



ABHANDLUNGEN

DREIUNDVIERZIGSTER BAND.



ABHAN

DRESDNER UNIVERSITÄT

10

INSTITUT FÜR ANTIKVAER

ANTIKVAER

ANTIKVAER

ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.



DREIUNDVIERZIGSTER BAND.

MIT 25 TAFELN UND 62 TEXTFIGUREN.

LEIPZIG

BEI B. G. TEUBNER

1899.

ABHANDLUNGEN

DER MATHEMATISCH-PHYSISCHEN CLASSE

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.



FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT 25 TAFELN UND 62 TEXTFIGUREN.



LEIPZIG

BEI B. G. TEUBNER

1899.



INHALT.

	Seite
O. FISCHER, Der Gang des Menschen. II. Theil: Die Bewegung des Gesamtschwerpunktes und die äusseren Kräfte. Mit 12 Tafeln und 5 Textfiguren	1
W. SCHEIBNER, Ueber die Differentialgleichungen der Mondbewegung . . .	131
W. HIS, Protoplasmastudien am Salmonidenkeim. Mit 3 Tafeln und 21 Textfiguren	157
W. OSTWALD, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Mit 6 Tafeln	219
S. GARTEN, Beiträge zur Physiologie des elektrischen Organes der Zitterrochen. Mit 1 Lichtdruck- und 3 lithographirten Tafeln	251
W. SCHEIBNER, Zur Theorie des Legendre-Jacobi'schen Symbols $\left(\frac{n}{m}\right)$. . .	367
W. OSTWALD, Dampfdrucke ternärer Gemische. Mit 36 Textfiguren . . .	411



INHALT

131	1	O. Fick, Der Gang des Menschen. II. Teil: Die Bewegung des Gaumenknorpels und die nasale Kräfte. Mit 12 Tafeln und 2 Textfiguren.
132	1	W. Brauer, Über die Differentialgleichungen der Schwebewegungen. Mit 2 Tafeln und 1 Textfigur.
133	1	W. Brauer, Protokollmessungen am Balneobad. Mit 2 Tafeln und 1 Textfigur.
134	1	W. Brauer, Experimentelle Forschungen bei der Atmung des Chlors in Säuren. Mit 2 Tafeln.
135	1	E. G. von Helmholtz, Beiträge zur Physiologie des elektrischen Organes der Säuge- thiere. Mit 1 lithograph. und 3 lithographirten Tafeln.
136	1	W. Brauer, Zur Theorie des Jacobini-Jacobinischen Symbols (μ_m^m).
137	1	W. Brauer, Die Hauptkräfte der Gase. Mit 20 Textfiguren.

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN

BEI DER AUFLÖSUNG DES CHROMS IN SÄUREN

VON

W. OSTWALD.

Des XXV. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe
der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N^o IV.

MIT 6 TAFELN.

LEIPZIG

BEI B. G. TEUBNER

1899.

Einzelpreis: 3 Mark.

ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU LEIPZIG.

MATHEMATISCH-PHYSISCHE CLASSE.

