passivem Eisen“: Um zu entscheiden, ob die Passivität bedingt sei durch eine Oxydschicht, oder nach der — wie hier betont sei — zuerst von F. Krüger im Anschluss an die Arbeit von Finkelstein aufgestellte, von W. J. Müller nur weiter entwickelten Theorie durch verschiedene Wertigkeit des aktiven und passiven Metalls u. s. w.“

Aus dem an beiden Stellen beinahe übereinstimmend Gesagten geht hervor, dass Herr Ruer und Herr Krüger der Ansicht sind, meine Arbeit sei nur eine Ausarbeitung der Krüger-Finkelsteinschen Ideen und gehe in keiner Weise wesentlich über diese hinaus. Dem gegenüber halte ich es für nötig, aus meiner Arbeit folgende Feststellungen zu machen.

1. Meine Passivitätstheorie ist auf der Elektronenhypothese der Elektrizitätsleitung in Metallen gegründet. Das Gleichgewicht zwischen Elektronen und Metallionen im Metall verschiebt sich bei verschiedener Elektronendichte sprunghaft, daraus folgt, dass dem passiven Verhalten Wertigkeitsphänomene zu Grunde liegen.

2. Aus den Ausführungen S. 582 ergibt sich klar, dass ich die beiden Modifikationen als Phasen eines Stoffes betrachte, welche nie im stabilen Gleichgewicht vorkommen, während Krüger und Finkelstein die beiden verschiedenwertigen Modifikationen im Gleichgewicht annehmen, was mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts nicht vereinbar ist.

3. Gleichzeitig ergibt sich aus meiner Betrachtungsweise, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit eine beliebige sein kann, da bei Umwandlung fester Phasen alle möglichen Geschwindig-

keiten beobachtet sind, während Krüger und Finkelstein die grosse Geschwindigkeit der Aktivierung und Passivierung aus ihrer Theorie nicht erklären zu können glauben.

4. Betreffs der Passivierung des Eisens kam ich S. 583 zu einer Darstellung, welche von der Krüger-Finkelsteinschen vollständig abweicht und habe dort auch Gründe dafür angegeben.

5. Die Folgerung, dass kathodische Beladung Aktivierung zur Folge hat, ergab sich aus meiner Theorie als selbstverständlich und führte zu der Theorie der Platinaktivierung, die von Herrn Ruer jetzt als richtig anerkannt wird¹⁾. Bei Krüger und Finkelstein ist eine derartige Konsequenz nicht gezogen.

Ich hoffe, durch diese kurze Gegenüberstellung gezeigt zu haben, dass meine Theorie sich unabhängig von der Krüger-Finkelsteinschen entwickelt hat, in wesentlichen Punkten von ihr verschieden ist, zu einigen neuen Folgerungen geführt hat und wenigstens eine von Finkelstein als ungelöst betrachtete Frage (nach der Geschwindigkeit der Umwandlung) aufklärt.

Mülhausen i. Els., Städtische Chemieschule,
physikalisch-chemische Abteilung. Oktober 1905.
(Eingegangen: 27. Oktober.)

¹⁾ Aus neuen Versuchen von Königsberger und mir, die in der Phys. Zeitschrift mitgeteilt werden, geht hervor, dass unsere optische Methode gestattet, Oxydschichten von molekularer Dicke zu erkennen. Damit fällt aber der letzte Einwand zu Gunsten einer Oxydschichttheorie der Passivität, diese ist durch unsere Versuche vollständig und definitiv widerlegt.

DER DISSOCIATIONSZUSTAND DER SALPETERSÄURE.

Von Dr. Petru Bogdan.

Seit zwei Jahren habe ich mich mit der Frage beschäftigt, ob es nicht möglich wäre, aus dem Teilungsverhältnis eines stark dissoziierten Elektrolyten zwischen Wasser und einer organischen Flüssigkeit über die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes bei einem solchen Elektrolyten Auskunft zu bekommen. Die theoretischen Bedingungen einer solchen Untersuchung sind sehr einfach: die organische Flüssigkeit muss in Wasser unlöslich sein; sie soll einen Teil des Elektrolyten aus seiner wässrigen Lösung beim Schütteln aufnehmen; der Elektrolyt soll in der organischen Flüssigkeit dasselbe Molargewicht aufweisen, wie als nicht dissoziierter Anteil im Wasser.

Wenn wir wässrige Lösungen von verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten mit der organischen Flüssigkeit schütteln, so

sind, unter diesen Bedingungen, die Konzentrationen in der organischen Flüssigkeit ein Maass für den nicht dissoziierten Anteil des Elektrolyten in der wässrigen Lösung, weil diese beiden Mengen einander proportional sind. Diese elegante Methode zur Entscheidung der Frage über den Dissoziationszustand eines starken Elektrolyten ist zum erstenmal von Rothmund und Drucker¹⁾ angewandt worden.

