

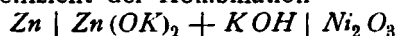
fremden Zusätzen freie Nickeloxydplatte, für deren Herstellung ich den Kölner Akkumulatorenwerken Gottfried Hagen zu besonderem Dank verpflichtet bin, 3 Stunden lang mit 0,3 Amp. unter Zuhilfenahme einer Kathode aus reinem Nickelblech, bis sie gegen Zink etwa 2 Volt hatte; alsdann entlud ich sie, um die Ueberladungserscheinungen zum Verschwinden zu bringen, durch einen in entgegengesetzter Richtung durchgeschickten Strom 1 Stunde lang mit 0,1 Amp. und liess sie einen Tag ruhig stehen, damit das Potential auf seinen normalen Wert ansteigen konnte. Diese Platte ergab während zehn Tagen folgende Werte:

Stunden	Grad C.	Volt	Stunden	Grad C.	Volt
24	18	1,755	187	19	1,757
54	18	1,757	188	19	1,755
67	18	1,757	189	19	1,757
100	18	1,757	204	19	1,757
128	20	1,758	207	19	1,756
168	19	1,758	210	19	1,756
182	19	1,756	213	19	1,757
183	19	1,757	226	19	1,756
185	19	1,758	250	19	1,757
186	19	1,757	Mittel für 19°: 1,757		

Die Konstanz der Akkumulatorelektrode war demnach eine gute.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen an den von mir dargestellten Nickeloxydelektroden wiedergegeben. Die Elektroden wurden ebenso wie die zu den Analysen verwendeten (nach 2c, letzter Absatz, S. 811) dargestellt, dann mit destilliertem Wasser abgespült und sofort in die Kalilauge gestellt. Da bei I und II, bei denen an einigen Stellen das Nickeloxyd abgefallen war und deshalb das Platin direkt mit der Lauge in Berührung kam, eine ziemlich rasche Selbstentladung unvermeidlich war, so entfettete ich Elektrode III mit besonderer Sorgfalt, um ein möglichst gutes Anhaften des Nickeloxydniederschlags zu erzielen. Sehr auffallend ist das bei II und III beobachtete vorübergehende Ansteigen des Potentials nach etwa 2 Stunden. Die Temperatur schwankte bei den

Messungen zwischen 18° und 20°; der Temperaturkoeffizient der Kombination



ist aber, wie besonders festgestellt wurde, ein so kleiner, dass die Werte unmittelbar miteinander vergleichbar sind.

Zeit nach dem Einstellen der Elektrode in die Lauge (in Stunden)	I	II	III
1/4	1,752	1,757	1,752
2	1,750	1,763	1,764
4	—	—	1,766
5	—	—	1,757
6	—	—	1,757
7	—	—	1,756
8	—	—	1,757
9	—	—	1,755
10	—	—	1,756
11	—	—	1,753
15	1,732	1,734	1,755
17	1,736	1,733	(nach 24stündigem Trocknen im Exsikkator: 1,753)
20	1,734	1,731	

Das Potential des auf dem Platinnetz anodisch niedergeschlagenen, durch die Analysen als $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ identifizierten Oxyds zeigt gleich am Anfang denselben Wert wie die positive Akkumulatorplatte; hierdurch ist nachgewiesen, dass in dieser kein höheres Oxyd als Ni_2O_3 wirksam ist. Dass das Potential bei I und II nachher rasch abfällt, ist auf Selbstentladung zurückzuführen. Diese Fehlerquelle wurde bei Elektrode III in der oben erwähnten Weise vermieden; hier blieb daher das Potential von der fünften Stunde an lange Zeit konstant.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst ausgeführt. Für vielseitige Ratschläge bin ich ihm sowie Herrn Prof. Dr. F. Dolezalek zu bestem Dank verpflichtet.

(Eingegangen: 21. Oktober.)

KANN EIN ELEMENT SOWOHL POSITIVE WIE NEGATIVE IONEN BILDEN?