- ERSTER BAND. (I. Bd.)*** Mit 3 Tafeln. hoch 4. 1852. brosch. Preis 13 M. 60 S.
- A. F. MÖBIUS, Ueber die Grundformen der Linien der dritten Ordnung. Mit 1 Tafel. 1849. 2 M. 40 S.
- P. A. HANSEN, Auflösung eines beliebigen Systems von linearischen Gleichungen. — Ueber die Entwicklung der Grösse $(1-2\alpha H + \alpha^2)^{-\frac{1}{2}}$ nach den Potenzen von α . 1849. 1 M. 20 S.
- A. SEEBECK, Ueber die Querschwingungen elastischer Stäbe. 1849. 1 M.
- C. F. NAUMANN, Ueber die cyclocentrische Conchospirale u. über das Windungsgesetz v. Planorbis Corneus. 1849. 1 M.
- W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Widerstandsmessungen). 2. Abdruck. 1863. 3 M.
- F. REICH, Neue Versuche mit der Drehwaage. 1852. 2 M.
- M. W. DROBISCH, Zusätze zum Florentiner Problem. Mit 1 Tafel. 1852. 1 M. 60 S.
- W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Diamagnetismus). Mit 1 Tafel. 2. Abdruck. 1867. 2 M.
- ZWEITER BAND. (IV. Bd.)** Mit 19 Tafeln. hoch 4. 1855. brosch. Preis 20 M.
- M. W. DROBISCH, Ueber musikalische Tonbestimmung und Temperatur. Mit 1 Tafel. 1852. 3 M.
- W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. I. Mit 18 Tafeln. 1852. 4 M.
- P. A. HANSEN, Entwicklung des Products einer Potenz des Radius Vectors mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Anomalie in Reihen, die nach den Sinussen oder Cosinussen der Vielfachen der wahren, excentrischen oder mittleren Anomalie fortschreiten. 1853. 3 M.
- Entwicklung der negativen und ungraden Potenzen der Quadratwurzel der Function $r^2 + r'^2 - 2rr'(\cos U \cos U' + \sin U \sin U' \cos J)$. 1854. 3 M.
- O. SCHLÖMILCH, Ueber die Bestimmung der Massen und der Trägheitsmomente symmetrischer Rotationskörper von ungleichförmiger Dichtigkeit. 1854. 80 S.
- Ueber einige allgemeine Reihenentwicklungen u. deren Anwend. auf die ellipt. Functionen. 1854. 1 M. 60 S.
- P. A. HANSEN, Die Theorie des Aequatoreals. 1855. 2 M. 40 S.
- C. F. NAUMANN, Ueber die Rationalität der Tangenten-Verhältnisse tautozonaler Krystallflächen. 1855. 1 M.
- A. F. MÖBIUS, Die Theorie der Kreisverwandtschaft in rein geometrischer Darstellung. 1855. 2 M.
- DRITTER BAND. (V. Bd.)** Mit 15 Tafeln. hoch 4. 1857. brosch. Preis 19 M. 20 S.
- M. W. DROBISCH, Nachträge zur Theorie der musikalischen Tonverhältnisse. 1855. 1 M. 20 S.
- P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Erste Abhandlung. 1856. 5 M.
- R. KOHLRAUSCH und W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechanisches Maass. Zweiter Abdruck. 1889. 1 M. 60 S.
- H. D'ARREST, Resultate aus Beobachtungen der Nebelflecken und Sternhaufen. Erste Reihe. 1856. 2 M. 40 S.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Erste Abhandlung: Ueber die Messung der atmosphärischen Electricität nach absolutem Maasse. Mit 2 Tafeln. 1856. 6 M.
- W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. II. Mit 13 Tafeln. 1857. 4 M.
- VIERTER BAND. (VI. Bd.)** Mit 29 Tafeln. hoch 4. 1859. brosch. Preis 22 M. 50 S.
- P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Zweite Abhandlung. 1857. 4 M.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Zweite Abhandlung: Ueber die thermo-elektrischen Eigenschaften der Boracites. 1857. 2 M. 40 S.
- Elektr. Untersuch. Dritte Abhandl.: Ueber Electricitätserregung zwisch. Metallen u. erhitzt. Salzen. 1858. 1 M. 60 S.
- P. A. HANSEN, Theorie der Sonnenfinsternisse und verwandten Erscheinungen. Mit 2 Tafeln. 1858. 6 M.
- G. T. FECHNER, Ueber ein wichtiges psychophysisches Grundgesetz und dessen Beziehung zur Schätzung der Sterngrössen. 1858. 2 M.
- W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. I. Dikotyledonen mit ursprünglich einzelligem, nur durch Zelltheilung wachsendem Endosperm. Mit 27 Tafeln. 1859. 8 M.
- FÜNFTER BAND. (VII. Bd.)** Mit 30 Tafeln. hoch 4. 1861. brosch. Preis 24 M.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Vierte Abhandlung: Ueber das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung. 1859. 2 M.
- P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Dritte Abhandlung. 1859. 7 M. 20 S.
- G. T. FECHNER, Ueber einige Verhältnisse des binocularen Sehens. 1860. 5 M. 60 S.
- G. METTENIUS, Zwei Abhandlungen: I. Beiträge zur Anatomie der Cycadeen. Mit 5 Tafeln. II. Ueber Seitenknospen bei Farnen. 1860. 3 M.
- W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. II. Monokotyledonen. Mit 25 Tafeln. 1861. 8 M.
- SECHSTER BAND. (IX. Bd.)** Mit 10 Tafeln. hoch 4. 1864. brosch. Preis 19 M. 20 S.
- W. G. HANKEL, Elektr. Untersuch. 5. Abhandl.: Maassbestimmungen d. elektromotor. Kräfte. 1. Th. 1861. 1 M. 60 S.
- Messungen über die Absorption der chemischen Strahlen des Sonnenlichtes. 1862. 1 M. 20 S.
- P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Erste Abhandlung. 1862. 9 M.
- G. METTENIUS, Ueber den Bau von Angiopteris. — Mit 10 Tafeln. 1863. 4 M. 40 S.
- W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere über elektrische Schwingungen. 1864. 3 M.
- SIEBENTER BAND. (XI. Bd.)** Mit 5 Tafeln. hoch 4. 1865. brosch. Preis 17 M.
- P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Zweite Abhandlung. 1864. 9 M.
- G. METTENIUS, Ueber die Hymenophyllaceae. Mit 5 Tafeln. 1864. 3 M. 60 S.
- P. A. HANSEN, Relationen einestheils zwischen Summen und Differenzen und andertheils zwischen Integralen und Differentialen. 1865. 2 M. 80 S.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Sechste Abhandlung: Maassbestimmungen der elektromotorischen Kräfte. Zweiter Theil. 1865. 2 M. 80 S.
- ACHTER BAND. (XIII. Bd.)** Mit 3 Tafeln. hoch 4. 1869. brosch. Preis 24 M.
- P. A. HANSEN, Geodätische Untersuchungen. 1865. 5 M. 60 S.
- Bestimmung des Längenunterschiedes zwischen den Sternwarten zu Gotha und Leipzig, unter seiner Mitwirkung ausgeführt von Dr. Auwers und Prof. Bruhns im April des Jahres 1865. Mit 1 Figurentafel. 1866. 2 M. 80 S.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Siebente Abhandlung: Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften des Bergkrystalles. Mit 2 Tafeln. 1866. 2 M. 40 S.
- P. A. HANSEN, Tafeln der Egeria mit Zugrundelegung der in den Abhandlungen der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig veröffentlichten Störungen dieses Planeten berechnet und mit einleitenden Aufsätzen versehen. 1867. 6 M. 80 S.
- Von der Methode der kleinsten Quadrate im Allgemeinen und in ihrer Anwendung auf die Geodäsie. 1867. 6 M.
- NEUNTER BAND. (XIV. Bd.)** Mit 6 Tafeln. hoch 4. 1871. brosch. Preis 18 M.
- P. A. HANSEN, Fortgesetzte geodätische Untersuchungen, bestehend in zehn Supplementen zur Abhandlung von der Methode der kleinsten Quadrate im Allgemeinen und in ihrer Anwendung auf die Geodäsie. 1868. 5 M. 40 S.
- Entwicklung eines neuen veränderten Verfahrens zur Ausgleichung eines Dreiecksnetzes mit besonderer Betrachtung des Falles, in welchem gewisse Winkel vorausbestimmte Werthe bekommen sollen. 1869. 3 M.
- Supplement zu der geodätische Untersuchungen benannten Abhandlung, die Reduction der Winkel eines sphäroidischen Dreiecks betreffend. 1869. 2 M.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Achte Abhandlung: Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften des Topases. Mit 4 Tafeln. 1870. 2 M. 40 S.
- P. A. HANSEN, Bestimmung der Sonnenparallaxe durch Venusvorübergänge vor der Sonnenscheibe mit besonderer Berücksichtigung des im Jahre 1874 eintreffenden Vorüberganges. Mit zwei Planigloben. 1870. 3 M.
- G. T. FECHNER, Zur experimentalen Aesthetik. Erster Theil. 1871. 2 M.

