ZUR ERKLÄRUNG DER ÜBERSPANNUNGSWIRKUNG. I.

Von *Felix Kaufler*.

1. Der thermische Effekt der Ueberspannung.

aus der Energiebilanz der Vorgänge an den Elektroden lässt sich a priori ableiten, dass an einer Elektrode, an der Ueberspannung besteht, im Vergleich mit einer reversibel arbeitenden, ein Wärmeüberschuss auftreten muss, der durch das Produkt aus Ueberspannung und Elektrizitätsmenge definiert ist¹⁾. Obzwar sich die Richtigkeit dieser Ueberlegung auch aus den Versuchen von Jahn²⁾ ergibt, erschien es zunächst wünschenswert, diese „Ueberspannungswärme“ mit einfachen Mitteln zu messen.

Die Wärmeentwicklung in einem elektrolitischen Troge besteht aus drei Komponenten, der Wärmetönung an Anode, Kathode und im Elektrolyten; um die kathodische Wärmetönung für sich zu ermitteln, empfiehlt es sich daher, zwei Tröge miteinander zu vergleichen, bei denen die Anoden und die Widerstandskapazität einander gleich sind, so dass die zwischen ihnen auftretende Differenz ausschliesslich auf Rechnung der Kathodenvorgänge zu setzen ist; durch Hintereinanderschaltung der Tröge wird die Gleichheit der Elektrizitätsmengen herbeigeführt, und wenn die Tröge gegen Strahlung möglichst isoliert sind, kann man sie als Kalorimeter benutzen und aus der Differenz ihrer Erwärmungen direkt ermitteln, um wieviel Kalorien an der einen Kathode mehr entwickelt wurden, als an der anderen; anderseits kann man die Differenz der beiden Kathodenpotentiale unter Benutzung einer Normalelektrode bestimmen.

Es zeigte sich, dass die kalorimetrisch ermittelte Differenz der Ueberspannungen mit der elektrisch gemessenen befriedigend übereinstimmte.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Als Elektrolysiergefässe dienten zwei Glas-
tröge von etwa 200 ccm Inhalt und möglichst gleichem Gewichte. Die Anoden waren blanke Platinbleche von 2,5 × 6 cm Fläche, die Kathoden einerseits ein platinisiertes Platinblech von der gleichen Dimension, anderseits ein mit gereinigtem Quarzsand abgeriebenes reines Bleiblech. Die Fixierung des Abstandes der Elektroden, etwa 3 cm, erfolgte durch dünne Celluloidrähmchen, die durch mehrtägiges Stehen in 20proz. Schwefelsäure möglichst von darin lös-

lichen Bestandteilen befreit waren. Als Elektrolyt diente Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1,206 (15°), die nach Bode¹⁾ die spezifische Wärme 0,783 hat. Es empfiehlt sich, bei diesem Versuche gut leitende Säure anzuwenden, damit die Joulesche Wärme im Elektrolyten möglichst klein ist. Vor Beginn des Versuches werden die Tröge mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch Bestimmung mit Messbrücke und Telephone ermittelt, ob ihre Widerstandskapazitäten gleich sind; ist dies nicht der Fall, bewirkt man die Abgleichung durch geringes Biegen der Bleielektrode. In die Gefässe tauchen Beckmann-Thermometer, ferner Haberg-Lugginsche Kapillaren, die durch ein Zwischengefäss mit $\frac{1}{10}$ n. Chlorkalilösung mit einer Decinormal-Kalomelektrode in Verbindung stehen. Die Kathoden sind mit einer Quecksilberwippe derart verbunden, dass einerseits die Potentialdifferenz: Kathode I, Normalelektrode, anderseits jene: Kathode II, Normalelektrode, von der Mitte der Wippe abgenommen werden kann. Die Messung geschah nach der Kompensationsmethode (Akkumulator über einen Doppelreostaten geschaltet mit Spiegelgalvanometer als Nullinstrument und Vergleich mit einem Westonelement).

Im Kreis des Elektrolysierstromes war noch ein Ampèremeter (Siemens-Millivoltmeter von 1 Ω Widerstand über $\frac{1}{10}$ Ω geschaltet) sowie ein Regulierwiderstand angebracht.

