

der Herren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist damit beschäftigt. Wir haben die Sache bis jetzt bloss in ziemlich roher Weise untersuchen können.

Herr Dr. Küch-Hanau: Man kann das Erhitzen öfter wiederholen. Durch das sogenannte Ueberlasten wird der Körper jedesmal besser leitend. Allerdings sind wir niemals an die Grenze gegangen. In der Mischung ist ja immer noch ein grosser Vorrat von Silikaten und von Platin, so dass sich immer neues Platin-Silicium bilden kann. Allerdings ist das vorläufig bloss Hypothese.

Herr Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Die Herstellung derartiger Widerstandskörper war für mich früher ein Gegenstand grossen Interesses für die Herstellung von Potentialskalen, um direkt das Potentialgefälle an einer Skala zu haben und etwa durch Kompensation elektromotorisch Kräfte ablesen zu können. Heutzutage hat die Sache einen grossen Teil ihres Interesses verloren, weil die Akkumulatoren so konstant sind, dass man sie auch durch gewöhnlichen Drahtwiderstand mit Gleitkontakt schliessen kann, ohne erhebliche Veränderungen der Spannung fürchten zu müssen. Ich habe damals versucht, solche Widerstände herzustellen,

indem ich Thonkörper mit gewöhnlichem Platinchlorid durchtränkte und dann glühte. Die Erscheinungen, die uns Herr Dr. Heraeus geschildert hat, erinnern einigermaßen an die Frittröhren. Es wäre von Interesse, nachzusehen, ob die ursprüngliche Herstellung von Leitfähigkeit etwa durch Wechselströme bewerkstelligt werden könnte. Dann möchte ich noch eine Frage stellen. Aus chemischen Analogieen ist ja zu erwarten, dass das Kohlenstoffsilicium und ähnliche Verbindungen metallische Leitfähigkeit zeigen werden, die wahrscheinlich sehr mässig ist und bei hohen Temperaturen erheblicher wird; Carborund und derartiges verhalten sich wohl so. Ich habe gar keine Erfahrung darüber, und möchte an die versammelten Herren Fachgenossen die Frage richten, ob irgendwie Erfahrungen oder Messungen über die Widerstandsverhältnisse dieser Verbindungen vorliegen. Metallisches Silicium soll etwas leiten.

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Ich habe viele Versuche über die Leitfähigkeit des Siliciums gemacht. Es ist verhältnismässig gut leitend.

Vorsitzender: Wir kommen jetzt zur Akkumulatorenfrage.

Herr Prof. Dr. Elbs-Giessen:

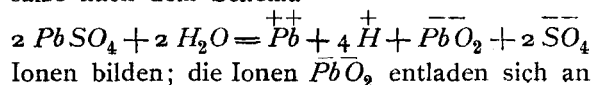
ZUR THEORIE DER BLEIAKKUMULATOREN.

Der im Bleiakкумуляtor verlaufende chemische Prozess wird dargestellt durch die Gleichung

$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$,
für die Entladung von links nach rechts, für die Ladung von rechts nach links gelesen. Diese summarische Gleichung sagt nichts darüber aus, wie man sich bei der Ladung die Bildung des Pb und PbO_2 vorzustellen hat.

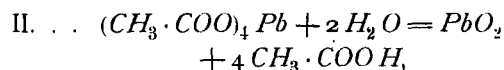
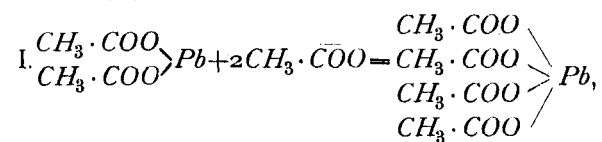
Keine Meinungsverschiedenheit besteht darüber, wie die Entstehung des Pb erfolgt. Was dagegen die Bildung des PbO_2 anbelangt, so stehen sich hier im wesentlichen zwei Theorien, beide aus dem Jahre 1896 stammend, gegenüber, die eine von Liebenow, die andere von Elbs aufgestellt.

Liebenow vertritt die Ansicht, dass Bleisalze nach dem Schema

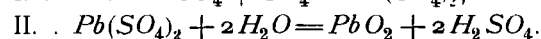
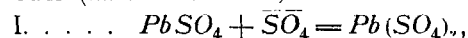


der Anode und geben Bleisuperoxyd. Für das Vorhandensein von Anionen $\overset{--}{PbO_2}$ in alkalischen Bleilösungen ist der thatsächliche Nachweis geführt.