*) Die eingeklammerten römischen Ziffern geben die Zahl des Bandes in der Reihenfolge der Abhandlungen beider Classen an.

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN

BEI DER AUFLÖSUNG DES CHROMS IN SÄUREN

VON

W. OSTWALD.

Des XXV. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe
der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N^o IV.

MIT 6 TAFELN.

LEIPZIG
BEI B. G. TEUBNER
1899.

ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU LEIPZIG.

MATHEMATISCH-PHYSISCHE CLASSE.

ERSTER BAND (I. Bd.) Mit 2 Tafeln. hoch 4. 1857. brosch. Preis 19 M. 20 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 1. S. 1-10. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 2. S. 11-20. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 3. S. 21-30. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 4. S. 31-40. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 5. S. 41-50. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 6. S. 51-60. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 7. S. 61-70. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 8. S. 71-80. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 9. S. 81-90. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 10. S. 91-100. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 11. S. 101-110. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 12. S. 111-120. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 13. S. 121-130. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 14. S. 131-140. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 15. S. 141-150. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 16. S. 151-160. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 17. S. 161-170. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 18. S. 171-180. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 19. S. 181-190. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 20. S. 191-200. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 21. S. 201-210. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 22. S. 211-220. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 23. S. 221-230. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 24. S. 231-240. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 25. S. 241-250. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 26. S. 251-260. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 27. S. 261-270. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 28. S. 271-280. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 29. S. 281-290. 1. 10 S.