Als Stromquelle diente eine Akkumulatoren-batterie von 24 Volt.

Zum Versuche wurden beide Tröge mit gleichen Mengen der Schwefelsäure beschickt und zu jenem mit der Platinkathode noch so viel Säure hinzugefügt, als der Differenz des Wasserwertes von Platin- und Bleielektrode entsprach, so dass beide Systeme den gleichen Wasserwert hatten. Sodann wurden sie in eine mit Watte ausgefüllte Kiste gestellt, um Wärmeausstrahlung möglichst zu vermeiden, und nach längerem Stehen der Gang der Thermometer bestimmt. Hierauf wurde der Strom eingeschaltet, alle Minuten die Stromstärke abgelesen und nach 10 bis 20 Minuten der Strom wieder unterbrochen. Gegen das Ende dieser Zeit bestimmt man die Kathodenpotentiale (im Anfang ist die Einstellung sehr langsam)²⁾.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **1889**, 244; Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., S. 167.

2) Vergl. Foerster und Piguet, Z. f. Elektroch. **10**, 714 (1904).

1) Vergl. Löb, Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3. Aufl., S. 25.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 415 (1895).

Eine Korrektur der Potentiale mit Bezug auf die Flüssigkeitsketten wurde nicht vorgenommen, da es sich bei diesen doch ziemlich rohen Messungen nur um die Differenz der Kathodenpotentiale handelte.

Nach Unterbrechung des Stromes wird umgerührt, der Gang beider Beckmann-Thermometer in der bei kalorimetrischen Messungen üblichen Weise bestimmt und die Temperatur des Zeitpunktes der Beendigung der Elektrolyse extrapoliert.

Versuch 1.

120 ccm Schwefelsäure .	Wasserwert 113,3 g
Trog, Elektroden, Thermometer u. s. w.	" 24,4 "
	Summa: 137,7 g

Durch 11 Minuten durchschnittliche Stromstärke 1,236 Amp. = 815,5 Coulomb.

Erwärmung des Gefäßes mit Bleielektrode 2,845°

Erwärmung des Gefäßes mit Platinelektrode 1,550°

Differenz: 1,295°

$1,295^{\circ} \times 137,7 = 178,2 \text{ cal} = 744,5 \text{ Watt.}$

744,5 Watt bei 815,5 Coulomb entsprechen 0,913 Volt Differenz der Kathodenpotentiale.

Die Messung ergab:

Bleielektrode Decinormalelektrode	1,331 Volt
Platinelektrode Decinormalelektrode	0,381 "
Differenz der Kathodenpotentiale	0,950 Volt

Versuch 2.

Durch längeres Belassen im Elektrolyten hatte sich, vielleicht durch Spuren von Platin, das Potential der Bleielektrode erniedrigt.

110 ccm Schwefelsäure .	Wasserwert 103,9 g
Trog u. s. w.	" 24,4 "
	Summa: 128,3 g

Durch 14 Minuten durchschnittliche Stromstärke 0,9776 Amp. = 799,1 Coulomb.

Erwärmung des Gefäßes mit Bleielektrode 2,534°

Erwärmung des Gefäßes mit Platinelektrode 1,639°

Differenz: 0,895°

$0,895^{\circ} \times 128,3 = 114,8 \text{ cal} = 479,5 \text{ Watt.}$

479,5 Watt bei 799,1 Coulomb entsprechen 0,600 Volt Differenz der Kathodenpotentiale.

Die Messung ergab:

Bleielektrode Decinormalelektrode	0,939 Volt
Platinelektrode Decinormalelektrode	0,342 "
Differenz der Kathodenpotentiale	0,597 Volt

Es tritt also der gesamte Energiebetrag der Ueberspannung als Wärme auf; da wir annehmen müssen, dass diese Wärme-Entwicklung an der Grenze von Elektrode und Elektrolyt stattfindet, ergibt sich, dass an einer über-

spannten Elektrode erwärmter Wasserstoff sich entwickelt. Würde die gesamte Wärme im Wasserstoffe bleiben, so würde eine Ueberspannung von 0,6 Volt eine Ueberhitzung von der Größenordnung von 3000° bewirken. Es ist klar, dass derartig grosse Ueberhitzungen wegen der Wärmeabgabe durch Strahlung und Leitung unmöglich sind, aber man erkennt, dass die Ueberspannung ganz beträchtlich erhitzten Wasserstoff liefert.

