zur Theorie der Pseudosäuren genannt.

In einigen französischen Publikationen<sup>74)</sup> wird die v a n't H o f f - G i b b s s c h e Lösungstheorie in einer der jeweiligen Geschmacksrichtung des Autors angepaßten Darstellungsform entwickelt. Mit dem von G u i l l e m i n<sup>75)</sup> 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 E a r l o f B e r k e l e y und E. G. J. H a r t l e y<sup>76)</sup> eine theoretisch jedenfalls einwandsfreie 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 B o l t z m a n n s herausgegebenen Festschrift enthaltenen Ausführungen F. R i -

<sup>54)</sup> Phil. Mag. [6] 7, 469.

<sup>55)</sup> Ann. d. Phys. [4] 15, 157.

<sup>56)</sup> Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1904, 1223.

<sup>57)</sup> Z. physikal. Chem. 48, 359.

<sup>58)</sup> Z. anorg. Chem. 39, 108.

<sup>59)</sup> Z. physikal. Chem. 50, 355.

<sup>60)</sup> Am. Chem. J. 31, 449.

<sup>61)</sup> J. Chim. phys. 2, 472.

<sup>62)</sup> J. Am. Chem. Soc. 29, 93.

<sup>63)</sup> Z. anorg. Chem. 42, 225.

<sup>64)</sup> Z. physikal. Chem. 47, 103.

<sup>65)</sup> Z. physikal. Chem. 47, 107.

<sup>66)</sup> Z. physikal. Chem. 47, 29.

<sup>67)</sup> Proc. Chem. Soc. 20, 62.

<sup>68)</sup> Z. anorg. Chem. 41, 1; Chem.-Ztg. 28, 132.

<sup>69)</sup> Z. physikal. Chem. 49, 82; Proc. royal Soc. 73, 155.

<sup>70)</sup> Berl. Berichte 37, 1076.

<sup>71)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 1099.

<sup>72)</sup> Berl. Berichte 37, 2298.

<sup>73)</sup> Berl. Berichte 37, 2468.

<sup>74)</sup> A. Guillemin, Über Osmose, Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 34, 802; A. P o n s o t, Über Osmose, Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 356.

<sup>75)</sup> Desgl.

<sup>76)</sup> Proc. royal Soc. 73, 436.

c h a r z' 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. Jägers 78) 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. Öholm 79) 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 Grassi 80) Bemerkungen vor. — J. Sebor 81) 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. Kanolt 82), indem sie aus später noch näher zu beschreibenden Überführungsversuchen von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  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. Getman 83), denen jedoch von W. Biltz 84) teils die Priorität, teils der Wert ihrer Zahlenangaben in vielen Punkten bestritten wird. Und auch H. Euler 85) 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 Traube'sche 86) Theorie der Lösungen; der Weg, auf dem schließlich auch A. Colson 87) 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. Schröder 88) 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. Jahns 89) über die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte, dann die Untersuchung De Copets 90) über molekulare Gefrierpunktserniedrigung stark konzentrierter Salzlösungen und der Vorschlag K. Prytz 91) 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) Boltzmann - Festschrift 1904, 706.

78) Boltzmann - 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. McCoy<sup>92)</sup> 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. Friedenthal<sup>93)</sup> und E. Salm<sup>94)</sup> suchen den H<sup>+</sup>-Ionengehalt von Flüssigkeiten mit Hilfe von Indikatoren kolorimetrisch zu bestimmen und stellen sich zu diesem Zwecke eine Skala von Lösungen her, deren H<sup>+</sup>-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. Salessky<sup>95)</sup> die Empfindlichkeit der Indikatoren der Acidi- und Alkalimetrie, indem er unter Benutzung von Konzentrationsketten die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration maß, bei welcher der Farbumschlag erfolgte. B. Fels<sup>96)</sup> konnte auf andere Weise, durch Vergleich mit Standardlösungen bekannten H<sup>+</sup>-Ionengehalts, hergestellt durch Mischung wechselnder Mengen von NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl, bzw. von Essigsäure und Natriumacetat, bzw. von o-Phtalsäure und dessen Mononatriumsalz, nachweisen, daß die von Salessky elektromotorisch ermittelte H<sup>+</sup>-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 untunlich 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. Kunschert<sup>97)</sup> und R. Lucas<sup>98)</sup> 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 Bodländer<sup>99)</sup> im Verein mit Eberlein durchgeführt hat, das spezielle Studium cyankalischer Silberlösungen zum Gegenstande haben. Auch die Arbeit Kohlschüppers<sup>100)</sup> über komplexe Kupferverbindungen sei, da auch sie sich zum Entschcheid 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. Cox<sup>101)</sup> bestimmt; die für die Kalomel-elektrode wichtige Merkuroionen-Konzentration und die Löslichkeit des Kalomels wurde von H. Ley und Chr. Heimbucher<sup>102)</sup> auf Grund von Potentialwertern geeigneter Kombinationen neuerdings berechnet; eine ausführliche und interessante Arbeit K. Druckers<sup>103)</sup> 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. Muls<sup>104)</sup> neuerlich zu dem Gleichgewichte zwischen MgCl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> gelangen.

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

<sup>92)</sup> Am. Chem. J. **31**, 503.

<sup>93)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 113.

<sup>94)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 341.

<sup>95)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 204.

<sup>96)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 208.

<sup>97)</sup> Z. anorg. Chem. **41**, 337, 359.

<sup>98)</sup> Z. anorg. Chem. **41**, 193.

<sup>99)</sup> Z. anorg. Chem. **39**, 197.

<sup>100)</sup> Berl. Berichte **37**, 1153.

<sup>101)</sup> Z. physikal. Chem. **48**, 725.

<sup>102)</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 301.

<sup>103)</sup> Z. physikal. Chem. **49**, 563.

<sup>104)</sup> 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 J a h n s c h e n Formeln bezügliche Zahlenmaterial erbringen die Arbeiten von W. K n o p p <sup>105)</sup> und wohl auch von H. E u l e r <sup>106)</sup> durch Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in wässrigen Lösungen von Elektrolyten.

Dem Berichte über die zweite große Gruppe von Publikationen, die — soweit eine scharfe Scheidung überhaupt möglich ist — die Vorgänge an der G r e n z f l ä c h e 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. B e r t h e l o t <sup>107)</sup> 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 N e r n s t s c h e n 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 exakter 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. V a n D i j k und J. K u n s t <sup>109)</sup> 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. E u l e r <sup>110)</sup> 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. L u c a s <sup>111)</sup> 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 K ü s t e r 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 S a c k u r <sup>112)</sup> 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  $\text{Sn}^{++}$ -Ionen sehr schwach dissoziiert sind. Das elektromotorische Verhalten des Vanadins wird von L. M a r i n o <sup>113)</sup> 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. WINTELER.

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

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses sind vielfach irrthümliche Ansichten verbreitet. Es rührt 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 C l e m e n s W i n k l e r 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

<sup>105)</sup> Z. physikal. Chem. 48, 97.

<sup>106)</sup> Arkiv för Kemi 1904, 143.

<sup>107)</sup> Z. f. Elektrochem. 10, 621.

<sup>108)</sup> W. N e r n s t, Z. f. Elektrochem. 10, 629.

<sup>109)</sup> Ann. d. Phys. [4] 14, 569.

<sup>110)</sup> Z. anorg. Chem. 41, 93.

<sup>111)</sup> Z. anorg. Chem. 41, 193.

<sup>112)</sup> Arb. d. Kais. Ges.-Amt. 20, 512.

<sup>113)</sup> Z. anorg. Chem. 39, 152.