A. F. MOHR, Ueber die Eigenschaften der Kräfte, die durch die Reibung entstehen. Leipzig, 1857. 1. Bd. 1. Hft. 1. Abth. 30. S. 291-300. 1. 10 S.

Vorgetragen für die Abhandlungen am 3. Juli 1899.

Das Manuscript eingeliefert am 7. August 1899.

Der Abdruck vollendet am 9. December 1899.

1. An dem metallischen Chrom, welches gegenwärtig nach dem ausgezeichneten Verfahren von H. Goldschmidt¹⁾ in großen Mengen und von vorzüglicher Reinheit dargestellt wird, hat vor einem Jahre W. Hirtz²⁾ sehr merkwürdige elektrochemische Verhältnisse beobachtet. Er fand, dass das Metall auf zwei, bzw. drei ganz verschiedene Weisen sich als Glied einer Volta'schen Kette verhält.

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN

Metall, das in der Spannungreihe zwischen Zink und Cadmium steht, sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Säuren bei anderen Umständen verhält, es sich ungefähr wie Quecksilber bei der Spannungreihe, wird von Säuren nicht angegriffen und dient als Anode eines Spannungs-Chromsäure an Stelle des Chromosalzes. Außerdem kann es noch in Zuständen auftreten, in denen es eine Chromverbindung liefert.

BEI DER AUFLÖSUNG DES CHROMS IN SÄUREN;

ERSTE MITTHEILUNG

VON

W. OSTWALD.

Der gewöhnliche Zustand des Metalls ist nach Hirtz der passive, d. h. durch verdünnte Säuren nicht angreifbare. Er stellt sich freiwillig her, wenn das Metall an der Luft liegt, auch wenn es sich vorher im aktiven, d. h. in verdünnten Säuren löslichen Zustände befunden hatte. Der aktive Zustand entsteht, wenn man das passive Metall mit Säuren oder auch Lösungen neutraler Salze erwärmt; bei einer gewissen Temperatur, die von der Natur und Concentration des gelösten Stoffes abhängt, beginnt plötzlich die Wasserstoffentwicklung, und der so entstandene aktive Zustand hält einige Zeit, im günstigsten Falle einige Tage an.

Im Besitze einer Probe metallischen Chroms, die ich von Hrn. Dr. Goldschmidt bald nach der Erfindung seines Verfahrens erhalten hatte, habe ich mich leicht mit den von Hirtz entdeckten Thatsachen aus eigener Anschauung bekannt machen können. In der Hoffnung, eine Erklärung für sie zu finden, studirte ich das Verhalten des Metalls bei der Auflösung im aktiven Zustande

¹⁾ France. Annalen.

²⁾ Zentr. f. phys. Chemie. 73, 709. 1895.

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN

BEI DER AUFLÖSUNG DES CHROMS IN SÄUREN

Erste Mittheilung

von

W. Ostwald

1894

W. OSTWALD

1
3
35
7

1. An dem metallischen Chrom, welches gegenwärtig nach dem ausgezeichneten Verfahren von H. GOLDSCHMIDT¹⁾ in grossen Mengen und von vorzüglicher Reinheit dargestellt wird, hat vor einem Jahre W. HITTORF²⁾ sehr merkwürdige elektrochemische Verhältnisse beobachtet. Er fand, dass das Metall auf zwei, bzw. drei ganz verschiedene Weisen sich als Glied einer VOLTA'schen Kette verhält. In gewissen Fällen erscheint es als ein leicht oxydirbares Metall, das in der Spannungsreihe zwischen Zink und Cadmium steht, sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Säuren auflöst und dabei ein Salz des zweiwerthigen Chroms bildet. Unter anderen Umständen verhält es sich ungefähr wie Quecksilber in der Spannungsreihe, wird von Säuren nicht angegriffen und giebt als Anode eines Stromkreises von genügender Spannung Chromsäure an Stelle des Chromosalzes. Ausserdem kann es noch in Zuständen auftreten, in denen es eine Chromverbindung liefert.

Der gewöhnliche Zustand des Metalls ist nach HITTORF der passive, d. h. durch verdünnte Säuren nicht angreifbare. Er stellt sich freiwillig her, wenn das Metall an der Luft liegt, auch wenn es sich vorher im aktiven, d. h. in verdünnten Säuren löslichen Zustande befunden hatte. Der aktive Zustand entsteht, wenn man das passive Metall mit Säuren oder auch Lösungen neutraler Salze erwärmt; bei einer gewissen Temperatur, die von der Natur und Concentration des gelösten Stoffes abhängt, beginnt plötzlich die Wasserstoffentwicklung, und der so entstandene aktive Zustand hält einige Zeit, im günstigsten Falle einige Tage an.

