im Sinne von links nach rechts auch für die Geschwindigkeit von rechts nach links vermutungsweise schliesst, haben wir bereits direkt durch Versuche erwiesen, bei denen wir Platin mit Hypochlorit, bezw. unterchloriger Säure zusammenbrachten.

Wir haben über diese unsere, die katalytische Einwirkung von Platin auf Hypochlorit und unterchlorige Säure betreffenden Versuche vor drei Jahren in dieser Zeitschrift¹⁾ berichtet, und der eine von uns²⁾ hat im Zusammenhang mit seinen Messungen des elektromotorischen Verhaltens des Hypochloritsauerstoffes ebenfalls diese Fragen berührt. Aus unseren Versuchen folgerten wir,

„dass bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen an platinierter Anode Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung nur zum allergeringsten Teil auf der katalytischen Wirkung des Platinschwarz beruhen, also im wesentlichen durch Elektrolyse hervorgerufen werden.“

Die von uns vertretene Auffassung der anodischen Chloratbildung im Sinne der Gleichung:

ist nun aber keine blosse Behauptung und auch nicht etwa lediglich im Hinblick auf die geringe Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung (2) aufgestellt, wie Sirk meint, sondern jene Gleichung (1) ist von uns als die beste Darstellung eines erheblichen experimentellen Materiales erachtet worden, insbesondere unserer Beobachtungen über das Verhalten des Hypo-

chlorits und der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse¹⁾.

Gerade in dieser Vorstellung von der anodischen Chloratbildung glauben wir einen Fortschritt in der Theorie der Chloridelektrolyse herbeigeführt zu haben, da dadurch sowohl die Chlorsäurebildung in Salzsäure, wie die Chloratbildung in neutraler und alkalischer Lösung von einheitlichen Gesichtspunkten aus behandelt werden konnten²⁾ und in allen Einzelheiten ihre einfache Deutung erfuhren.

Bei der Annahme, dass die Chloratbildung lediglich nach (2) erfolgt, müsste man zu der Annahme schreiten, dass auch in stärker alkalischer Lösung am Platin eine genügende Konzentration von freier unterchloriger Säure hinreichende Zeit bestände, um die Chloratbildung nach (2) zu bewirken. Ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die Einzelheiten der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen durch solche Vorstellung zu deuten, sind die dieser selbst entgegenstehenden Bedenken zu grosse, als dass sie ernstlich in Betracht kommen könnte.

Herr Sirk hat offenbar die Gründe, welche uns zur Aufstellung unserer Theorie der elektrolitischen Chloratbildung geführt haben, nicht eingehend erwogen, und wir sind der Ueberzeugung, dass er nach genauer Durchsicht unseres Versuchsmateriales die Behauptung nicht aufrecht erhalten wird, dass durch den von ihm vermeintlich erbrachten Nachweis der Beschleunigung des Vorganges

durch Platin eine Stütze für dessen ausschliessliche Geltung während der Elektrolyse gewonnen sei.

Dresden und Braunschweig, Juni 1905.

(Eingegangen: 1. Juli.)

1) Diese Zeitschrift 8, 521 ff.

2) E. Müller, ebenda 8, 429 u. 436.

1) Diese Zeitschrift 8, 665 ff.

2) Ebenda 9, 176.

DIE HÄRTE DES GESCHMIEDETEN TANTALS.

Von *Werner v. Bolton*.

In meiner Arbeit über das Tantal, seine Darstellung u. s. w. in Heft 3, 1905 dieser Zeitschrift sagte ich, dass ein zur Rotglut erhitzter und unter dem Dampfhammer bearbeiteter Tantalklumpen eine Härte annimmt, die der des Diamanten gleichkommt, da dieses geschmiedete Blech nach tagelangem Bohren mit Diamant nicht perforiert werden konnte.

Dieser Versuch fiel in eine Zeit, in der es, wie jetzt feststeht, noch nicht gelungen war, Tantal absolut rein herzustellen, der verwendete Klumpen enthielt noch Verunreinigungen oxydi-

scher Natur, die schon in geringer, chemisch fürs erste nicht nachweisbarer Menge die Härte des Metalls wesentlich erhöhen. Durch Schmieden bei Rotglut unter dem Dampfhammer wird sie noch mehr gesteigert, auch die des reinen Tantals, das dann etwa so hart wie mittelharter Stahl wird.

Als ich die Eigenschaft des schwach oxydischen Tantals, sich vom Diamanten nicht perforieren zu lassen, mitteilte, wusste ich nicht, wie mir nachträglich ein Fabrikant von Diamantwerkzeugen mitteilte, dass Diamant duktile Metalle überhaupt nicht bohrt, sondern sie nur schneidet,

daher entstand der Irrtum, dass geschmiedetes, etwas oxydisches Tantal ebenso hart sei wie Diamant.

Um die Härte dieses Materials genau zu prüfen, übergab ich ein Stück der Abteilung für Gesteinsbohrmaschinen von Siemens & Halske und entnehme dem erstatteten Bericht das folgende:

1. Mit einer ganz besonders harten und feinen Feile lässt es sich wohl feilen, greift aber die Feile an.

2. Ein gelb angelassener Kerner gibt einen Eindruck, die Spitze wird aber dabei verdorben.

3. Ein besonders harter kleiner Meissel von 4 mm Breite wurde bei jedem Schlage stumpf.

4. Im Wasser gehärteter glasharter Stahl ritzt das geschmiedete, schwach oxydische Tantal, wird aber dabei bald stumpf, so dass man mit derselben Spitze keine weiteren Risse machen kann.

