

Tabelle 4.

	Anodische Spannung Volt	Katho- dische Spannung Volt	Klemmen- spannung Volt	$i w_e$ Volt	i Amp.	w_e Ω	Gesamt- wider- stand Ω	Ueber- gangs- wider- stand Ω	Ano- disches Lösungs- potential Volt	Kathoden- material	Tempe- ratur Grad	Parallel geschaltete Kapazität qcm	Ano- dische Ober- fläche qcm	Ano- dische Strom- dichte Amp/qcm
1	+ 3,193	- 0,681	4,199	0,335 gef. 0,325 ber.	1,15	0,29	0,99	0,70	+ 2,39	Ni, platiniiert	18	4	10,9	0,10
2	+ 3,128	- 0,784	4,421	0,513 gef. 0,509 ber.	1,10	0,46	1,20	0,74	+ 2,31	Pt, platiniiert	20	4	10,0	0,11

1. In neutralen Lösungen (von Chloriden, Sulfaten u. s. w.) entwickelt sich an den Magnesiumanoden Wasserstoff und die Elektrode zerstäubt zu einer schwarzen Substanz, dem sogen. „Beetzschen Suboxyd“, welches aber höchstwahrscheinlich nur zerstäubtes metallisches Magnesium ist.

2. Unter diesen Umständen geht die Magnesiumanode bei einer ziemlich konstanten Wertigkeit (etwa 1,30) unabhängig von der Stromdichte, Temperatur, Konzentration und Zusammensetzung des Elektrolyten in Lösung.

3. Es wurde zu Messungen eine Methode benutzt, welche erlaubt, die Elektrodenspannungen trotz dem nebenher sich ausbildenden Uebergangswiderstände zu bestimmen.

4. Das Potential, bei welchem sich die Magnesiumanode in neutralen Lösungen auflöst, stimmt angenähert mit demjenigen überein, welches das metallische Magnesium im stromlosen Zustand zeigt. Das letzterwähnte Potential ist sehr schwankend und schlecht definiert; es beträgt wahrscheinlich $\epsilon_{Mg} - \epsilon_L = -1,70$ (bezw. $-2,10$) Volt.

5. Die Versuche, das vermutete Suboxyd präparativ darzustellen, blieben resultatlos. Man konnte nur Gemische von metallischem Magnesium und MgO , bezw. Hydroxyd nachweisen.

6. In alkalischen Lösungen muss man wenigstens drei Oberflächenzustände der Magnesiumanoden unterscheiden: den Anfangszustand, den passiven und pseudoaktiven Zustand.

7. Sowohl im aktiven, wie im passiven Zustand entwickeln Magnesiumanoden fast reinen

Sauerstoff. Die scheinbare Wertigkeit, mit der hierbei Magnesium in Lösung geht, ist etwa 9.

8. Die Magnesiumanoden entwickeln in Lösungen, welche KOH neben KCl in bestimmter Konzentration enthalten, gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar ist jeder Vorgang lokalisiert.

9. Infolge des eigentümlichen Verhaltens verlaufen an Magnesiumanoden interessante Oxydationen und Reduktionen:

a) in neutralen Lösungen werden $KMnO_4$, K_2CrO_4 reduziert, J -Ionen zu J_2 oxydiert;

β) in alkalischen Lösungen werden Br - und J -Ionen zu BrO_3^- , bezw. JO_3^- -Ionen oxydiert, das $KMnO_4$ (wahrscheinlich) zu K_2MnO_4 reduziert; die Cl -Ionen bleiben unverändert.

10. Es wurde eine vorläufige Theorie der Passivitätserscheinungen in alkalischen Lösungen aufgestellt, welche auf der Annahme einer nichtleitenden Deckschicht beruht, die durch Risse und Sprünge metallisch leitend wird.

Zum Schluss sei mir gestattet, dem Herrn Professor R. Luther nicht nur für die Anregung zu dieser Arbeit, sondern auch für das lebhafteste Interesse und für die zahlreichen Ratschläge, mit welchen er mich bei meiner Arbeit unterstützte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

(Eingegangen: 20. Juni.)