Im Besitze einer Probe metallischen Chroms, die ich von Hrn. Dr. GOLDSCHMIDT bald nach der Erfindung seines Verfahrens erhalten hatte, habe ich mich leicht mit den von HITTORF entdeckten Thatsachen aus eigener Anschauung bekannt machen können. In der Hoffnung, eine Erklärung für sie zu finden, studirte ich das Verhalten des Metalls bei der Auflösung im aktiven Zustande

1) LIEBIGS Annalen.

2) Ztschr. f. phys. Chemie 25, 729. 1898.

genauer, indem ich der Geschwindigkeit der Gasentwicklung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Säure und der Gegenwart vorhandenen Chromosalzes meine Aufmerksamkeit zuwendete; ich glaubte in einem katalytischen Einflusse des vorhandenen Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Schlüssel für die erwähnten Erscheinungen finden zu können. Wiewohl meine ersten Versuche diese Meinung zu unterstützen schienen, traten mir alsbald andere Thatsachen entgegen, die der Arbeit eine wesentlich veränderte Richtung gaben.

Zu dem erwähnten Zwecke der Geschwindigkeitsbeobachtungen hatte ich ein Stückchen des Metalls nebst einer gemessenen Menge

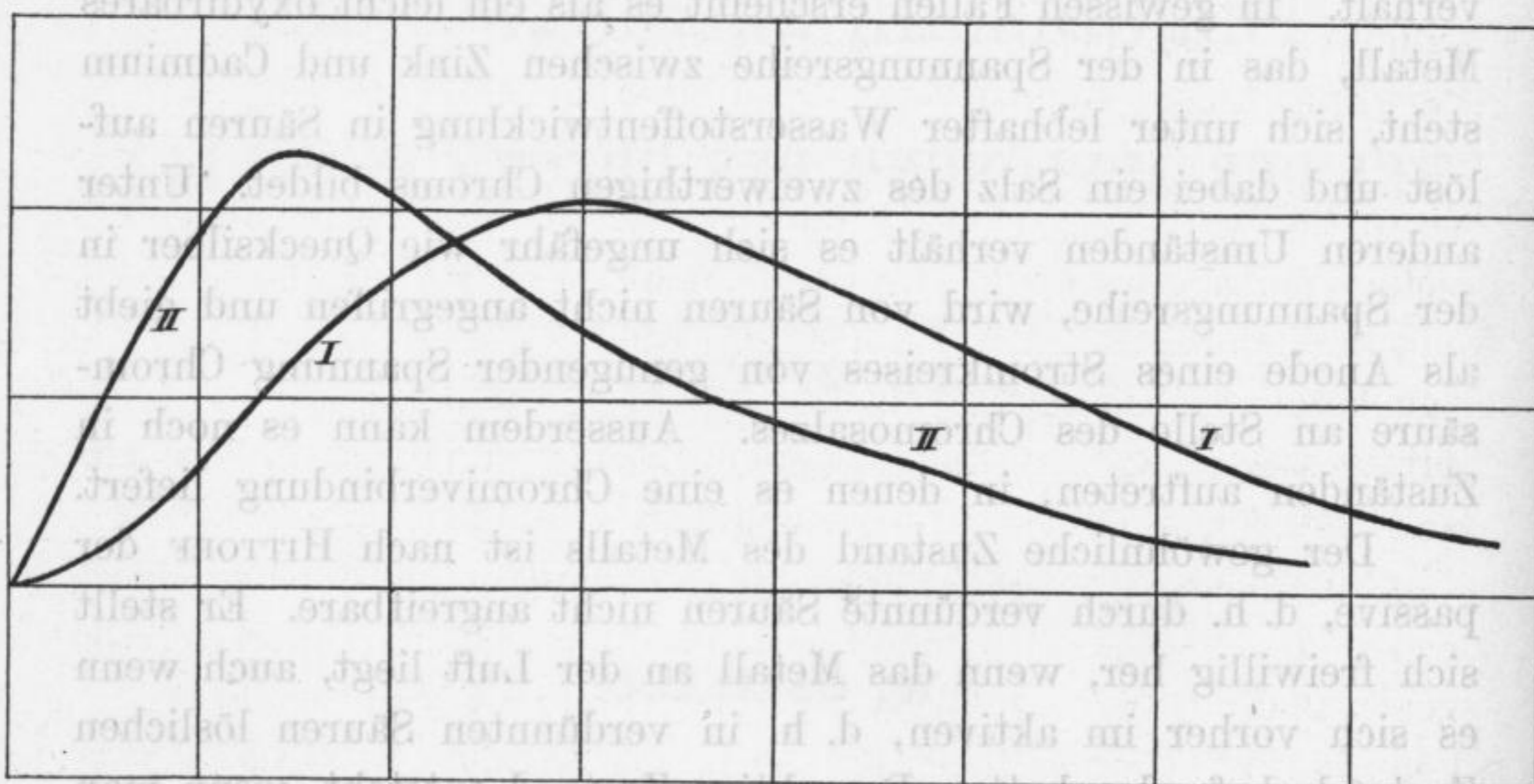


Fig. 1.