5. Es wurden zwei Bohrer aus feinkörnigem Gussstahl gefertigt, in Quecksilber gehärtet und hellgelb angelassen, ihnen also die grösstmögliche

Härte gegeben. Der eine Bohrer hatte eine gewöhnliche Bohrerschneide, der andere eine dreikantige. Mit dem ersten Bohrer wurde das 1 mm starke Blech mit Hilfe von Terpentinöl in 7 Minuten, mit dem zweiten in 10 Minuten, bei kräftigem Druck auf die Bohrer perforiert, wobei die Schneiden der Bohrer stumpf wurden.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass das bei Rotglut geschmiedete, etwas oxydhaltige Tantal eine Härte hat, die der des allerbesten und aufs sorgfältigste gehärteten Stahls gleichkommt, diesen aber in der Zähigkeit weit übertrifft, denn während gehärteter Stahl spröde ist, kann das geschmiedete Tantal noch gewalzt werden, ohne zu springen, es vereinigt also die Härte des besten Stahls mit grosser Duktilität, wie sie bei keinem anderen Metall bisher beobachtet worden ist.

Dieses zur Berichtigung.

Charlottenburg, Siemens & Halske, Akt.-Ges., den 18. Juli 1905.

(Eingegangen: 19. Juli.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Gazz. chim. Ital. 35 (1905), [1] 78. N. Pappadà. Sulla coagulazione dell'acido silicico colloidale (Ueber das Gerinnen der kolloidalen Kieselsäure). Verf. hatte sich schon früher (Gazz. chim. Ital. 1903) mit der Koagulation von kolloidalen Lösungen der Kieselsäure beschäftigt; in dieser Abhandlung bespricht er einige Versuche über die Einwirkung einiger Gel bildenden Substanzen auf die 0,6 prozentige kolloidale Lösung von Kieselsäure. Nach den vom Verf. erhaltenen Resultaten üben organische Verbindungen, wie:

keine Wirkung auf die Gelbildung aus; sehr energisch wirken dagegen die Salze. Die Grösse der gelbildenden Kraft wurde durch Messung des Zeitintervalls, der zwischen dem Zusatz der Salzlösung und dem Ausflocken der Kieselsäure liegt, ermittelt. Aus den angegebenen Zahlen geht zunächst hervor, dass das gelbildende Vermögen nur den elektrolytisch gespaltenen Substanzen, also den Ionen, zukommt, und deshalb nimmt die Zeit, die für die Gelbildung erforderlich ist, proportional mit der Zunahme der Konzentration der zugesetzten Lösungen, wenn diese stark dissoziiert sind, ab. Andererseits fand der Verf., dass die gelbildende Wirkung nur den Kationen der Salze zugeschrieben werden muss, da das Chlorid, Nitrat und Sulfat desselben Metalles gleich wirksam sind. Es gibt auch bestimmte Verhältnisse zwischen dieser Eigenschaft der Kationen und der Stellung der entsprechenden Elemente in dem periodischen System. So bilden ihrem Wirkungsgrad nach die Kationen der Alkalimetalle die folgende Reihenfolge: Cs^+ , Rb^+ , K^+ , $(\text{NH}_4)^+$, Na^+ . Da nun nach den Angaben des Verf. keine Spur des zugefügten Salzes in dem Gel vorhanden ist, so kommt er zu dem Schluss, dass die Metallkationen an der Reaktion nicht teilnehmen, und dass sie katalytisch wirken. Er fand ausserdem, dass diese katalytische Wirkung durch Säuren oder, genauer gesagt, durch Wasserstoffionen vollständig

aufgehoben, durch Hydroxylionen dagegen verstärkt wird. A. Chilesotti.

ib. 35 (1905), [1] 89—110. E. Rossi. Di un nuovo metodo di preparazione degli ossidi d'azoto e conseguentemente dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica (Ueber eine neue Darstellungsmethode der Stickstoffoxyde und der Salpetersäure auf elektrischem Wege aus komprimierter Luft). Diese Arbeit wurde schon im Wintersemester 1902/1903 im Laboratorium des Professors Nernst zu Göttingen ausgeführt und schon im Jahre 1903 zusammengefasst; sie konnte aber auf Wunsch des Verf. erst später herausgegeben werden, um sein Verfahren im Auslande patentieren lassen zu können. Die späteren Arbeiten von Muthmann und Hofer (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903, 483) und besonders von Nernst (Nachr. d. königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1904, Heft 4, 483) haben so viel Licht auf den Mechanismus der Bildung der Stickstoffoxyde auf elektrischem Wege geworfen, dass die Besprechung des theoretischen Teiles dieser Abhandlung kein besonderes Interesse bieten würde. Die Art, in der die theoretischen Betrachtungen vom Verf. entwickelt werden, erlaubt auch nicht, dieselben im Auszug widerzugeben: erstens sind die Begriffe des Verf. nicht leicht verständlich und dann würde die Diskussion zu viel Raum erfordern, deshalb muss ich auf das Original verweisen. Hier seien nur die wichtigsten, vom Verf. erhaltenen Versuchsergebnisse besprochen.

Auf Veranlassung von Professor Nernst hat der Verf. zuerst die Bildung von Stickoxyden beim Durchleiten von Luft über den Glühkörper einer Nernst'schen Lampe zu $\frac{1}{4}$ Amp. und 220 Volt studiert. Der Verf. fand, dass die Ausbeute an Stickoxyd mit der Stromstärke zwischen folgenden Grenzwerten zunimmt: bei 0,22 Amp. Stromstärke bildet sich kein Stickoxyd, bei 0,28 Amp., 6,5 ccm NO aus 10 Litern strömender Luft. Bei konstanter Stromstärke und veränderlicher