Es war nun naheliegend, zu fragen, ob die starke Reduktionswirkung überspannter Elektroden¹⁾ nicht der Hauptsache nach durch diese lokale Temperatursteigerung an der Kathode zu erklären sei. War diese Ansicht richtig, dann musste es gelingen, jene Wirkungen, die sonst nur an einer Elektrode mit Ueberspannung auftreten, auch an Platinelektroden hervorzurufen, wenn diese entsprechend erhitzt werden.

Eine derartige Reaktion ist z. B. die Reduktion von Ketonen, die an Blei- und Quecksilberelektroden, nicht aber an Platinelektroden vor sich geht. Es war daher zu untersuchen, wie eine erhitzte Platinelektrode wirkt.

2. Elektrolysen mit erhitzten Elektroden.

Als Kathode diente ein Streifen aus Platinfolie von 0,01 oder 0,012 mm Dicke, der an beiden Enden an dicke Platindrähte angeschweisst war, die in Glasröhren eingeschmolzen waren. Behufs Stromzufuhr wurden letztere mit Quecksilber gefüllt. Diese Elektrode wurde von einem Strome durchflossen, dessen Intensität durch einen Widerstand reguliert und durch ein über $\frac{1}{10} \Omega$ geschaltetes Voltmeter gemessen wurde. Von diesem Strome (Heizstrom) wurde der Elektrolysestrom abgezweigt, indem gegenüber der Kathode, die sich in einem Tondiaphragma befand, zwei Platinbleche eingesenkt waren, die mit dem positiven Pol der Batterie verbunden waren; auch hier war ein Regulierwiderstand und ein Ampèremeter (dasselbe Voltmeter über 1Ω geschaltet) angebracht. Als Stromquelle diente entweder die Akkumulatorenbatterie von 8 Volt oder jene von 24 Volt.

Im Bedarfsfalle wurde der Innenraum des Diaphragmas oder der Aussenraum durch wasserdurchflossene Glasschlangen gekühlt.

Die Schaltung ergibt sich aus folgendem Schema (Fig. 377).

RR Regulierwiderstände,

K geheizte Kathode,

AA Anoden,

D Diaphragma,

W Wippe,

V Voltmeter,

U Doppelpoliger Umschalter, zur Stromver-zweigung und Unterbrechung dienend.

¹⁾ Vergl. die grundlegenden Arbeiten von Tafel und seinen Schülern, ferner von Kauffmann, Elbs, Mettler u. a.

a) Reduktion des Benzophenons

Heizelektrode: 0,012 mm Dicke, 7 cm lang, 1,5 cm breit.

Kathodenflüssigkeit:

Benzophenon	15 g,
Alkohol	200 ccm,
Wasser	50 „
Kaliumacetat	15 g.

Anodenflüssigkeit: etwa 15prozentige Kaliumkarbonatlösung. Heizstrom 10 bis 12 Amp. meist 11 Amp.

Elektrolysierstrom von 0,5 bis 0,88 Amp. ansteigend. Dauer der Elektrolyse 11 1/2 Stunden,

Berücksichtigt man, dass bei der langen Dauer der Elektrolyse Verluste durch Diffusion und Ueberkriechen der Kathodenflüssigkeit über das Diaphragma unvermeidlich sind, ferner, dass der Schmelzpunkt des Rohproduktes nahe jenem des reinen Benzhydrols liegt, so ergibt sich eine ziemlich quantitative Reduktion.

Zur Kontrolle wurde ein Reduktionsversuch an einer ungeheizten Platinelektrode bei sonst gleichem Elektrolyten, gleicher Stromdichte und Temperatur vorgenommen, der aber, wie sich übrigens nach den Versuchen von Tafel erwarten liess, unverändertes Benzophenon zurüklieferte.