ZUR DISKUSSION MIT HERRN H. BECHHOLD¹⁾.

Von Eduard Jordis.



Die Ausführungen des Herrn Bechhold zerfallen in zwei Teile, einerseits persönliche Bemerkungen, andererseits sachliche Erörterungen, zum Teil zur Begründung der ersteren. Von den sachlichen Teilen, auf die ich zuerst eingehe, widerspricht gleich die erste Auslassung,

eingeleitet durch die gesperrt gedruckten Worte: „Ich schreibe“ . . . „Jordis zitiert“, den Tatsachen, denn ich zitiere an der angeführten Stelle überhaupt nicht! Was sonach als entstelltes Zitat von Bechholds Worten erscheint, ist in Wirklichkeit meinem Texte entnommen, der vollständig lautet:

„Endlich möchte ich noch auf einen Irrtum hinweisen, der sehr oft gemacht wird, so auch

1) Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, Nr. 22.

von Bechhold, l. c. Anm. 6, während Biltz die Sache richtig darstellt, ich meine die Auffassung einer Pergament- oder dergl. Membran als Molekularfilter“.

Diese Bemerkung steht am Ende meines Artikels, nachdem ich mich mit drei verschiedenen Fragen beschäftigt hatte, als Hinweis auf zwei entgegengesetzte Anschauungen, deren eine ich teile. Ein Zweifel darüber, dass hier kein Zitat vorliegt, ist unmöglich.

In meinen angeführten Sätzen ist, entgegen Bechholds Behauptung, mit keinem Worte angedeutet, dass Bechhold „alle Membrane als Molekularfilter betrachte“. Ich schrieb deutlich: „Pergament- o. dergl. Membran!“ Bechhold dagegen schrieb: „Früher glaubte man in den verschiedenen Membranen eine Art Filter... zu haben...“, also ohne jede Einschränkung und schreibt nun wieder: „Eine Anzahl von Membranen halte ich allerdings in bestimmten Fällen für Filter.“

Während also Bechholds Darstellung meiner Ausführungen formell, wie inhaltlich nicht den Tatsachen entspricht, war ich vollkommen im Recht, ihn als Anhänger der Molekularfiltertheorie zu nennen.

Im folgenden Abschnitt zitiert sich Herr Bechhold selber, doch fehlen leider die Schlussworte, auf die es gerade ankommt, denn die Stelle lautet vollständig¹⁾:

„Unexplärt bleibt damit nur die Eigenschaft der Neutralsalze, Suspensionen teils auszuflocken, teils unbeeinflusst zu lassen und die von uns gemachte Beobachtung, dass Salze dreiwertiger Kationen, wie Aluminiumsulfat, Ferrisulfat, weit stärker wirken als H^+ -Ionen, ganz abgesehen von den von uns gefundenen merkwürdigen Unregelmässigkeiten bei der Ausflockung durch diese Salze (vergl. Tabelle 23a und 23b)“.

Die von mir hervorgehobenen Worte beziehen sich auf Versuche, in denen Mastix-trübungen und Bakterien von Aluminium- und Eisensulfatlösungen absteigender Konzentration zuerst ausgeflockt werden, dann nicht mehr, wohl aber wieder bei noch grösserer Verdünnung. Diese Erscheinung, um die es sich bei den Versuchen von Neisser und Friedemann auch handelt, blieben also für Herrn Bechhold, wie seine Worte sagen, unerklärt.

Denn was er dort weiter schreibt: „Auf diese Fragen“ (nicht Frage, wie Bechhold jetzt zitiert), „dürfte die Nernstsche Betrachtungsweise eines spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen ein Licht werfen“, enthält keine, mir angeblich „unbequeme Erklärung“, sondern nur den Hinweis auf die Möglichkeit, dass einmal auf Grund der Nernstschen Betrachtungs-

weise eine Erklärung gefunden werden könnte. In meiner Schrift konnte ich aber jene Beobachtungen ohne weiteres aus meinen Anschauungen heraus plausibel darstellen (siehe unten!).