Elbs dagegen, ausgehend von den Erscheinungen bei der Elektrolyse des essigsäuren Bleies, vertritt die Anschauung, dass PbO_2 durch hydrolytische Spaltung eines an der Anode ursprünglich entstandenen Salzes des vierwertigen Pb sich bildet:



oder (im Akkumulator):



Als grundsätzlichen Unterschied der beiden Theorien kann man den bezeichnen, dass nach Liebenow aus den entladenen Anionen $Pb\bar{O}_2$ direkt PbO_2 entsteht, während nach Elbs primär Bleibisulfat und daraus sekundär durch hydrolytische Spaltung PbO_2 sich bildet, also im ersten Fall ein umkehrbarer Vorgang ohne Energieverlust, im zweiten dagegen ein nicht umkehrbarer Vorgang mit Verlust an freier Energie angenommen wird.

Inzwischen ist (1898) eine wertvolle Arbeit von Dolezalek erschienen „Ueber die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes des Bleiakкумуляtors von der Säurekonzentration“. Dolezalek kommt unter anderem zu dem Schlusse, dass der Energieverlust im Akkumulator sich vollkommen aus der Aenderung der Säurekonzentration beim Betriebe erkläre, für einen anderweitigen Energieverlust kein Raum mehr sei und damit auch die Entscheidung zu Gunsten der Liebenowschen Theorie gegen die von Elbs falle.

Diesen Schluss kann Elbs nicht anerkennen.

Ueber den Energieverlust, welcher bei der sekundären Bildung des PbO_2 über das $Pb(SO_4)_2$ eintritt, wissen wir gar nichts, und es spricht nichts dagegen, diesen Verlust als klein anzunehmen. Die den Schlüssen von Dolezalek zu Grunde liegenden Messungen sind nicht so genau, dass nicht für einen kleinen, nicht mit in Rechnung gezogenen Verlust noch Raum wäre.

Im übrigen aber spricht das ganze Verhalten des Bleies für die Theorie von Elbs.

1. Die Existenz von Anionen $Pb\bar{O}_2$ ist von Liebenow nur für alkalische Lösungen nachgewiesen, in sauren sehr unwahrscheinlich.

2. Dagegen sind eine ganze Reihe von Salzen des vierwertigen Bleies nachgewiesen; sie entstehen in sauren Lösungen an der Anode und spalten sich je nach Art und vorhandenem Säureüberschuss mehr oder minder rasch hydrolytisch in PbO_2 und freie Säure.

1897 hat beispielsweise Förster gezeigt, dass Salzsäure, welche $PbCl_2$ und NH_4Cl gelöst enthält, an der Anode reichlich Ammoniumplumbichlorid $(NH_4)_2PbCl_6$ liefert, während eine Lösung von $PbCl_2$ die Anode gleichmässig mit PbO_2 überzieht infolge der hydrolytischen Spaltung des $PbCl_4$.

3. Förster hat bereits 1897 die Frage aufgeworfen, warum nicht aus alkalischen Zn - oder Cu -Lösungen, die doch offenbar die Ionen $Zn\bar{O}_2$ und $Cu\bar{O}_2$ enthalten, nicht ebenfalls Superoxyde ZnO_2 und CuO_2 entstehen, wie aus alkalischen Bleilösungen mit den Ionen $Pb\bar{O}_2$ Bleisuperoxyd sich bildet, abgesehen davon, dass die Umwandlung der Ionen $Pb\bar{O}_2$ mit zweiwertigem Pb durch einfache Entionisierung an der Anode in PbO_2 mit zweifellos vierwertigem Pb nicht schlechweg selbstverständlich ist. Die Schwierigkeit verschwindet sofort mit der Antwort: Pb kann vierwertig werden, Zn und Cu nicht.

Als Elbs vor drei Jahren seine Ansichten vertrat, war Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$ (isomer mit Bleipersulfat $O_2S \begin{array}{c} O-Pb-O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \end{array} SO_2$) noch

nicht bekannt. Mittlerweile ist dieses Salz, sowie zwei seiner Doppelsalze in seinem Laboratorium von F. Fischer dargestellt worden. Die Substanzen zeigen das erwartete Verhalten. $Pb(SO_4)_2$ zersetzt sich mit Wasser sofort, $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ und $K_2Pb(SO_4)_3$ allmählich unter Abscheidung von PbO_2 . Bleidisulfat ist weiss, die beiden Doppelsalze gelb.