Von den vielen von mir untersuchten Substanzen erfüllte nur die Salpetersäure diese Bedingungen. Sie hat in Aether das normale Molargewicht. Um mir über diesen Gegenstand volle Sicherheit zu schaffen, habe ich die Säure (spez. Gew. 1,20) mit Aether geschüttelt; es wurden 5 ccm (3,775 g) der ätherischen Lösung der Analyse unterworfen; sie enthielten 0,2262 g

HNO_3 , also 1000 g Aether 63,4 g HNO_3 . Die Erhöhung des Siedepunktes über den des trockenen Aethers beträgt $2,1^0$; über den des mit Wasser geschüttelten Aethers $1,95^0$. Diese Zahlen zeigen, dass der Salpetersäure in Aether die Formel HNO_3 zukommt, wie dem nicht dissociierten Teil in Wasser.

Wirschütteln wässrige Salpetersäurelösungen von verschiedenen Konzentrationen mit Aether; wir analysieren die ätherische, sowie die mit dieser in Gleichgewicht stehende wässrige Schicht, und so bekommen wir zwei Zahlen für jeden Versuch. Die Konzentrationen in Aether sind den nicht dissociierten Teilen in der wässrigen Lösung proportional und liefern ein sicheres Maass für diese. Mit diesen Zahlen können wir dann untersuchen, ob das Ostwaldsche Gesetz gültig ist oder nicht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate, die ich mit der Salpetersäure erhalten habe, enthalten.

Die Bestimmung der Konzentrationen geschah mit $NaOH$ -Lösung und Phenolphthaleïn. Lösung 1 wurde mit 0,994 n. $NaOH$ titriert, 2 und 3 mit 0,5567 n. $NaOH$, 4 und 5 mit 0,2 n. $NaOH$. Die Analysen für die Konzentrationen in Wasser stimmten immer innerhalb 0,2%, für die ätherischen Lösungen lagen die Abweichungen bei 1, 2, 3, 4 innerhalb 1%, für 5 innerhalb 3%. In Tabelle 1 bedeutet C die Konzentration in Wasser, Z die im Aether, beide in Mol pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 1.

Nr.	C	Z	$\frac{Z_1}{Z_2} \cdot \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2$
1	0,9145	0,08550	0,906
2	0,5785	0,03780	0,944
3	0,4811	0,02780	0,940
4	0,2644	0,00894	0,890
5	0,1392	0,00278	

Wenn das Ostwaldsche Gesetz gültig ist, so müssen wir für zwei verschiedene Konzentrationen der Säure in Wasser die Beziehungen haben:

$$\begin{aligned}(a_1 C_1)^2 &= k \cdot (1 - a_1) C_1 \\ (a_2 C_2)^2 &= k \cdot (1 - a_2) C_2,\end{aligned}$$

wo k die Dissociationskonstante ist. Wir haben weiter

$$\begin{aligned}(1 - a_1) C_1 &= \lambda \cdot Z_1 \\ (1 - a_2) C_2 &= \lambda \cdot Z_2,\end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned}(a_1 C_1)^2 &= \gamma \cdot Z_1 \\ (a_2 C_2)^2 &= \gamma \cdot Z_2,\end{aligned}$$

oder

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 = \frac{Z_1}{Z_2} \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^2.$$

Da HNO_3 stark dissociert ist, haben wir annäherungsweise $a_1 = 1$ und $a_2 = 1$, damit wird

$$\frac{Z_1}{Z_2} \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 = 1.$$

Die dritte Spalte der obigen Tabelle enthält diesen Ausdruck für je zwei aufeinander folgende Konzentrationen.

Die Werte dieser Ausdrücke sind sehr annähernd gleich 1. Damit ist aber die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes bei Salpetersäure streng bewiesen.

Eine Bemerkung müssen wir aber machen: die Werte der dritten Spalte, obwohl sehr annähernd gleich 1, sind doch < 1 . Dies erklärt sich aus dem Umstand, dass wir $a_1 = a_2 = 1$ gesetzt haben. In Wirklichkeit ist $a_1 < a_2$, weil wir in der Rechnung immer $C_1 > C_2$ gewählt haben. Dann ist $\frac{a_1}{a_2} < 1$ und $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2$ noch kleiner als 1, wenn auch sehr wenig verschieden von diesem Werte. Eben diese Überlegung zeigt, wie gut sich die Tatsachen dem Ostwaldschen Gesetz anschliessen.

Wenn wir die Rechnungsweise von Rothmund und Drucker anwenden, so bekommen wir folgende Tabelle für den undissociierten Teil c .

Tabelle 2.

