die elektrolytische Dissoziation mit in Betracht ziehen müsse. Bei Besprechung der Synalldoxime, die bei der Alkylierung Gemenge von *N*- und *O*-Aethern liefern, habe ich in meinem Vortrage den Schluß gezogen, daß man sich die Entstehung der beiden isomeren Aether so vorzustellen habe, daß die Addition des Halogenalkyls an zwei verschiedenen Stellen des Anions des Synoxims stattfinden kann, so daß zwei isomere Komplexionen entstehen. Herr Acree, der die Alkylierung der Urazole untersucht hat, die gleichfalls *N*- und *O*-Aether nebeneinander liefern, nimmt an, daß zwei isomere Anionen, die miteinander in einem Gleichgewichtsverhältnis stehen, bereits in der Lösung des tautomer reagierenden Salzes vorgebildet sind. Dies kann so sein, und die unter dieser Voraussetzung abgeleitete Theorie stimmt mit den Experimenten überein, aber es ist nicht richtig,

daß die Präexistenz isomerer Anionen in der Lösung bewiesen ist, wie Herr Acree annimmt. Nur das Vorhandensein isomerer Komplexionen folgt aus den reaktionskinetischen Versuchen, ob dieselben aber aus zwei verschiedenen Anionen entstanden sind oder aus einem einzigen, ist eine offene Frage. Wenn ich auch völlig mit Herrn Acres Widerlegung der Tautomerie-spekulationen seiner Landsleute einverstanden bin, so kann ich doch seiner Ansicht, daß seine Versuche die Existenz tautomerer Anionen bewiesen habe, nicht beistimmen. Gerade, weil der Reaktionskinetik eine so große Beweiskraft innewohnt, muß man sich hüten, durch sie mehr beweisen zu wollen, als sie zu beweisen vermag.

Christiania, im November 1908.

(Eingegangen: 5. Dezember.)

BEMERKUNGEN ZU EINER VERÖFFENTLICHUNG DES HERRN R. LORENZ.

Von E. Bose.

Herr R. Lorenz hat vor kurzem an dieser Stelle eine Mitteilung: „Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode“ veröffentlicht, die ich glaube nicht unwidersprochen lassen zu dürfen.

Herr Lorenz sagt in seinem ersten Satz:

„Als Smale die EMK der alten Groveschen Knallgaskette sehr genau prüfte, galt diese als eine ideale, vollkommen reversibel arbeitende Maschine, auf welche die Sätze der Thermodynamik angewendet werden dürfen.“

Unter den Sätzen der Thermodynamik werden hier offenbar die beiden Hauptsätze verstanden, von denen der erste auf jeden Vorgang überhaupt, demnach selbstredend auch auf die Grovesche Gaskette angewendet werden darf, gleichviel, ob dieselbe beliebig reversibel oder irreversibel arbeitet. Der zweite Hauptsatz ist ebenfalls auf reversible, wie irreversible Vorgänge anwendbar, nur besteht zwischen beiden Arten Vorgängen insofern ein durchgreifender Unterschied, als der zweite Hauptsatz nur für erstere eine Gleichung, für letztere dagegen nur eine Ungleichung liefert.

Da sich namentlich durch den Nachweis Wöhlers von der Oxydierbarkeit des Platins die Auffassung von der Wirkungsweise der Sauerstoffelektrode geklärt hat, dergestalt, daß wir sie in ihrer elektromotorischen Wirksamkeit als eine Oxydelektrode ansehen müssen, haben wir das Arbeiten der Groveschen Gaskette derart aufzufassen, daß dieselbe ein reversibles Element:

$Pt | H_2$ — Elektrolyt — Platinoxid $| Pt$
darstellt, in welchem reversible Wasserbildung

aus Wasserstoff und Platinoxid stattfindet und die Platinoxidelektrode durch den von selbst verlaufenden irreversiblen Vorgang der Oxydation weiter aufgeladen wird. Daß das Element:

Wasserstoffelektrode — Oxydelektrode, welches man natürlich nicht mehr Knallgaskette oder Wasserstoff-Sauerstoffkette nennen darf, reversibel arbeitet, ist bewiesen, und zwar wohl am schärfsten durch die Versuche des Verfassers¹⁾, welche zeigen, daß Stromentziehung und Aufladung bei genau der gleichen elektromotorischen Kraft möglich ist. Daß zurzeit jener Versuche noch allgemein eine falsche Vorstellung über den Vorgang bestand, der sich an dem positiven Pol des Elementes abspielte, hindert natürlich nicht die Richtigkeit der Versuche. Wir haben es also mit einer reversiblen Platinoxidelektrode zu tun, während der Vorgang der elektrolytischen Abscheidung freien Sauerstoffes an dieser freilich ein irreversibler Vorgang ist. Hier besteht also eine volle Analogie mit der reversiblen Bleisuperoxydelektrode des Akkumulators und der irreversiblen Sauerstoffabscheidung an ihr. Der einzige Unterschied besteht darin, daß das Oxydationspotential des Bleisuperoxydes höher liegt, als das des Sauerstoffes von Atmosphärendruck, das des Platinoxides niedriger, so daß die letztere Elektrode auch mit Sauerstoff von Atmosphärendruck aufgeladen werden kann, die Bleisuperoxydelektrode dagegen nicht.