In konzentrierter Salzsäure löst sich Bleidisulfat mit gelber Farbe auf; diese Lösung bleibt bei Zusatz von Natriumacetatlösung zunächst klar, entsprechend der ziemlichen Beständigkeit des Bleitetracetats; beim Erwärmen dagegen scheidet sich reichlich Bleisuperoxyd ab, in der Kälte erst nach einiger Zeit.

Weder vom chemischen noch vom thermochemischen Standpunkte aus liegt für Elbs ein Grund vor, von seiner Ansicht über die Bildung des Bleisuperoxyds im Akkumulator abzugehen.

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Die Debatte, die sich vielleicht jetzt entspinnt, können wir eigentlich als eine Fortsetzung unserer Unterhaltung von vor drei Jahren in Stuttgart betrachten. Damals waren wir so weit, dass wir sagten, als es sich um die Entscheidung zwischen der Elbsschen und der Liebenowschen Theorie handelte: Ihre Theorie verlangt einen irreversiblen Akkumulator; die Liebenowsche Theorie verlangt einen reversiblen Akkumulator. Herr Dr. Dolezalek hat die Frage sofort in Angriff genommen, und, wie ich noch im kleinen Unter-

schiede allerdings zum Herrn Vorredner bemerken möchte, hat er nicht bloss plausibel gemacht, sondern durch eine strikte und sehr exakte Anwendung der Thermo-Dynamik, glaube ich, so genau bewiesen, wie es nur nötig war, dass der Akkumulator absolut reversibel arbeitet. Nun haben Sie auch schon zugegeben, dass die Liebenowsche Theorie allein einen reversiblen Akkumulator zulässt. Wie liegt nun die Sache hier mit der Bildung dieser höheren Oxydationsstufen des Bleies? Sie haben ja selber auch bemerkt, dass es sich da um instabile Verbindungen handelt. Natürlich könnte man ja immer noch sagen: es handelt sich nur um Verluste an freier Energie von $\frac{1}{10000}$ Volt. Ja, wenn es aber so wäre, dann würde die Verbindung eben stabil sein und könnte gar nicht rasch zerfallen. Damit Verbindungen rasch zerfallen, muss ein erheblicher Verlust an freier Energie vorhanden sein. Also es ist ganz ausgeschlossen, dass derartige Verbindungen zerfallen würden, wenn es sich nur um Verlust von wenigen Hundertstel Volt handelt. Dann erwähnten Sie das Argument, dass jedenfalls in saurer Lösung ungeheuer wenig PbO_2 -Ionen vorhanden sind. Ich meine, für die Elektrolyse ist die Menge der Ionen, die in der Lösung sind, ebenso gleichgültig, wie bei der gewöhnlichen Krystallisation. Füllen wir Chlorsilber, so verlangen wir doch gar nicht, dass das äusserst schwer lösliche Chlorsilber herausfällt aus einer konzentrierten Chlorsilberlösung. Ebenso ist der Umstand, dass PbO_2 -Ionen ungeheuer wenig vorhanden sind, meines Erachtens auch nicht der geringste Gegenbeweis gegen die Liebenowsche Theorie, wenn nur genügend PbO_2 -Ionen hinreichend geschwind nachgeliefert werden, und, wie Liebenow auseinandergesetzt hat, ist das der Fall. Es steht nichts im Wege, dass die Elektrolyse glatt vor sich geht. Ich möchte nochmals auf das Beispiel zurückkommen, auf das ich ebenfalls schon in Stuttgart hinwies. Denken wir doch an die Elektrolyse einer Auflösung von Chlorsilber-Cyankalium. Im Laboratorium von Professor Ostwald ist eine Arbeit gemacht worden, aus der hervorgeht, dass die Konzentration der Silberionen ganz ausserordentlich klein ist, nicht ein Millionstel Milligramm in 10000 Liter, und doch fallen die Silberionen, die praktisch gar nicht vorhanden sind, vollständig glatt aus einer solchen Lösung

heraus, und wir haben auch diese Sache mit Bezug auf diese Frage untersucht und haben gerade vor einigen Monaten konstatieren können, dass auch die Abscheidung der Silberionen reversibel ist, trotzdem so ausserordentlich wenig Silberionen vorhanden sind. Also möchte ich doch unseren Standpunkt wiederholen, dass, so hochinteressant wir die chemischen Thatsachen anerkennen müssen, ich aus diesen noch so interessanten Beobachtungen einen Schluss auf die Theorie des Akkumulators allerdings nicht für zulässig halte.