Fig. 377.

zugeführte Ampèrestunden 8,5 (das Doppelte der Theorie). Die Temperatur wurde durch Kühlung des Anodenraumes auf 40 bis 41° gehalten. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Alkohol zum Teil abgedampft, der Rückstand auf Eis gegossen, wobei sich eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 60 bis 61° ausscheidet. Durch Kristallisation aus Ligroin wurden 10 g Kristalle vom Schmelzpunkt 65 bis 66° erhalten; durch weitere Kristallisation wurde der konstante Schmelzpunkt 67° erreicht. Hierdurch, sowie durch Kristallform und Löslichkeit war erwiesen, dass das Benzophenon zum Benzhydrol $C_6H_5CHOHC_6H_5$ reduziert worden war, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1505 g gaben 0,4680 g CO_2 und 0,0854 g H_2O		
$C_{13}H_{12}O$	C	H
	ber. 84,74	6,57
	gef. 84,81	6,35

b) Reduktion des Acetophenons

Heizelektrode: 0,01 mm dick, 8 cm lang, 1 cm breit.

Kathodenflüssigkeit:

Acetophenon	12 g,
Alkohol	60 ccm,
Wasser	20 „
Natriumacetat	10 g.

Anodenflüssigkeit: gesättigte Sodalösung.

Heizstrom: 8 Amp.

Elektrolysierstrom: von 0,5 auf 0,9 Amp. ansteigend. Dauer der Elektrolyse 38 Stunden, entsprechend 30 Amp.-Stunden. (Die Anwendung eines derartigen Ueberschusses ist nicht notwendig und fand hier nur statt, um zu sehen, wie weit die Reduktion geht.)

Temperatur 30° (Innenkühlung).

Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert; hierbei ging nichts

über, es war also kein Acetophenon mehr vorhanden. Der ölige Rückstand wurde nach dem Erkalten auf einem nassen Leinwandfilter gesammelt und in warmem Lignoïn gelöst; beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich zunächst eine harzige Masse ab, von der abgegossen wird; aus der Lösung kristallisieren dann Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 115° aus, die durch mehrfache Kristallisation aus Lignoïn, zum Schlusse aus Methylalkohol, von den hartnäckig anhaftenden harzigen Verunreinigungen getrennt werden und dann konstant bei 121½ bis 122° schmelzen; Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse stimmen vollständig auf das Acetophenonpinakon

wie es von Kauffmann¹⁾ durch Reduktion des Acetophenons an Bleikathoden erhalten wurde; ebenso entstehen auch dort harzige Nebenprodukte.

0,1626 g gaben 0,4277 g CO₂ und 0,1040 g H₂O

	C	H
ber.	79,28	7,50
gef.	79,20	7,51

Wegen der vielfachen Kristallisationen geht ziemlich viel Substanz in den Mutterlaugen verloren, bzw. könnte sie nur durch sehr langwierige Kristallisation gewonnen werden; immerhin erhält man an reinem Acetophenonpinakon etwa 40% der Theorie.

Auch hier wurde ein Kontrollversuch unter sonst gleichen Umständen, nur ohne Heizelektrode, vorgenommen; das Reaktionsprodukt ging mit Wasserdampf vollständig über und erwies sich als unangegriffenes Acetophenon, es hinterliess nur eine Spur eines Harzes, in dem kein Acetophenonpinakon enthalten war.

Es zeigt sich also, dass die Reduktion von Ketonen an überhitzten Platinelektroden zu denselben Produkten führt, wie jene an Bleielektroden, und dass bei diesen, an Bleielektroden glatt reduzierbaren Körpern auch an der Platinelektrode gute Ausbeuten erhalten werden. Jene Stoffe hingegen, die auch an Bleielektroden schwer angegriffen werden, werden an der erhitzten Platinelektrode nur in sehr geringem Maasse angegriffen. Diese Verhältnisse, deren Untersuchung im Gange ist, lassen sich auf Grund der weiter unten beschriebenen Temperaturverhältnisse erklären.

Ebenso wie die kathodische, lässt sich auch die anodische Ueberspannung durch Erhitzung der Elektrode nachahmen.

c) Oxydation des *p*-Nitrotoluols zu *p*-Nitrobenzoesäure.