Säure in ein Gläschen gebracht, und dies durch Stopfen und Gummischlauch mit einer Gasbürette verbunden, an der ich alle Viertelminuten eine Ablesung machte. Trägt man die Unterschiede im Stande der Bürette für jede Viertelminute als Ordinaten gegen die Zeit als Abscissen ab, so erhält man Curven von der Gestalt Fig. 1. Diese lehren, dass die Gasentwicklung nicht augenblicklich mit ihrer vollen Stärke einsetzt, sondern ihre Geschwindigkeit allmählich steigert, bis ein Maximum erreicht ist. Darüber hinaus nimmt infolge der Erschöpfung der Säure die Geschwindigkeit langsam ab, um bei Null zu enden.

Die erwähnte Hypothese bestätigte sich insoweit, als die erste Periode weit kürzer ausfiel, wenn bereits Chromosalz (von einem

früheren Versuche) sich neben der frischen Säure im Entwicklungsgefäße befand. Die Linie I stellt den Lösungsvorgang eines Stückes Chrom in einem Cubikcentimeter doppelt normaler Salzsäure dar; II denselben Vorgang, als nach erfolgter Sättigung die gleiche Menge frischer Säure zur Lauge gefügt wurde.

2. Bei der weiteren Untersuchung, namentlich mit grösseren Säuremengen wurde ich indessen durch anscheinende Unregelmässigkeiten gestört, welche bald einen ausgeprägt periodischen Charakter aufwiesen. Die Gasentwicklung ging nach erreichtem Maximum auf einen kleinen Werth herunter, dann begann wieder eine neue schnelle Entwicklung, und so konnten bei unverändertem Apparate mehrere Maxima beobachtet werden, deren Abstände auffallend regelmässig erschienen, und deren Anzahl sich durch Vermehrung der Säuremenge beliebig steigern liess.

Da die Bürettenablesungen sich bei der grossen Dauer der Versuche bald als sehr ermüdend und mit den Pflichten eines vielbeschäftigten Institutsdirektors nicht wohl vereinbar erwiesen, so sann ich darauf, die anscheinend ohne Beispiel in der Chemie dastehende Erscheinung der Geschwindigkeitsperioden zu einer selbstthätigen Aufzeichnung ihres Verlaufes zu bringen. Dies gelang auf Grund der nachstehenden Ueberlegung.

Lässt man ein mit veränderlicher Geschwindigkeit sich entwickelndes Gas durch eine lange Capillare ins Freie treten, so wird, da die Geschwindigkeit der Ausströmung durch eine Capillare dem Drucke proportional ist, sich im Entwicklungsgefäße ein Druck herstellen, der in jedem Augenblicke der Entwicklungsgeschwindigkeit proportional ist. Dies gilt allerdings streng nur unter der Voraussetzung, dass im Apparate kein todter Raum vorhanden ist; die unvermeidliche Anwesenheit eines solchen wird dahin wirken, dass die Drucke den Geschwindigkeiten ein wenig nachhinken, doch um so weniger, je geringer der Gesammtraum des Apparates ist, in welchem sich der Druck herstellt. Die Erscheinung wird sich in den Aenderungen des Druckes also ein wenig verwischt und abgerundet darstellen, doch wird ihr wichtigstes Element, die Periode, dadurch nicht gefälscht.

Veränderliche Drucke zu registriren, ist eine Aufgabe, deren Lösung durch die physiologische Praxis längst gefunden ist. So konnte ich mich der hier ausgebildeten Methoden bedienen und fand die nachstehend beschriebene Anordnung einfach und sicher.