Herr Professor Dr. Elbs-Giessen: Ich kann es chemisch gar nicht verstehen, warum überhaupt PbO_2 -Ionen in saurer Lösung vorhanden sein sollen. Ich glaube, dass es nie gelingt nachzuweisen, dass solche Ionen da sind. Auch von anderem Standpunkte ist es eigentlich nicht recht verständlich. Sie können den Akkumulator betreiben auch mit konzentrierter Schwefelsäure. Nun ist ein ganz kontinuierlicher Uebergang von dem Punkte ab, wo man gar kein Bleidisulfat in der Lösung nachweisen kann, weil ich eben eine ganz verdünnte Schwefelsäure habe, bis zu dem Punkt, wo die Schwefelsäure die Konzentration hat, dass reichlich Bleidisulfat darin vorhanden sein kann. Wenn man also weiss: bei einer Schwefelsäure von einer gewissen Konzentration, sagen wir also einmal 1,6 spez. Gew., bildet sich reichlich Bleidisulfat, und der Akkumulator kann doch betrieben werden, dann ist auch nachgewiesen, dass diese Verbindung sich bildet beim Betrieb des Sammlers. Warum will man eine Annahme machen, zu der man nicht gezwungen ist?

Herr Professor Le Blanc-Frankfurt a. M.: Ich möchte doch die Gelegenheit nicht vorbegehen lassen, ohne meinen Standpunkt in dieser Frage, an der ich doch auch etwas interessiert bin, auseinanderzusetzen. Ich habe zum ersten Mal auf Grundlage der Ionen-Theorie eine Veranschaulichung der Vorgänge im Akkumulator gegeben. Kurze Zeit darauf veröffentlichte Herr Liebenow seine Theorie und stellte die Annahme vierwertiger Blei-Ionen als etwas willkürlich hin. Ich glaube, wir müssen heute nach den speziellen Darlegungen der Herren Elbs und Foerster es im Gegenteil für etwas will-

kürlich halten, die Existenz vierwertiger Blei-Ionen gänzlich zu verneinen.

Nach der Theorie des Herrn Liebenow werden, wie es ja auch eben auseinandergesetzt ist, bei der Ladung des Akkumulators die zweiwertigen PbO_2 -Ionen in gewöhnliches Bleisuperoxyd übergeführt, und bei der Entladung spielt sich der umgekehrte Vorgang ab. Nach meiner Theorie werden bei der Entladung des Akkumulators die vierwertigen Blei-Ionen in zweiwertige umgewandelt, und die vierwertigen Blei-Ionen werden von dem festen Bleisuperoxyd, indem dieses sich auflöst, nachgeliefert, während bei der Ladung die zweiwertigen Blei-Ionen in vierwertige übergehen und Bleisuperoxyd ausfällt, sobald das Produkt der vierwertigen Blei-Ionen und der OH -Ionen in der vierten Potenz den Wert für die gesättigte Lösung des Bleisuperoxyds erreicht hat. Wenn wir uns daran erinnern, dass sich die PbO_2 -Ionen des Herrn Liebenow dissociieren in zweiwertige Blei-Ionen und in OH -Ionen oder O -Ionen, so kommen wir zu der Erkenntnis, dass sich die Aenderung der Kraft des Akkumulators durch Veränderung der Schwefelsäure-Konzentration etc. nach beiden Theorien in gleicher Weise voraussagen lässt, und da auch nach beiden Anschauungen die Vorgänge im Akkumulator reversibel vor sich gehen, so scheint es dem Geschmack des Einzelnen überlassen, ob er die Anschauungen des Herrn Liebenow oder die meinigen annehmen will.

Nun ist meiner Meinung nach bisher immer die Angelegenheit so betrachtet worden, als ob die eine Anschauung die andere ausschliesst. Das scheint mir nun aber keineswegs der Fall zu sein. Es können ja sehr gut PbO_2 -Ionen und vierwertige Blei-Ionen gleichzeitig entstehen. Ob bei einer Bethätigung des Akkumulators mit endlichen Stromstärken sich mehr vierwertige Ionen oder mehr PbO_2 -Ionen bilden, wird einfach davon abhängen, ob die Neubildungsgeschwindigkeit der PbO_2 -Ionen oder der vierwertigen Blei-Ionen grösser ist. Ausser diesen Vorgängen können sich auch noch andere abspielen. Herr Elbs nimmt ebenfalls vierwertige Blei-Ionen an; er lässt sie sich aber mit zweiwertigen SO_4 -Ionen vereinigen zu nicht-dissociiertem Bleidisulfat. Nun, abgesehen von der Irreversibilität dieses Vorganges scheint mir