Von M. Le Blanc.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)



Während einerseits namentlich bei Studien über Gasreaktionen in den letzten beiden Jahrzehnten oftmals die Annahme gemacht worden ist, dass positiv und negativ geladene Atome desselben Elementes vorkommen, ist andererseits gegen diese Annahme vor noch nicht langer Zeit ins Feld geführt worden, dass (in Lösungen) kein einziges Element, ja kein einziges Ion, ob

elementar oder zusammengesetzt, bekannt ist, welches sowohl als Kation wie als Anion wirken kann¹⁾.

Im Jahre 1900 warf ich sodann in der zweiten Auflage meines Lehrbuches der Elektrochemie die Frage auf, ob nicht gewisse Anzeichen, entgegen der bisherigen Annahme,

¹⁾ Ostwald, Allgemeine Chemie (II) 1, 806.

darauf hindeuteten, dass einzelne Elemente unter gewissen Umständen positive, unter anderen negative Ionen in Lösung zu bilden befähigt seien. Ich wies darauf hin, dass z. B. bei der Elektrolyse von seleniger Säure oder Selen-säure kathodisch Selen gefällt wird, was das Vorhandensein positiv geladener Selenionen wahrscheinlich macht, während uns die Betrachtung einer Lösung von Selenwasserstoff oder Selenatrium zur Annahme negativ geladener Selenionen führt; ähnlich lägen die Verhältnisse bei Schwefel und Tellur, und auch für die Halogene sei die Möglichkeit einer positiven Ladung nicht völlig auszuschliessen.

Zu der gleichen Annahme kam 1902 Walden¹⁾ bei seinen Leitfähigkeitsuntersuchungen in nicht wässrigen Lösungsmitteln, und Abegg²⁾ machte von ihr 1904 bei seinen Betrachtungen über die Valenz und das periodische System ausgiebigen Gebrauch.

Als weiterer Beitrag zur Klärung dieser Verhältnisse schien mir die Untersuchung von Interesse, ob die soeben erwähnten in Verdacht von Zwittern stehenden Elemente Schwefel, Selen, Tellur sowie Arsen, Antimon u. s. w. im stände sind, kathodisch und anodisch elektromotorisch wirksam in Lösung zu gehen.

Am leichtesten werden wir über die elektromotorische Wirksamkeit ein Urteil gewinnen, wenn wir diese Elemente in verschiedenen Lösungen abwechselnd als Anoden und Kathoden benutzen, die betreffenden Zersetzungswerte bestimmen und sie mit denen vergleichen, welche unangreifbare Metalle geben. Sind die ersten Werte niedriger als die letzten, so werden wir dies, bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, als einen Beweis für die elektromotorische Wirksamkeit ansehen können. Doch schliesst auch ein höher gelegener Zersetzungswert die elektromotorische Wirksamkeit nicht aus, nämlich dann, wenn eine Ueberspannung für Wasserstoff, bzw. Sauerstoff an dem betreffenden Element vorhanden ist. In diesem Falle können wir als Kriterium für die elektromotorische Wirksamkeit die ausbleibende Gasentwicklung ansehen bei gleichzeitiger Auflösung des Elements; dieses Kennzeichen ist also das umfassendere.

Ehe ich auf die Beschreibung der bisher ausgeführten Versuche, die schon seit Jahren geplant waren, vor längerer Zeit begannen und weiter fortgeführt werden sollen, näher eingehe, wollen wir zusehen, wie sich die wirklichen Metalle, die vorläufig noch nicht in Verdacht stehen, negative Ionen zu bilden, in analogen Fällen verhalten. Versuche darüber liegen von

Coehn und Dannenberg¹⁾ vor. Sie bestimmten in Schwefelsäure die kathodischen Zersetzungswerte für verschiedene Metalle: *Pd*, *Pt*, *Fe*, *Au*, *Ag*, *Ni*, *Cu*, *Al*, *Pb*, *Hg* zur Entscheidung folgender Frage:

Zeigt Wasserstoff die Fähigkeit, in einzelnen Fällen mit dem Kathodenmetall eine Legierung zu bilden?

Dies müsste sich in einer Erniedrigung des Zersetzungswertes zeigen. Sie kamen zu dem Schlusse, dass die Bildung einer Wasserstofflegierung nur beim Palladium anzunehmen sei; bei diesem Metall lag der Zersetzungswert um 0,26 Volt niedriger als beim Platin, bei allen anderen trat im Gegenteil Erhöhung ein. Ueberall trat bald Wasserstoff auf, stark verzögert nur bei Palladium und Quecksilber.