Der folgende Abschnitt der Bechholdschen Erklärung ist, bis auf zwei Sätze, wörtlich aus der Chemischen Zeitschrift, Heft 10, übernommen, entspricht aber ebenfalls nicht den Tatsachen, denn man liest dort: „Was dies jedoch in einem gegebenen Fall für ‚Fremdkörper‘ — (d. h. Solbildner! J.) — sein müssen und warum dieselben nötig sind, hat Jordis meines Wissens nie angegeben.“ In der Tat habe ich aber diesen Fragen in meiner Abhandlung¹⁾ ungefähr 40 Seiten gewidmet! Ich habe dort S. 59 bis 62 Beweise für die Notwendigkeit der Solbildner gesammelt; S. 63 bis 66 ist die Bildung von Hydrosolen an Beispielen erörtert und S. 66 besonders betont, dass saure und alkalische Sole zu unterscheiden sind; S. 69 und 70, bes. Anm. 1 und 2, ist der Unterschied von Sol und Gel betont; S. 71 „erkläre“ ich die Reaktion des Solbildners; S. 72 bis 80 bespreche ich ausführlich die mannigfachen Möglichkeiten, wie die Ausflockung erfolgen kann; S. 80 bis 83 „erkläre“ ich die schon erwähnten Versuche, die für Bechhold noch unerklärt waren; S. 79 und 80 erscheint es als „notwendige Folgerung“ meiner Anschauungen, dass sich gleichartige Sole nicht, ungleichartige wohl fällen, wobei ich auf Gleichgewichtszustände aufmerksam mache; S. 103 gebe ich das allgemeine Rezept für die Herstellung von Hydrosolen und S. 103 bis 105 bespreche ich eingehend die Einwirkung der Solbildner auf die elektrische Ladung des Kolloids auf seine Oberflächenspannung u. s. w. Meine ganze umfangreiche Arbeit ist auf die klar erkannte und betonte Rolle der Solbildner gegründet, aus der heraus ich das Verhalten der Kolloide umfassend einheitlich darzustellen suche. Diese Tatsachen, welche ja jeder Leser an der Hand meiner Schrift kontrollieren kann, machen die Ausführungen des Herrn Bechhold gegenstandslos. Ein Separatabdruck dieser Abhandlung befindet sich seit Monaten im Besitz des Herrn Bechhold.

Die „Erklärung“ der Schutzwirkung bei Kolloiden, welche Herr Bechhold mir zur Verfügung zu stellen so gütig ist, lässt an Einfachheit und Anschaulichkeit allerdings wenig zu wünschen übrig! Ueber den Wert solcher „Erklärungen“ findet Herr Bechhold die beste Aufklärung in den Schriften Ostwalds.

Auch Bechholds weitere Aufforderung: „Wir müssen uns darüber einigen, dass der kolloidale Zustand nicht ein chemischer, sondern

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 390.

¹⁾ Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 36 (1904), 47 bis 107.

ein physikalischer Begriff ist“, wird angesichts der von mir hervorgehobenen Worte wenig Gegenliebe finden! Zustände gehören nicht unter die chemischen oder physikalischen Begriffe, sondern sind Gegenstand der Forschung auf diesen Gebieten. Diese Unklarheit des Ausdruckes ist nun kein lapsus calami, denn 20 Zeilen weiter steht: „...dass ferner die Träger jenes physikalischen (nämlich des kolloidalen) Zustandes die allerverschiedensten chemischen Eigenschaften besitzen“. Was ist der Träger eines Zustandes? Wie kann man von etwas, das „die allerverschiedensten chemischen Eigenschaften besitzt“ und, natürlich

äussert, behaupten, es sei nur physikalisch, nicht chemisch zu betrachten, oder ein physikalischer, kein chemischer Zustand? Die Eigenschaften allein bestimmen doch das Wesen eines Stoffes oder Zustandes. Der letzte Abschnitt enthält noch mehr solcher Unklarheiten.