auch aus folgenden Gründen diese Annahme nicht ganz wahrscheinlich oder wenigstens nicht so einfach, wie die anderen beiden. Das Bleisuperoxyd ist in diesem Falle schwerer löslich. Ich sehe nicht ein, weshalb sich nicht die vierwertigen Blei-Ionen direkt mit OH -Ionen verbinden sollen, weswegen sie sich erst zu leichtlöslichem Bleidisulfat vereinigen und dann umsetzen und Bleisuperoxyd und Schwefelsäure bilden sollen. Es ist ja möglich, dass dieser Vorgang bei grosser Stromstärke vor sich geht; denn da spielen sich eine ganze Reihe von Vorgängen zusammen ab.

Ich möchte meine Meinung dahin zusammenfassen, dass sich bei der Ladung und Entladung des Akkumulators nicht nur ein Vorgang abspielt, sondern dass sich voraussichtlich mehrere Vorgänge nebeneinander abspielen.

Herr Professor Dr. Elbs-Giessen: Ich lege keinen Wert darauf, dass man gerade annimmt, dass Bleidisulfat in reichlicher Menge entsteht. Ich lege nur Wert darauf, dass wir vierwertige Blei-Ionen haben. Das ist mir wesentlich, und zwar deswegen, weil es mir nicht verständlich ist, dass Ionen PbO_2 in einer stark sauren Lösung vorhanden sein sollen.

Herr Professor Le Blanc-Frankfurt a. M.: Ja, die Existenz der PbO_2 -Ionen gänzlich zu leugnen, dazu sehe ich nun keinen Grund. Ich kann es mir ganz gut erklären, dass auch PbO_2 -Ionen da sind. (Herr Prof. Dr. Elbs: Das ist Geschmackssache! — Heiterkeit.) Ich möchte noch darauf hinweisen, dass doch verschiedene Metalle mehrwertig auftreten, z. B. das Kupfer, wo gleichzeitig nebeneinander einwertige und zweiwertige Ionen vorhanden sein können.

Herr Dr. Sieg-Köln: M. H.! Für uns Praktiker im Akkumulatorenbau ist es eigentlich ziemlich gleichgültig, ob die Blei-Ionen zweiwertige oder vierwertige Ionen sind. Für uns ist das Wichtigste, ob wirklich der Vorgang so stattfindet, wie er in der oberen Gleichung niedergelegt ist, von der Herr Prof. Elbs sagte: „Bekanntlich ist der Vorgang so“. Ich habe das natürlich geglaubt; es hat ja eine ganze Reihe von ganz illustren Häuptern das behauptet, und ich bin in dieser Meinung erst irre geworden, als ich vor einiger Zeit einen französischen Akkumulator in die

Hände bekam, der nur halb so viel Schwefelsäure enthielt, als er nach der Theorie enthalten sollte, und doch die volle Leistung gab. Nach der Theorie ist ja erforderlich pro Ampèrestunde 3,66 Schwefelsäure von 20%. Dieser Akkumulator enthielt nur 1,8 g, und insofern war mir etwas zweifelhaft, ob die Formel auch richtig ist. Wir haben darauf eine ganze Reihe von Messungen gemacht — ich wurde speziell durch unseren Herrn Sturm unterstützt — und haben einzeln gewogen, zunächst das spezifische Gewicht der Säure, und fanden sehr bald durch die Messung des spezifischen Gewichtes, dass pro Ampèrestunde nicht 3,66 g H_2SO_4 erforderlich sind, sondern Mengen, die zwischen 1,4 und 1,8 g einhergehen. Wir sind dann dazu übergegangen, die Plattensysteme nach jeder einzelnen Ladung und Entladung zu wiegen und haben gefunden, dass bei einigermaßen schnellem Entladen das positive Plattensystem leichter wird und nicht schwerer, dass also da eine sehr geringe oder gar keine Sulfatisierung eintritt. Wir haben dann das negative Plattensystem gewogen und haben gefunden — ich kann natürlich die Zahl nicht auswendig sagen —, dass die Platten ungefähr pro Ampèrestunde eine Zunahme von 1,4 bis 1,8 g hatten, also bis zu dem Theoretischen, und zwar genau nach der Dauer der Entladung. Je langsamer ich entlade, um so mehr nähert sich die Gewichtszunahme des negativen Plattensystems dem theoretischen Wert der $PbSO_4$ -Formel. Wenn ich die Zellen längere Zeit ungeladen stehen lasse, dann allerdings tritt an dem positiven Plattensystem auch die Gewichtszunahme auf, die der $PbSO_4$ -Formel entspricht. Diese dann auftretende Gewichtszunahme der positiven Platten ist aber bekanntlich der Ruin jedes Akkumulators, denn sie bedeutet das Wachsen der Platten, das Werfen derselben und das Zugrundegehen des ganzen Akkumulators. Also, ich glaube, meine Herren!, für uns Akkumulatorfabrikanten ist es zunächst wichtiger, wir haben einmal eine richtige Formel, als dass wir wissen, ob das Blei zweiwertig oder vierwertig ist (Heiterkeit).