Dieselbe Reihenfolge und die gleichen Unterschiede der Zersetzungswerte wurden bei der kathodischen Polarisation der Metalle in Kalilauge gefunden, woraus zu entnehmen ist, dass auch hier nur eine Wasserstoffabscheidung, keine Bildung einer Alkalilegierung bei dem Zersetzungspunkt vorliegt. Erst bei höheren Potentialen treten die namentlich an Zinn- und Bleikathoden von Haber, Sack und Bredig näher studierten Erscheinungen der Auflockerung und Zerstäubung ein, die auf die Bildung einer Alkalilegierung zurückzuführen sind. Nicht einmal das Quecksilber fällt aus der Reihe heraus, was, nebenbei bemerkt, ein deutlicher Beweis dafür ist, dass auch hier bei schwachen Strömen Wasserstoff primär entwickelt wird.

Bei der anodischen Behandlung der Metalle in Lösungen, die bei der Elektrolyse Sauerstoff liefern, sind nach Coehn und Osaka²⁾ drei Fälle zu unterscheiden: 1. Die Anode bleibt praktisch ungeändert (Platin in Schwefelsäure). 2. Sie löst sich quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz (Kupfer in Kupfersulfat oder Schwefelsäure). 3. Die Anode bildet ein unlösliches Oxyd (Kupfer in Kalilauge).

Bei Fall 1 und 3 sind die Verhältnisse kompliziert und die Kationen bildende Fähigkeit eines Metalles tritt nicht ohne weiteres zu Tage.

Wir haben also folgende Charakteristika für die angreifbaren Metalle:

Werden sie kathodisch polarisiert, so zeigen sie im Vergleich zum Platin keine Erniedrigung des Zersetzungspunktes und sind elektromotorisch völlig unwirksam (ausgenommen das Palladium), sie gehen alle nicht in Lösung, es entwickelt sich vielmehr an ihnen Wasserstoff. Bei anodischer Polarisation tritt im Vergleich zu Platin eine Erniedrigung des Zersetzungspunktes ein (oder sogar freiwillige Stromlieferung).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 513 und **43**, 385.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 337 ff.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 69 (1901).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 86 (1903).

Auch nach diesen Erörterungen kommen wir zu dem schon angedeuteten Schlusse, dass, falls wir bei unserer Untersuchung eine merkbare Erniedrigung des anodischen Zersetzungspunktes finden oder wenigstens Stromdurchgang ohne Sauerstoffentwicklung eintritt und das Element gleichzeitig in Lösung geht, wir ihm metallische Eigenschaften zuschreiben und einfach sagen können: es geht als positives Ion in Lösung. Finden wir eine Erniedrigung des kathodischen Zersetzungspunktes oder beobachten wir wenigstens Stromdurchgang ohne Wasserstoffentwicklung unter Auflösung des Elementes, so zeigt es ein von den Metallen völlig verschiedenes Verhalten und Ähnlichkeit mit den negativen Ionenbildnern, wie Chlor, Brom, Jod, und wir werden diese Beobachtung am einfachsten in die Worte kleiden: das Element geht als negatives Ion in Lösung.

Orientierende Versuche wurden zuerst von Herrn Kowalewski mit Schwefel und Selen in verschiedenen Lösungsmitteln: 1 n. KOH, HCl (spezifisches Gewicht 1,18) bei Zimmertemperatur und 75°, H₂SO₄ (spezifisches Gewicht 1,84), HNO₃ (spezifisches Gewicht 1,52), HFl gemacht, und zwar wurden die Summen beider Zersetzungswerte gemessen. Nur in Kalilauge war eine merkbare Erniedrigung zu konstatieren, wenn die Platin Kathode durch eine Schwefel- oder Selenkathode ersetzt wurde. In allen anderen Fällen war weder anodisch noch kathodisch eine elektromotorische Wirksamkeit deutlich wahrnehmbar.