Auf die persönlichen Bemerkungen des Herrn Bechhold einzugehen, verzichte ich, nachdem ich von einer Erklärung desselben Kenntnis genommen habe, um so lieber, als meine sachlichen Auseinandersetzungen schon vollkommen hinreichen, die Angelegenheit aufzuklären.

Erlangen, 22. Juni 1905.

(Eingegangen: 23. Juni.)

SCHLUSSWORT AN HERRN DR. JORDIS.

Von H. Bechhold.



Wie mir mitgeteilt wurde, haben einige Bemerkungen meiner Erwiderung in Nr. 21, 1905 dieser Zeitschrift bei Herrn Dr. Jordis den Eindruck erweckt, wie wenn ich Herrn Dr. Jordis den Vorwurf absichtlicher Entstellung der Tatsachen hätte machen wollen. Diese Absicht lag mir natürlich fern. — An dem Inhalt meiner damaligen Ausführungen habe ich aber auch heute nichts zu ändern. —

Ich habe nicht die Neigung, die Diskussion weiter fortzusetzen, da diejenigen der Leser, welche sich für unsere Meinungsverschiedenheit interessieren, alles Nötige in der früher zitierten Literatur finden und sich selbst ein Urteil bilden mögen. Aus dem Zusammenhang gerissene Sätze oder Satzteile bieten dazu keine Handhabe, wie ja die vorstehenden Darlegungen von Herrn Dr. Jordis beweisen.

(Eingegangen: 4. Juli.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

DOKTORDISSERTATIONEN

an deutschen Hochschulen im Sommersemester 1903 und Wintersemester 1903/04.

(Aus den Berichten des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen¹⁾.)

Berlin, Universität.

Franz Wrede, Zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mittels der kalorimetrischen Bombe. (E. Fischer.)

Berthold Hoffmann, Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und Darstellung von Phosphorstickstoff. (Stock.)

Georg Fischer, Ueber die Chloride des Schwefels, besonders das sogen. Schwefeldichlorid. (Ruff.)

Wilhelm Plato, Zur Darstellung des Calciums; Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung eutektischer Mischungen anorganischer Salzpaare. (Ruff.)

Hermann Stremme, Zur Kenntnis der wasserhaltigen Aluminiumsilikate. (Ruff.)

Richard Ipsen, Ueber das Titanetrafluorid. (Ruff.)

Emil Geisel, I. Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff; II. Zur Konstitution des Schwefelstickstoffs. (Ruff.)

Georg Winterfeld, Ueber die Bromide des Schwefels; Versuche zur Darstellung von Bleitetrafluorid. (Ruff.)

Wilhelm Wirbelauer, Beiträge zur Chemie des Siliciums. (Blix.)

Emil Wolff, Ueber die Ionenwanderung in Chlorwasserstoffsäure und Baryumchlorid bei 0° C. und 30° C. (Jahn.)

Bruno von Lenski, Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Mischkristallen. (Marckwald.)

Friedrich Hoffmann, Ueber die Löslichkeitsbeeinflussung schwacher Säuren durch Nichteletrolyte und Elektrolyte mit nur fremden Ionen. (Jahn.)

Werner Knopp, Ueber die Löslichkeitsbeeinflussung von Wasserstoff und Stickoxydul in wässrigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe. (Jahn.)

Hugo Schulz, Ueber die Wanderung der Ionen in wässriger Chlornatrium- und Chlorammoniumlösung bei 0° und 30°. (Jahn.)

¹⁾ Wir werden von jetzt ab ständig Listen der Dissertationen elektrochemischen, physikalisch-chemischen und anorganisch-chemischen Inhaltes bringen. Wir bitten alle Herren, unter deren Leitung derartige Dissertationen entstanden sind, die Liste auf Vollständigkeit zu prüfen und uns diejenigen Dissertationen mitzuteilen, die etwa übersehen sind oder aus deren Titel nicht ihre elektrochemische oder physikalisch-chemische Natur zu erkennen war. Insbesondere würden wir Listen von Dissertationen, die im Auslande erscheinen, dankbar entgegennehmen, und wir bitten unsere ausländischen Fachgenossen, uns zu entsprechenden Mitteilungen zu verhelfen. Red.