Herr Prof. Dr. Elbs-Giessen: Ich kann das Wort für Wort unterschreiben, was eben Herr Dr. Sieg gesagt hat. Es ist nämlich thatsächlich ja gar nicht nötig, es ist nur ein bequemer

Ausdruck, wenn wir das so hinschreiben, dass das Bleisuperoxyd in schwefelsaures Blei übergehen muss, sondern wesentlich ist, dass das Bleioxyd als Depolarisationsmittel wirkt, wenn ich mich so ausdrücken darf, und dabei sich reduziert, und es findet thatsächlich ganz regelmässig die Bildung von Bleioxyd und von basisch-schwefelsaurem Blei verschiedener Art — darüber weiss ich nichts Näheres — statt, und erst allmählich im Laufe der Zeit verwandelt sich Bleioxyd und das basisch-schwefelsaure Blei in gewöhnliches schwefelsaures Blei. Im Laufe der Zeit wird schwefelsaures Blei auch krystallinisch. Dann treibt es die Platten auseinander u. s. w. Also dieses — wie soll ich sagen — Missverständnis ist lediglich nur durch die bequeme Schreibweise veranlasst. Ich wollte eine kurze übersichtliche Formel schreiben und keine Rücksicht darauf nehmen, dass da zwischen dem schwefelsauren Blei, welches aus dem Bleisuperoxyd entsteht, und zwischen dem schwefelsauren Blei, welches aus dem Bleischwamm entsteht, ein Unterschied ist, insofern, als in der Bleischwammplatte eigentlich schon während der normalen Entladung sich gewöhnliches schwefelsaures Blei bildet, bei der Bleisuperoxydplatte aber nicht, sondern erst ganz allmählich. Dies ist aber für die Betrachtung, auf die es mir ankam, gleichgültig, und darum habe ich darauf keine Rücksicht genommen. Was Sie gesagt haben, ist vollkommen richtig. An dem fraglichen Prozesse ändert das aber nichts; der langsame Eintritt der Bildung gewöhnlichen Sulfates an der Bleisuperoxydplatte rührt davon her, dass sie selbst und ihre nächste Umgebung beim Entladen an Schwefelsäure stark verarmt. Das hat ja Liebenow dargelegt und Dolezalek zahlenmässig nachgewiesen. Wir sind also jetzt vollständig orientiert. Es fehlt also an Schwefelsäure beim Entladungsprozess in der nächsten Umgebung der positiven Platte. Da wird Schwefelsäure verbraucht, und es dauert längere Zeit, bis sich neutrales schwefelsaures Blei gebildet hat. Der Ladeprozess ändert sich dadurch nicht; denn sobald wir laden, wandern ja reichlich Schwefelsäure-Ionen ein.

Herr Dr. Loeb-Bonn: Ich habe unmittelbar nach Erscheinen der Liebenowschen Arbeit die Resultate von Untersuchungen mitgeteilt,

welche von ganz anderen Gesichtspunkten, der Elektrolyse organischer Bleisalze, ausgehend, zu denselben Ansichten über die Theorie der Bleiakkumulatoren führten. Von der zuerst angenommenen hydrolytischen Spaltung der Bleisalze zur Erklärung der quantitativen Abscheidung des Superoxydes nahm ich in einer späteren Arbeit Abstand, da ohne dieselben die Existenz der PbO_2 -Ionen keine Schwierigkeit macht und ihre thatsächlich vorhandene Menge für das Zustandekommen der Abscheidung ohne Bedeutung ist, wie bereits von Herrn Prof. Nernst hervorgehoben wurde.