Als Vergleichswert für die Zersetzungswerte diene derjenige, welcher mit zwei in Glas eingeschmolzenen Platinspitzen von 2,5 mm Länge und 0,5 mm Dicke in Kalilauge erhalten war. Die Schwefel-, bzw. Selenkathode¹⁾ wurde durch Eintauchen anderer Platinelektroden mit 5 mm langen Spitzen in die geschmolzenen Elemente erhalten; die Hälfte der Spitze wurde von jedem Ueberzug frei gelassen.

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, dass Schwefel und Selen kathodisch in Lösung gehen, auch ohne Zuhilfenahme irgend welcher Ueberspannung, wurde die Wertigkeit, mit der Schwefel dies tut, bestimmt. Dazu wurden Platinnetze von 3,5 × 2 cm verwandt (als Anode ein Platinblech), die mit dem geschmolzenen Element überzogen wurden. Doch durfte der Ueberzug nicht zu dick sein, sonst fand keine Leitung statt; zweckmässig ist es, an einzelnen Stellen das blanke Platin vorkommen zu lassen. Die Elektrode wurde vor dem Versuch gewogen, nach dem Versuch längere Zeit in Wasser gehalten und dies so lange gewechselt, bis es keine alkalische Reaktion mehr zeigte; sodann

wurde sie bei etwa 90° bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank getrocknet und wieder gewogen. Eine Oxydation, die vielleicht zu befürchten war, fand nicht statt. In reiner 1 n. Kalilauge war der Schwefel unlöslich, sobald sich jedoch etwas Schwefel kathodisch gelöst hatte, trat eine gewisse Löslichkeit auf. Um diese möglichst zu beseitigen, wurde frische Kalilauge oben in die Glasröhre, wo die beiden Elektroden einander gegenüber standen, dauernd zugeführt, während die schwefelhaltige Lösung unten abgeführt wurde. Herr Kowalewski erhielt in drei Versuchen folgende Werte:

Zu- und Abfluss von 1 n. KOH in Kubikcentimetern	Versuchsdauer in Minuten	Zunahme des Cu-Voltameters in Milligramm	Abnahme der Schwefelelektrode in Milligramm	Stromstärke in Milliamp.	Wert für x
760	120	14,3	37,0	6,0	5,1
510	105	10,3	26,4	6,0	5,1
480	115	9,6	25,9	6,2	5,4

In dem Stromkreis waren zwei nach den Vorschriften von Foerster hergestellte Cu-Voltameter eingeschaltet, die gut miteinander übereinstimmten.

Die Beispiele zeigen, dass der Schwefel als Polysulfidion S_x in Lösung geht, und zwar hat x den Wert von etwa 5. Es ist natürlich auch denkbar, dass das Resultat dadurch zu stande gekommen ist, dass der Schwefel als S²⁻ in Lösung gegangen ist und diese Ionen jetzt lösend auf den Schwefel eingewirkt haben. Es wird sich dies vielleicht entscheiden lassen. Die Versuche wurden stets mit so niederer Stromdichte ausgeführt, dass keine Wasserstoffentwicklung auftrat; bei zu hoher Stromdichte trat sie auf, bei obiger Versuchsanordnung etwa bei 45 Milliamp.

Während der Elektrolyse sah man gelbe Schlieren an der Kathode auftreten, die namentlich deutlich waren, wenn nicht frischer Elektrolyt zugeführt wurde; dann senkten sie sich allmählich zu Boden und färbten den unteren Teil der Flüssigkeit, während der obere ganz oder nahezu farblos blieb.

Versuche, die ausgeführt wurden, ohne den in Lösung gegangenen Schwefel abzuführen, ergaben für x andere, kleinere Werte; die freiwillige Löslichkeit des Schwefels nahm zwar dauernd zu, bis schliesslich die Elektrode gerade so viel verlor, als der freiwilligen Löslichkeit allein entsprach. Zugleich hörte jedoch der auf der Elektrode haftende Schwefel auf, elektromotorisch wirksam zu sein, und ein neuer Vorgang, der sich im Elektrolyten abspielt und der leichter erfolgt, trat an die Stelle: minderwertige Polysulfidionen nehmen negative Ladungen auf und gehen in höherwertige über, bzw. in das Ion S²⁻.