Wie Elbs¹⁾ gezeigt hat, wird *p*-Nitrotoluol an einer Platinelektrode bei 90 bis 100° zum *p*-Nitrobenzylalkohol oxydiert; wendet man dagegen eine Bleisuperoxydanode an, so erhält man nach Coehn²⁾ *p*-Nitrobenzoesäure. Da an einer Bleisuperoxydanode eine anodische Ueberspannung herrscht, wird diese Oxydation als eine spezifische Wirkung dieser Ueberspannung betrachtet.

Es wurde dabei die Elektrolyse des *p*-Nitrotoluols mit einer geheizten Anode untersucht; die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Reduktionen, nur waren die Pole vertauscht.

Heizelektrode: 0,01 mm dick, 6 cm lang, 1 cm breit.

Anodenflüssigkeit:

<i>p</i> -Nitrotoluol	5 g,
Eisessig	40 "
H ₂ SO ₄	5 "
Wasser	5 "

gelegentlich wurde der verdampfende Eisessig ersetzt.

Kathodenflüssigkeit: bestleitende Schwefelsäure.

Heizstrom: 12 bis 14 Amp.

Elektrolysestrom: von 0,6 bis 0,8 Amp. ansteigend. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden, zugeführte Ampèrestunden 13. (Das Doppelte der Theorie.)

Die Anodenflüssigkeit wurde warm eingegossen und erhielt sich durch die Stromwärme auf einer Temperatur von 75 bis 80°.

Das Reaktionsprodukt wurde kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert, um unangegriffenes *p*-Nitrotoluol und den Eisessig zu entfernen.

Der Rückstand hatte den Schmelzpunkt 230° (korr.), der durch Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle auf 232° uncorr. (238° korr.) stieg; dies, sowie Kristallform, Löslichkeit und Analyse bewies das Vorliegen von *p*-Nitrobenzoesäure.

0,1258 g gaben 9,9 ccm Stickstoff (19°, 726 mm)

C₆H₅O₄N N ber. 8,37 gef. 8,59

An reiner Nitrobenzoesäure wurden 2 g erhalten = 33% der Theorie. Auch hier finden erhebliche Verluste durch Ueberkriechen und Verdampfung des *p*-Nitrotoluols statt.

3. Bestimmung der Ueberspannung erhitzter Platinelektroden.

Es ist somit erwiesen, dass eine überhitzte Elektrode ganz die Wirkung der Ueberspannung aufweist. Es könnte hier aber der Einwand gemacht werden, dass an einer überhitzten Elektrode tatsächlich eine Ueberspannung, bzw.

1) Z. f. Elektroch. 4, 461 (1898).

1) Z. f. Elektroch. 2, 522 (1896).

2) Z. f. Elektroch. 9, 642 (1903).

eine Steigerung der Ueberspannung eintritt, denn auch reversible Elektroden zeigen bei endlichen Stromstärken Ueberspannungerscheinungen, die in letzter Zeit von Tafel¹⁾ eingehend untersucht wurden, und es wäre ja möglich, dass mit zunehmender Temperatur der Elektrode diese Ueberspannung steigt. Theoretisch betrachtet, erscheint dies sehr unwahrscheinlich, denn die Ueberspannung bewirkt, entsprechend den Messungen im ersten Abschnitt, eine Temperatursteigerung der Elektrode; infolgedessen ist anzunehmen, dass eine unabhängig vorgenommene Erwärmung der Elektrode nach dem Zwangsgesetze bei sonst gleichbleibendem Systeme die Spannung herabsetzen wird.

Tatsächlich haben die Messungen ergeben, dass bei gleichbleibender Stromdichte mit Erhitzung der Elektrode die Ueberspannung sinkt, also die erhitzten Platinelektroden, die so energisch reduzieren, ein niedrigeres Potential hatten, als die kalten.

Die Versuche wurden mit einer 0,5 cm breiten Heizelektrode durchgeführt, die Stromzuführung geschah in der beschriebenen Weise; der Elektrolysestrom wurde durch zwei Widerstände reguliert und mit einem Präzisionsampèremeter gemessen, das Kathodenpotential wurde wie im ersten Abschnitt bestimmt. Um den Spannungsabfall in der Heizelektrode zu eliminieren, musste jede Messung mit umgekehrter Richtung des Heizstroms wiederholt werden, und das Mittel beider Zahlen ergibt das richtige Kathodenpotential.