Die Gründe, welche ich vor drei Jahren gegen die Ansicht des Herrn Prof. Elbs anführte, will ich heute nicht wiederholen. Nur das eine möchte ich sowohl Herrn Prof. Elbs, wie Herrn Prof. Le Blanc gegenüber erwähnen, dass es mir nicht klar ist, wie die Vierwertigkeit der Bleiionen in der Lösung zu stande kommt. Um sie herbeizuführen, ist eine direkte Aufnahme zweier positiver Einheiten der Elektrizitätsmenge für das Bleiion erforderlich, die nur die Anode liefern kann. Jedoch werden die Bleiionen von dort abgestossen, so dass nur ein direkter Uebergang der positiven Elektrizität auf das Blei nicht klar geworden ist. Sodann möchte ich noch Herrn Le Blanc fragen, ob die primäre Bildung des $Pb(OH)_4$ mit der Reversibilität der Akkulatoren in Einklang steht, da es durchaus nicht wahrscheinlich ist, dass der Vorgang $Pb(OH)_4 = PbO_2 + 2H_2O$ ohne Wärmetönung verläuft.

Vorsitzender: Es scheint, dass die Debatte noch lange nicht zu Ende ist. Ich habe schon mit Herrn Dr. Goldschmidt besprochen, ob nicht die Möglichkeit vorliegt, dass er seine interessanten Versuche morgen vorführt. Aber das ist unmöglich. Nun möchte ich doch dieselben uns nicht verloren gehen lassen, und so schlage ich vor, dass wir die Debatte, wenn noch Zeit dazu vorhanden ist, morgen weiter führen.

Herr Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich hoffe, die Debatte schliessen zu können. Ich bitte um zwei Minuten Zeit.

Meine Herren! Ich habe soeben eine Verantwortlichkeit übernommen und werde mich bemühen, mich ihrer so schnell als möglich zu entledigen.

Zunächst möchte ich den Herrn Kollegen Elbs retten, allerdings nur zu dem Zwecke, um ihn nachher zu widerlegen (Heiterkeit). Nehmen wir Pb vierwertig an mit vier irgendwelchen Anionen. Das Salz muss natürlich mit vorhandenem Wasser reagieren und Bleisuperoxyd geben und die entsprechende Säure. Ich brauche die Gleichung nicht hinzuschreiben. Nun ist das ein Ding, das man nicht mit Gleichheitszeichen macht, sondern mit dem Zeichen unseres verehrten Herrn Vorsitzenden, den beiden entgegengesetzten Pfeilen (\rightleftharpoons), d. h. mit anderen Worten, es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Bleisuperoxyd, der Säure und dem Tetrasalz her, und wenn nun das Tetrasalz durch irgend einen Umstand vermehrt wird, so scheidet sich nun das Bleisuperoxyd aus. Das ist ein Vorgang, den wir als reversibel kennen und behandeln. Somit habe ich also Herrn Kollegen Elbs, wie ich versprochen habe, gerettet (Heiterkeit).

Dann aber möchte ich auf das, was Herr Kollege Le Blanc uns gesagt hat, zurückkommen. Er hat gesagt: Warum können wir nicht wenigstens annehmen, dass alle diese Prozesse nebeneinander stattfinden? Ich möchte die Sache etwas schärfer formulieren und ein Diktum anwenden, das ich meinen Praktikanten gegenüber immer wieder ausspreche, nämlich: Alles Mögliche ist wirklich; jede mögliche Reaktion findet thatsächlich statt und ist mit jeder anderen möglichen Reaktion durch einen Gleichgewichtskoeffizienten verbunden. Dieser Gleichgewichtskoeffizient bewirkt, dass es vollkommen gleichgültig ist, welcher von den Bestandteilen der Reaktion vermehrt wird, wenn wir nur auf langsame Prozesse eingehen, die ja allein bei der Frage der Reversibilität in Betracht kommen können. Es müssen erstens einmal alle möglichen Dinge, die PbO_2 -Ionen, die vierwertigen Bleiionen u. s. w. u. s. w. alle vorhanden sein, alle durch ihre Gleichgewichtskoeffizienten verknüpft. Vermehren wir einen Bestandteil, so verschiebt sich sofort das ganze System.