¹⁾ Zu den Versuchen wurde „selenium in bacillis“ von Merck verwandt.

Die mannigfachen Versuche, die über diese Verhältnisse angestellt worden sind und die sich auf Grund der von Küster über das Verhalten alkalischer Schwefellösungen ausgeführten Arbeiten erklären lassen, sollen später veröffentlicht werden.

Sehr ähnlich sind die Vorgänge bei der kathodischen Auflösung des Selen: Von der Kathode sieht man rötliche Schlieren sich zu Boden senken. Auch hier bildet sich ein Polyselenion Se_x^{--} , und zwar wurde bei stetem Zu- und Abfluss von KOH als Maximalwert für x 4,4 gefunden, der bei fehlender Erneuerung der Lauge kleiner und kleiner wurde.

Ausser den Zersetzungswerten, welche die Summe der an beiden Elektroden vorhandenen Potentialsprünge darstellen, schien es zweckmässig, auch die einzelnen kathodischen und anodischen Zersetzungswerte zu bestimmen; wir benutzten die gebräuchliche Anordnung und als

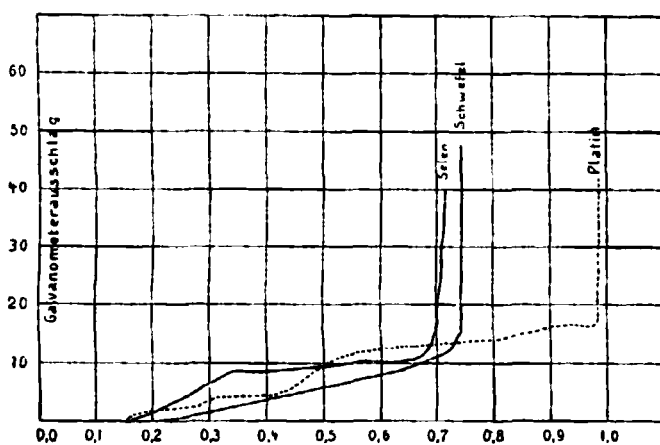


Fig. 274¹⁾.

konstante dritte Elektrode die 1 n. Kalomelektrode. Die Zahlen geben direkt die gemessenen Werte, das —-Zeichen bedeutet, dass die Versuchselektrode negative Ladung hat, das Quecksilber der Normalelektrode positive.

Herr Warth, der die nun folgenden Versuche in 1 n. KOH ausgeführt hat, bekam beistehende Kurven (Fig. 274); die benutzten Elektroden waren die vorhin beschriebenen; nur war der Ueberzug ein wenig dick geraten.

Wie ersichtlich, liegen die Werte für die Schwefel- und Selenelektrode wesentlich niedriger als für die reine Platinelektrode. Wasserstoff trat in den ersten beiden Fällen an dem freigelassenen Stück Platindraht erst auf, wenn die Klemmspannung bis mindestens 1,67 Volt gesteigert wurde. Sehr bemerkenswert ist, dass die Zersetzungswerte abzuhängen scheinen von der Art, wie die Schwefel- oder Selenelektrode hergestellt wird. Wird z. B. das Selen auf den Platindraht sublimiert, so bekommt man erheb-

liche Unterschiede. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen.

Durch vorstehende Befunde und die Wertigkeitsbestimmungen ist festgestellt, dass Schwefel und Selen in Kalilauge kathodisch als Ionen in Lösung gehen. Für die *anodische* Auflösung sprach das Zusammenfallen des anodischen Zersetzungspunktes der Selen- und Schwefelelektrode mit dem der reinen Platinanode nicht; trotzdem wurden Schwefel- und Selenelektroden in 1 n. KOH stundenlang anodisch mit Strom bei einer Stromdichte von etwas über 1 Milliamp. pro Quadratmillimeter behandelt. Ein Angriff der Elektrode war nicht zu bemerken. Auch in 1 n. Schwefelsäure war ein anodischer Angriff unter ähnlichen Bedingungen nicht vorhanden; aber auch ein kathodischer Angriff fand hier nicht statt. Eine Erklärung dafür kann in dem Umstande erblickt werden, dass das für die Wasserstoffentwicklung aus 1 n. Säure nötige Potential erheblich niedriger ist als das für die Entwicklung aus 1 n. Kalilauge, und demgemäss in saurer Lösung der Vorgang der Gasentwicklung leichter zu stande kommt als die Auflösung des Schwefels. Allerdings ist auch die Konzentration der Schwefelionen in saurer und alkalischer Lösung nicht gleich und diese Verschiebung dürfte den entgegengesetzten Einfluss ausüben, doch mag er nicht ins Gewicht fallen.