Nr.	1	2	3	4	5
1	—	—	0,054	0,0149	0,0057
2	—	—	—	0,0166	0,0065
3	0,166	—	—	—	0,0060
4	0,143	0,070	—	—	—
5	0,174	0,089	0,060	—	—

Diese Zahlen sind durch Kombination der Resultate zweier Lösungen, unter der Annahme eines konstanten Teilungsverhältnisses des nicht dissociierten Anteiles zwischen Wasser und Aether und einer konstanten Dissociationsisotherme

$$\frac{(C_1 - c_1)^2}{c_1} = \frac{(C_2 - c_2)^2}{c_2}$$

erhalten. Weil

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{Z_1}{Z_2} = a,$$

können wir c_1 ermitteln

$$c_1 = \frac{C_1 \sqrt{a} - C_2 a}{\sqrt{a} - 1}.$$

Hier ist c_1 der nicht dissocierte Anteil der Lösung 1 und C_1, C_2 die Gesamtkonzentrationen in Wasser für die Lösung 1 und eine beliebige andere (2). Um für c_1 genauere Zahlen zu bekommen, müssen wir die zweite Lösung genug verschieden von der Lösung 1 wählen; so ist die Zahl 0,166 aus den Lösungen 1 und 3 erhalten u. s. w. Die Zahlen derselben Vertikalspalte müssen gleich sein, wenn das Ostwaldsche Gesetz gültig ist und wenn das Teilungsverhältnis konstant ist. Diese Erwartung wird, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, erfüllt.

Die Tabellen 3 geben die Werte für das Teilungsverhältnis $\frac{Z}{c}$ und die Dissociationskonstante:

$$k = \frac{(C - c)^2}{c}$$

Die Konstanz der Werte $\frac{Z}{c}$ und $\frac{(C - c)^2}{c}$ ist genügend. Herr Dr. Drucker hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass man bei verdünnten Lösungen wahrscheinlich einen anderen, kleineren Wert für die Dissociationskonstante finden wird. Der Wert 2,97 für die Lösung 5, der kleiner als die anderen ausfällt, spricht für diese Vermutung. Weitere, genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im Gange.

Aus den mitgeteilten Resultaten lässt sich folgendes mit Sicherheit schliessen.

1. Für die untersuchten Lösungen gilt das Ostwaldsche Gesetz.

2. Es ist nicht ausgeschlossen, dass in verdünnten Lösungen der Wert der Dissociationskonstanten kleiner wird.

3. Es ist notwendig, die Untersuchungen auf verdünntere Lösungen auszudehnen.

Tabelle 3.
Teilungsverhältnis $\frac{Z}{c}$.

Nr.	1	2	3	4	5
1	—	—	0,515	0,600	0,488
2	—	—	—	0,539	0,428
3	0,515	—	—	—	0,463
4	0,598	0,540	—	—	—
5	0,492	0,425	0,463	—	—
	0,535	0,482	0,489	0,569	0,460

Dissociationskonstante $\frac{(C - c)^2}{c}$.

Nr.	1	2	3	4	5
1	—	—	3,38	3,32	3,13
2	—	—	—	3,70	2,71
3	3,37	—	—	—	2,96
4	4,16	3,69	—	—	—
5	3,15	2,70	2,96	—	—
	3,56	3,20	3,17	3,51	2,97

Jassy, Oktober 1905.

(Eingegangen: 1. November.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Walter Mills in London. D. R.-P. Nr. 164609, Kl. 12n. Patentierte vom 15. 3. 04 ab, ausgegeben am 30. 10. 05. Verfahren zur Darstellung von **Bleinitrat**. $Pb(NO_3)_2$ dient zur Herstellung reinen NH_4NO_3 , und von HNO_3 neben $PbSO_4$. Erfinder stellt es aus Bleisilicofluorid her nach der Gleichung $PbSiF_6 + 2NaNO_3 = Na_2SiF_6 + Pb(NO_3)_2$ durch Einlegen von $NaNO_3$ in die $PbSiF_6$ -Lösung. Die Lösung enthält $Pb(NO_3)_2$, der Niederschlag von Alkalisilicofluorid wird erwärmt, wodurch SiF_4 (zur

Darstellung von Kieselflussssäure benutzt) und NaF entsteht, welches letzteres mit gelöschtem Kalk zu $NaOH$ und CaF_2 umgesetzt wird. H. D.

Max Liebig, Warschau. D. R.-P. Nr. 164722, Kl. 12i. Patentierte vom 24. 6. 04 ab, ausgegeben am 28. 10. 05. Verfahren zur Klärung und Reinigung von Kontaktschwefelsäure. Die dunkle, wahrscheinlich organischen Substanzen zuzuschreibende Färbung verschwindet durch Zusatz von Metallsuperoxyden (PbO_2 oder BaO_2) bei Zimmertemperatur. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamt eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Anlagung ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 2. November 1905:

- 12g. Sch. 22198. Verfahren zur Herstellung einer Platinkontaktmasse. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 11. 6. 04.
12h. B. 37369. Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7. 6. 04.

- 12i. B. 39648. Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite; Zus. z. Anm. B. 37919. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 3. 4. 05.
120. K. 28927. Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santöl. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 10. 2. 05.
120. M. 25239. Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Alcyverbindungen; Zusatz zum Patent 164365. E. Merck, Darmstadt. 30. 3. 04.
12q. W. 21960. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure. O. Wichardt, Meine, Hannover. 7. 3. 04.
21e. L. 21223. Verfahren zum Aufsuchen von Kurzschluss in Sammlerbatterien. C. Liebenow, Berlin. 20. 6. 05.