Fig. 2 zeigt das Entwicklungsgefäß, das aus den eben erwähnten Gründen immer möglichst gefüllt sein muss. In diesem befindet sich das Metall; damit es nicht in der schwerer gewordenen gesättigten Lösung am Boden liegt, wird es in ein Säckchen aus weitmaschigem Schleiertüll mittelst eines durch den Stopfen eingeklemmten Fadens in der Nähe der Oberfläche

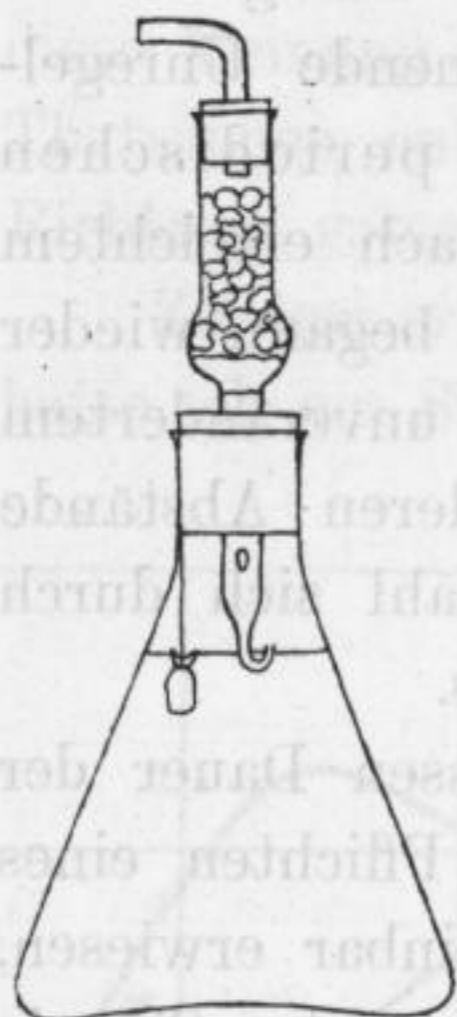


Fig. 2.

gehalten.¹⁾ Der entwickelte Wasserstoff geht durch ein kleines Trockenrohr mit Watte und Natronkalk, um die mitgerissenen Säuretröpfchen zu verlieren und etwas getrocknet zu werden. Auch diese Vorsicht ist wesentlich, da sich sonst Feuchtigkeit in der Capillare absetzt, und durch deren Verengung die Aufzeichnung erheblich fälschen kann. Damit die mitgerissene Säure aus dem Entwicklungsrohr abfließen kann, ohne in den Apparat geführt zu werden, ist dieses innerhalb des Gefäßes mit einem seitlichen Loche versehen, und an seinem unteren Ende ausgezogen und etwas nach oben gekrümmt. Dadurch kann das Gas immer frei zum Seitenloche eintreten und die abgesetzte Flüssigkeit läuft unten wieder ab. Die Aufkrümmung des unteren Endes ist nöthig, damit nicht durch unmittelbar eintretende Gasblasen doch Flüssigkeit in die Leitung gedrückt wird.

Von dem Entwicklungsgefäß tritt das Gas in die aus weiten Capillaren zusammengesetzte Leitung (Fig. 5, S. 226), welche bei *B* ein verschliessbares Seitenrohr (um jederzeit den Druck aufheben zu können) und bei *C* die Ausflusscapillare an einem *T*-Stücke trägt. Wegen der Verstopfungsfahr ist es am besten, die Capillare eher weit und lang, als eng und kurz zu nehmen; die meinen waren 50 cm lang und hatten einen Durchmesser von etwa 0.1 mm.

Der Druckschreiber besteht aus einer mit dünnem Gummi überzogenen Kapsel, die einen ungleicharmigen Hebel trägt. Die Bewegungen der Gummihaut bethätigen den Hebel, und eine Feder an dessen Ende schreibt seinen Stand auf einen langsam mittelst eines Uhrwerkes bewegten Papierstreifen auf. Die einzelnen Theile sind folgendermaassen eingerichtet. Die Kapsel (Fig. 3) wird her-

1) Die Vernachlässigung dieser Vorsicht hat mir einige anfangs schwer erklärliche Unregelmässigkeiten gebracht, die später nicht mehr auftraten.

gestellt, indem man einen Ring aus 2 mm dickem Messingdraht auf ein passend geschnittenes Blech löthet; dabei entsteht zwischen Ring und Blech eine Rille, welche ein luftdichtes Festbinden des Gummihäutchens gestattet. Das Blech trägt auf der anderen Seite ein eingelöthetes Messingrohr, und ferner das Axenlager des aus dünnem Blech gefertigten Schreibhebels. Bei meinen Apparaten war dessen Länge 20 cm, und in 2 cm Entfernung von der Drehaxe befand sich der Druckpunkt für die Gummihaut in Gestalt einer angelötheten Stecknadel, deren Kopf durch Vermittelung eines zwischengelegten Kreisplättchens die Bewegungen der Haut aufnahm. Die Stellung war so geregelt, dass beim Drucke Null der Hebel noch sanft gegen die Haut lastete.