Immerhin hat mich diese Beobachtung auf den Gedanken gebracht, ob es nicht vielleicht auch eine kathodische Passivität gibt. Es soll danach gesucht werden.

Wir wandten uns nun dem Tellur zu, wozu wir das reinste Tellur von Merck benutzten. Zwar ist nach den Untersuchungen von Guthier anzunehmen, dass dieses nicht absolut chemisch rein ist, doch dürfte dies im vorliegenden Fall nicht von Bedeutung sein. Wir sind jedoch dabei, uns chemisch reines Tellur darzustellen.

Als ich die Literatur über das Tellur durchsah, fand ich zu meinem nicht geringen Erstaunen, dass einzelne Angaben vorliegen, nach denen das Tellur kathodisch in Lösung geht, andere wiederum, nach denen es anodisch in Lösung geht¹⁾. Der eine Autor befasst sich aber einseitig mit dem kathodischen Verhalten, der andere nur mit dem anodischen Verhalten, und niemand macht darauf aufmerksam — wenigstens habe ich keinen derartigen Hinweis gefunden —, dass doch das Tellur ein in höchstem Maasse auffallendes Verhalten zeigt.

¹⁾ Vergl. z. B. Ernyei, Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 313 (1900); Gallo, Chem. Centralblatt 1, 1072 (1905); Müller, diese Zeitschr. 11, 521 (1905).

¹⁾ Die Zahlen der Abscisse sind negativ.

Es fehlte noch der direkte Nachweis, ob das Tellur bei gleichem Elektrolyten, gleicher Konzentration und Temperatur, sowohl anodisch, als kathodisch elektromotorisch wirksam in Lösung gehen kann. Diese Lücke wird durch die nachstehenden Versuche ausgefüllt.

Als Elektrolyt wurde $\frac{1}{1}$ n. KOH bei Zimmertemperatur verwendet. Herr Warth bekam bei der Bestimmung der anodischen und kathodischen Zersetzungswerte aus den schon beim Selen dargelegten Gründen bei den einzelnen Bestimmungen schwankende Werte, je nach der Art und Weise, wie er das Tellur auf die Elektrode brachte. Da die einzelnen Werte noch nicht genau definiert sind, sehe ich vorläufig von einer Wiedergabe ab. Niemals war jedoch Gasentwicklung zu bemerken, sondern stets trat eine Auflösung des Tellurs ein.

Da das Tellur im Gegensatz zu Selen und besonders Schwefel die Elektrizität ganz gut leitet, so kann man sich leicht passende Elektroden herstellen, indem man einen glühenden Platindraht an ein Stückchen Tellur drückt. Beobachtet man eine derartige Tellurkathode in $\frac{1}{1}$ n. KOH, so sieht man blutrote Schlieren mit mehr oder weniger grauem Tellurstaub zu Boden fallen. E. Müller (l. c.) hat diese Erscheinung neuerdings beschrieben. Nimmt man jedoch ganz konzentrierte Kalilauge (500 g in 1 Liter Wasser) und arbeitet in einer Wasserstoffatmosphäre, so tritt keine Spur des Tellurstaubes auf: die Lösung bleibt ganz klar. Die Analogie der kathodischen Auflösung von Tellur zu der von Schwefel und Selen ist unzweifelhaft, und wir müssen annehmen, dass sich hier ein Polytellurid bildet, Te_x , wo x unter den von Müller bei seinen Versuchen eingehaltenen Bedingungen zwischen 1,1 und 1,8 schwankt; in der Lösung stellt sich folgendes Gleichgewicht ein: $Te_2 \rightleftharpoons Te + Te$, analog wie bei Jod in Jodkaliumlösung. Diese Auffassung äusserte mir gegenüber auch Herr Professor Haber, noch bevor er von meinen Versuchen Kenntnis hatte. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch hier wie bei Se und S der Wert für x schwanken wird, je nach der Menge des bereits in Lösung gegangenen Ions. Die Annahme eines einwertigen Tellurions dürfte kaum aufrecht zu erhalten sein, ebensowenig der Vergleich mit den von Haber und Sack studierten Zerstäubungserscheinungen der Metalle.