Also ich glaube wirklich, dass man sagen kann: Es können nicht nur sämtliche Theorien wahr sein, sondern es müssen sämtliche Theorien wahr sein, und ausserdem noch sämtliche anderen Theorien, die künftig innerhalb der Brutto-Reaktionsgleichung aufgestellt werden mögen (Stürmische Heiterkeit).

Vorsitzender: Sie haben die zwei Minuten sehr gut benützt (Heiterkeit).

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen (zur Geschäftsordnung): Ich möchte nur noch erwähnen,

dass es doch noch solche giebt, die die Sache nicht für erledigt halten, sondern doch noch ganz andere Fragen hierin sehen, als die jetzt besprochenen. Ich wollte das nur zur Geschäftsordnung erklären (Heiterkeit).

(Fortsetzung folgt.)

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages geliefert.

Satzungsänderungen, beschlossen auf der Hauptversammlung in Göttingen.

1. In § 2 wird eingeschaltet: d) Verleihung von Preisen.

2. In § 3 schliesst Satz 2: beim Vorstande erforderlich; dieser Antrag ist von einem Mitgliede der Gesellschaft zu befürworten.

3. § 5. In Absatz 1 soll es heissen:
einem ersten Vorsitzenden,
einem zweiten Vorsitzenden,
einem Schatzmeister,
zwei Schriftführern,
vier bis sieben Beisitzern.

Nach Absatz 2 wird ein neuer Absatz eingeschaltet:

Ehrenvorsitzender. Ausserdem kann die Hauptversammlung einen Ehrenvorsitzenden wählen, der lebenslänglich Mitglied des Vorstandes ist.

Nach dem alten Absatz 3 wird ein neuer Absatz eingeschaltet:

Ehrungsrat: Die Entscheidung über die Verleihung von Preisen, die von der Gesellschaft ausgesetzt werden, erfolgt durch einen Ehrungsrat. Ihm gehören ausser dem ersten Vorsitzenden und dem etwaigen Ehrenvorsitzenden höchstens vier, von der Hauptversammlung auf Lebenszeit erwählte, Mitglieder an. Diese dürfen nicht dem Vorstande angehören, deshalb ruht die Mitgliedschaft im Ehrungsrat, wenn ein Mitglied des Ehrungs-

rates in den Vorstand gewählt wird, bis zum Ausscheiden aus dem Vorstand und dem nächsten Ausscheiden eines Mitgliedes aus dem Ehrungsrat, sofern nicht ohnedies eine Stelle unbesetzt ist.

Ehrungspreis 1900.

Der Vorstand schlägt vor, für nächstes Jahr die Verleihung des Ehrungspreises an eine bestimmte Bedingung zu knüpfen. Er wünscht, dass der Auszuzeichnende den auf 1000 Mk. zu erhöhenden Ehrungspreis zum Besuch der Pariser Weltausstellung verwendet und darüber einen Bericht an den Vorstand erstattet. Da hierfür eine gewisse technische Ausbildung wünschenswert scheint, wird der Ehrungspreis möglichst an einen in der Technik beschäftigten oder beschäftigt gewesenen Herrn zu verleihen sein. Da der Lebenslauf und die Leistungen dieser Herren weniger bekannt sind, soll diesmal eine Bewerbung um den Ehrungspreis gestattet sein. Der Bewerbung ist ein Lebenslauf und die etwa veröffentlichten Arbeiten beizulegen. Die Bewerbungen sind bis zum 31. Dezember 1899 an den ersten Herrn Vorsitzenden einzureichen.

Das freie Vorschlagsrecht des Vorstandes bleibt durch diese Bestimmung unberührt.

Herr Prof. Dr. Braun in Strassburg hat die Wahl in den Ehrungsrat, Herr Wilke die Wiederwahl in den Vorstand angenommen.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 711. Kieseritzky, Dr. Richard, Leipzig, Zeitzer Strasse 33, II.
„ 712. Hofmann, Dr. Karl A., München.
„ 713. Hoppe, Professor, Hamburg, Richterstr. 153.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 27. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 657. Grossmann, Albert, stud. chem., Dresden, Eliasstr. 4; durch Fr. Foerster.
„ 658. Société d'Electrochimie, Vallorbe (Schweiz); durch J. H. van't Hoff.

Ausgetreten.

Nr. 255. West. Nr. 612. Günsburg.

Berichtigung.

In Heft 1, S. 6, Spalte 1, Zeile 21 und 22 ist statt Geheimrat Brauns in Leipzig zu lesen: Professor Dr. Braun in Strassburg i. E.