Es zeigte sich bei den vorläufigen Versuchen, deren Wiederholung alsbald vorgenommen wird, dass bei einer Stromdichte, wie sie bei den Reduktionen angewendet wurde, und einer eben solchen Heizstromstärke das Kathodenpotential um beiläufig 0,1 Volt sinkt, die Erhitzung bewirkt aber eine Herabsetzung des Potentials.

4. Die Temperatur der geheizten Elektroden.

Die Bestimmung derselben ist sehr einfach; man braucht nur die Klemmenspannung an der Heizelektrode und die Intensität des Heizstromes zu messen; der Quotient gibt den Widerstand der Elektrode an, und da der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Platinfolie bekannt ist, oder leicht bestimmt werden kann, ist dadurch die Temperatur gegeben.

Auf den ersten Blick erscheint es unwahrscheinlich, dass ein ganz dünnes Platinblech innerhalb einer kalten Flüssigkeit merklich überhitzt werden kann. Solange es sich um eine Folie handelt, die nicht als Elektrode dient, ist diese Anschauung auch ziemlich richtig; bei Stromstärken, die an der Luft ein Erglügen bewirken, tritt innerhalb der Flüssigkeit nur eine Erwärmung von 10 bis 20° ein. Anders aber

ist es bei einer arbeitenden Elektrode, die ja von einer Gashaut umgeben ist; hier kann man bei den angewendeten Heizstromstärken bedeutende Erhitzungen beobachten, die mit zunehmender Elektrolysestromdichte steigen und über 120° betragen; bei weiterer Steigerung der Heizstromstärke tritt eine Art Wehnelt-Phänomen ein, indem periodisch überhitztes Gas oder Dampf entsteht, der Elektrolysestrom unterbrochen wird, die Elektrode sich wieder abkühlt u. s. w., man beobachtet dann ein Tönen der Elektrode und ein Zucken des Ampèremeters. Für die Erzeugung heissen Wasserstoffes an einer geheizten Elektrode besteht also eine gewisse, vorläufig nicht überschrittene Grenze; an einer Ueberspannungselektrode, wo der Wasserstoff im erhitzten Zustande abgeschieden wird, wo also die kleinsten Bläschen erhitzt werden, erscheint eine höhere Ueberhitzung möglich¹⁾. Es ist also erklärlich, dass die schwierig zu reduzierenden Körper an einer Heizelektrode doch eher reduziert werden, als an einer geheizten Platinelektrode. Uebrigens ist zu erwarten, dass die spezifisch chemischen und die katalytischen Wirkungen des Elektrodenmaterials auch hier eine Rolle spielen, und es sei hier nur an die chemischen Reduktionen organischer Substanzen durch Wasserstoff in Gegenwart verschiedener Metalle erinnert²⁾.

Zusammenfassung.

1. Eine mit Ueberspannung arbeitende Elektrode erhitzt sich.
2. An geheizten Platinelektroden lassen sich solche Reaktionen (Reduktionen und Oxydationen) ausführen, die nur an überspannten Elektroden vor sich gehen.
3. Mit zunehmender Temperatur der Elektrode sinkt die Ueberspannung (bei konstanter Stromdichte).
4. Die Wirkung der Ueberspannung bei der Elektrolyse ist also im wesentlichen durch eine lokale Erhitzung der Elektrode³⁾ erklärbar, wobei die entstehenden Produkte alsbald dem Bereich der höheren Temperatur entzogen werden, ist somit in letzter Linie eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Hypothese eines Wasserstoff-, bzw. Sauerstoffdruckes von mehreren Tausend Atmosphären an Ueberspannungselektroden wird daher entbehrlich.

Elektrochemisches und physikalisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

(Eingegangen: 29. August.)

1) Vergl. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1870.

2) Vergl. die Arbeiten von Sabatier und Sendrens, Mailhe, Ipatiew u. a.

3) Vergl. die Verharzungerscheinungen, die Law (Trans. Chem. Soc. 89, 524 [1906]) beobachtet hat.