An der Telluranode ist keine Schlierenbildung zu bemerken. Eine Wertigkeitsbestimmung, die Herr Warth in $\frac{1}{1}$ n. KOH ausführte, ergab 3,9. Das Tellur schickt also vierwertige positive Ionen in Lösung, die sich dann weiter grössenteils mit den OH^- zu TeO_3 umsetzen. Das Tellur zeigt übrigens eine wenn auch geringe freiwillige Löslichkeit in lufthaltiger Kali-

lauge, die jedoch für die Wertigkeitsbestimmungen nur wenig störend ist.

Einen Demonstrationsversuch kann man bequem in der Weise ausführen, dass man in ein U-Rohr, gefüllt mit konzentrierter Kalilauge, zwei auf die angegebene Weise hergestellte Tellurelektroden bringt. Will man den Tellurstaub gänzlich ausschliessen, so muss man den kathodischen Schenkel weit nehmen und durch einen doppelt durchbohrten Stopfen Wasserstoff zu leiten. Leitet man nun Strom hindurch, so sieht man von der Kathode rote Schlieren zu Boden sinken, während an der Anode keine Veränderung sichtbar wird. Nur die ausbleibende Gasentwicklung zeigt, dass auch hier das Tellur in Aktion getreten ist.

Durch diese Versuche ist unzweifelhaft erwiesen, dass das Tellur das höchst eigenartige Verhalten zeigt, sowohl kathodisch, als anodisch in demselben Elektrolyten und unter sonst gleichen Bedingungen elektromotorisch wirksam in Lösung zu gehen oder, mit anderen Worten: sowohl negative, als auch positive Ionen zu bilden. Es treten infolgedessen ganz sonderbare Verhältnisse auf:

Wenn wir in Kalilauge eine Tellurkathode und eine Telluranode nehmen und Strom hindurchleiten, so löst sich an beiden Elektroden Tellur auf. Nehmen wir eine Tellurkathode und eine Platinanode, so scheidet sich nach einiger Zeit Tellur anodisch ab¹⁾. Nehmen wir eine Telluranode und eine Platinkathode, so scheidet sich Tellur bald kathodisch ab! Wir haben also an Anode und an Kathode sowohl Auflösung, als Abscheidung!

Ferner können wir folgende Anordnung treffen: Tellurelektrode, tauchend in eine Lösung mit Te^{+++} , und eine zweite Tellurelektrode, tauchend in eine Lösung mit Te^{+} . Wie wird in dem mit diesen zwei Elektroden gebildeten Element der Strom gehen? Davon können wir uns leicht Rechenschaft geben, indem wir die Kette als Konzentrationskette auffassen: der Strom geht in der Lösung von der Elektrode mit Te^{+} zu der mit Te^{+++} .

Was geschieht aber an den Elektroden: Ausfällung oder Auflösung?

Wie man sieht, knüpfen sich sofort an die erkannte Zwitternatur des Tellurs eine Reihe interessanter Fragen, die ich ohne genaue Versuche nicht beantworten möchte. Eine gewisse Analogie ist ja durch das Verhalten eines Metalles gegeben, das verschiedenwertig in Lösung gehen kann, wie Chrom, Eisen u. s. w. Die Elektrode Tellur, tauchend in eine Lösung

¹⁾ Ein an der Platinanode festhaftender Niederschlag war bisher nicht zu erhalten, sondern nur Ausscheidung in feiner Verteilung.

mit Te'' und Te''' (die, wie es scheint, sich nebeneinander halten können), ist analog einer Eisenelektrode, die von Fe'' und Fe''' umspült wird, allerdings mit dem Unterschied, dass im zweiten Fall beide Ionen mit gleichartiger, im ersten mit verschiedenartiger Elektrizität beladen sind. Dieser Umstand gibt dem Fall seine Sonderstellung.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass von ganz besonderem Interesse das Verhalten des Tellurs bei Wechselstrom sein wird. Wird hier die Elektrode sowohl bei

dem anodischen, wie bei dem kathodischen Stromstoss in Lösung gehen?