¹⁾ Habilitationsschrift, Breslau 1900; siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 742 f. (1900).

Diese einfache Superposition eines reversibeln und eines irreversibeln Vorganges an der Sauerstoffelektrode ist Herrn Lorenz offenbar entgangen, da er sonst wohl nicht an den strengen Konsequenzen der Energiegesetze zweifeln würde, wie das in dem Satze zum Ausdruck kommt:

„Der Glaube an die Reversibilität rührte davon her, daß man die EMK eines umkehrbaren galvanischen Elementes überhaupt immer für den Ausdruck der maximalen Arbeit des betreffenden Systemes zu halten pflegte.“

Als Begründung dafür zieht Herr Lorenz die verschiedenen Werte heran, welche für das Potential einer „Sauerstoff“elektrode erhalten worden sind. Bei der nur sehr langsam erfolgenden Oxydation bisher unoxydierten Platins durch Luftsauerstoff von Atmosphärendruck dürfte es aber kaum verwunderlich erscheinen, daß verschiedene Potentialwerte erhalten werden. Je nach der Anschauung von dem Wesen der Platinoxydelektrode, welche man sich bilden will, kann man sagen, daß das Potential der Elektrode verschieden sein wird, je nach dem Verhältnis von oxydierter zu unoxydierter Platinfläche, oder je nach der stets außerordentlich geringen Dicke der Oxydschicht, oder je nach der Konzentration der festen Lösung von Oxyd im Platin, und dergleichen mehr.

Wenn aber Herr Lorenz kurzer Hand die Ueberzeugung ausspricht (die er noch dazu als allgemein verbreitet voraussetzt), „daß auch chemisch umkehrbare Elemente thermodynamisch nicht reversibel zu sein brauchen“, so ist diese Konsequenz aus dem Verhalten der „Sauerstoff“elektrode jedenfalls durchaus nicht zu ziehen, dazu sind die Energiegesetze und ihre strengen Konsequenzen denn doch wirklich zu fest begründet. Der zitierte Satz wäre als eine Trivialität anzusehen, wenn Herr Lorenz nicht die in praxi unvermeidlichen Irreversibilitäten, wie „Ver-

armungen, Schichtenbildungen, Konzentrationsketten und dergl.“ ausdrücklich ausnimmt. Der Standpunkt des Herrn Lorenz ist demnach nicht trivial, aber für den denkenden Leser einfach unverständlich, und bei den Lesern „hat sich die Ueberzeugung wohl allgemein verbreitet, daß“ dies auch von dem folgenden Satze des Lorenzschen Artikels gilt:

„Hieraus ergibt sich, daß die freie Energie weder aus Knickpunkten der bekannten Spannungs-Stromstärkekurven allein, noch aus der Messung von EMK von Elementen allein, noch aus der Uebereinstimmung beider ermittelt werden kann, so lange nicht alle Störungen ausgeschlossen sind.“

Hätte Herr Lorenz hier gesagt, man darf nicht eher aus einer elektromotorischen Kraft die freie Energie einer Reaktion berechnen wollen, ehe man nicht genau weiß, welche Reaktion sich in diesem Falle reversibel abspielt, so würde ich ihm vollständig Recht geben, und benutze die Gelegenheit, zu erklären, daß meine früheren Gaskettenmessungen nicht die freie Energie der Wasserbildung aus den Elementen, sondern nur die freie Energie der Wasserbildung aus Wasserstoff und Platinoxyd einer bestimmten Provenienz oder Vorgeschichte ergeben.

Was übrigens die Methode der Polarisationsentladung betrifft, die Herr Lorenz im Abschnitt II seiner Abhandlung empfiehlt, so ist dieselbe keineswegs etwas Neues, sondern schon vielfältig in der Elektrochemie gebraucht worden. Herr Lorenz hat dieselbe offenbar nur auf recht kleine Elektroden angewendet und ein eigens eingerichtetes „Entladungsgalvanometer“ hinzugefügt, das wohl nur durch einen Druckfehler an einer anderen Stelle der Abhandlung als ein Voltameter von außerordentlich hohem Widerstand bezeichnet wird.

(Eingegangen: 2. Dezember.)

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYSE VON KUPFERLÖSUNGEN¹⁾.

Von Jean Meyer.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Ecole des Mines et Faculté polytechnique du Hainant in Mons, Belgien.)

Es ist seit langem bekannt, daß die Gegenwart von Kupferoxydul in dem kathodisch niedergeschlagenen Kupfer bei der elektrolytischen Kupferraffinerie große Unbequemlichkeiten im Gefolge hat, da es die Eigenschaften des Metalles vollkommen verändert.

Zahlreiche Autoren haben sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, unter anderen von Hübl (Mitteilungen aus dem k. u. k. Militär-

geographischen Institut), dem es gelungen ist, die Beziehungen zwischen den zur Elektrolyse verwandten Stromdichten und den wichtigsten mechanischen Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalles festzustellen. Aus seinen Arbeiten und aus denen anderer Autoren, die ich im folgenden anführen werde, ergibt sich, daß im wesentlichen drei Umstände die Eigenschaften des elektrolytischen Kupfers beeinflussen, nämlich: 1. der Säuregehalt der Lösung, 2. die Stromdichte und 3. die Temperatur. — Der Niederschlag ist in neutraler Lösung stets

¹⁾ Uebersetzt von P. Askenasy.