Die Untersuchung aller dieser Fragen ist in Angriff genommen.

Ich erwähne noch, dass bei Antimon eine kathodische Angreifbarkeit in KOH nicht konstatiert werden konnte, hingegen scheint das Arsen nicht unzugänglich zu sein.

Die Untersuchung soll noch auf andere Lösungen und weitere Elemente, z. B. Phosphor und Jod, ausgedehnt werden.

(Eingegangen: 5. November.)

ÜBER DAS VERHALTEN EINIGER ORGANISCHER SÄUREN BEI DER VERTEILUNG ZWISCHEN ZWEI LÖSUNGSMITTELN.

Von *W. Herz* und *Martin Lewy*.

Vor kurzem war *W. Herz* und *Herbert Fischer*¹⁾ durch Verteilungsversuche der Nachweis gelungen, dass Essigsäure, Chloressigsäure und Pikrinsäure in benzolischer, toluolischer und xylolischer Lösung Doppelmolekeln bilden, während bei Phenol sogar das Vorhandensein dreifacher Molekeln als sehr wahrscheinlich erwiesen wurde. Bei den höchsten untersuchten Konzentrationen der Säuren war ebenfalls — wie am Schluss der Arbeit kurz erwähnt wurde — auf die Möglichkeit der Existenz von höheren als Doppelmolekeln hingewiesen worden. Zum näheren Nachweis solcher hoch polymerisierter Säuremolekeln in Lösung sollen die nachfolgenden Zahlen einen weiteren Beitrag liefern.

Bei den ersten Versuchen handelt es sich um die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Bromoform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff andererseits. Die Essigsäure war deswegen gewählt worden, weil bei ihr das eventuelle Vorhandensein hoch polymerisierter Molekeln dadurch nahe gelegt ist, dass die freie Essigsäure entsprechend ihrer Oberflächenspannung nach *Ramsay* und *Shields*²⁾ etwa vierfache Molekeln bildet, und auch ihre Kompressibilität nach *Drucker*³⁾ auf eine hohe Polymerisation hindeutet. Zur Untersuchung kamen wesentlich hoch konzentrierte Lösungen, da polymerisierte Molekeln um so wahrscheinlicher sind, je konzentrierter die Lösungen werden und mit der Verdünnung eine Dissociation parallel geht. Freilich ist bei diesen höchsten Konzentrationen die Voraussetzung der unmerklichen gegenseitigen Löslichkeit der beiden Lösungsmittel nicht mehr streng zutreffend.

Die Lösungsmittel sind von *Kahlbaum* bezogen und durch Destillation noch weiter gereinigt worden. Die Bestimmung der gelösten Säure erfolgte durch Titration; die Angaben beziehen sich auf 25°.

In den Tabellen steht unter *W* die Millimolzahl gelöster Substanz in einem Kubikcentimeter der wässrigen Schicht und unter *L* die analoge Menge in der anderen Phase.

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, dass ein einfaches konstantes Verteilungsverhältnis nicht existiert. Wir haben daher die zweiten, dritten, vierten und fünften Wurzeln aus den Konzentrationen der nicht wässrigen Phasen

Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

<i>L</i>	<i>W</i>	<i>L:W</i>
2,47	6,30	0,392
3,10	7,65	0,405
3,91	8,50	0,460
6,59	8,71	0,757

Essigsäure zwischen Wasser und Bromoform.

<i>L</i>	<i>W</i>	<i>L:W</i>
0,354	3,96	0,089
0,593	5,37	0,110
1,00	7,48	0,134
1,43	8,74	0,164
2,06	10,2	0,201
2,91	11,1	0,263
3,95	11,5	0,342

Essigsäure zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

<i>L</i>	<i>W</i>	<i>L:W</i>
0,464	11,1	0,042
0,569	12,2	0,047
0,811	13,1	0,062
0,941	13,4	0,070
1,04	13,7	0,076

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1138 (1905).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905).