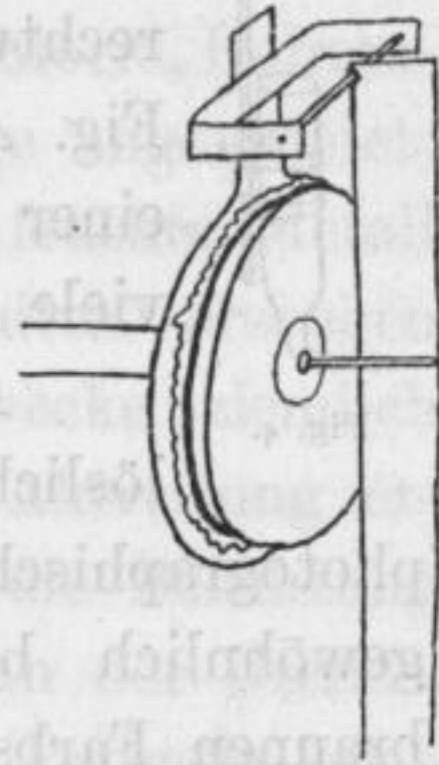


Fig. 3.

Die Empfindlichkeit des Apparates war sehr genügend; sie lässt sich durch Verengung der Capillare beliebig steigern. Ich habe sie so geregelt, dass die grössten vorkommenden Geschwindigkeiten höchstens 2 bis 3 cm Ausschlag gaben.

Da die beobachteten Perioden meist mehrere Minuten (bis Stunden) betragen, so war eine ziemlich geringe Geschwindigkeit für die Bewegung des Papiers erforderlich. Ich erhielt sie, indem ich mit der Stundenaxe einer gewöhnlichen Weckeruhr eine Walze von etwa 4 cm Durchmesser verband, welche den Papierstreifen mit einer Geschwindigkeit von 12.8 cm in der Stunde fortführte. Um eine sichere Fortführung ohne zu grosse Belastung der Uhr zu erzielen, erwies es sich am zweckmässigsten, die aus Messingrohr gefertigte Walze mit Bernsteinlack, dem etwas Terpentin zugesetzt war, zu überziehen. Die ganz wenig klebrige Beschaffenheit der Oberfläche verhinderte vollständig das Gleiten, ohne dass das Papier mehr als nöthig festgehalten wurde. Zum sicheren Anschluss lag eine zweite, mit Ringen von Sammet überzogene Walze in einem Schlitzlager über der ersten, und drückte durch ihr Gewicht das Papier genügend fest an.

Zum Schreiben diente eine Glasfeder nach C. LUDWIG. Eine solche stellt man sich her, indem man ein dünnwandiges Rohr von 0.3 bis 0.4 cm Weite capillar auszieht, die Capillare mit einem scharfen Glasmesser eben abschneidet und rund schmilzt. Soll die Feder fein schreiben, so muss die Capillare sehr dünn sein, und

das für den leichten Gang der Feder wesentliche Rundschmelzen führt leicht zu einem völligen Verschluss. Man muss daher den Handgriff ein wenig üben und eine sehr kleine Flamme anwenden. Federn, die nicht eben abgeschnitten sind, schreiben nicht zuverlässig; man untersucht sie daher vor dem Gebrauche unter einer guten Lupe. Die Capillare wird schliesslich rechtwinklig abgebogen, so dass das Ganze die Gestalt Fig. 4 erhält. Eine gute derartige Feder schreibt mit einer Füllung von zwei bis drei Tropfen Tinte ebenso viele Tage.

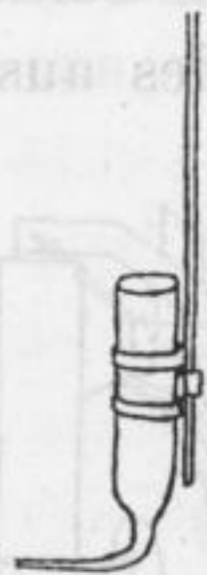


Fig. 4.

Als Tinte dient eine Lösung irgend eines wasserlöslichen Anilinfarbstoffes. Im Interesse einer späteren photographischen Wiedergabe der Curven nimmt man nicht das gewöhnlich benutzte Anilinviolett, sondern einen rothen oder braunen Farbstoff; ich habe Eosin angewendet.

Um die Versuche, von denen sich jeder durch eine Anzahl Stunden ausdehnte, nach Bedarf vervielfältigen zu können, habe ich die Walze lang genug machen lassen, um fünf Papierstreifen

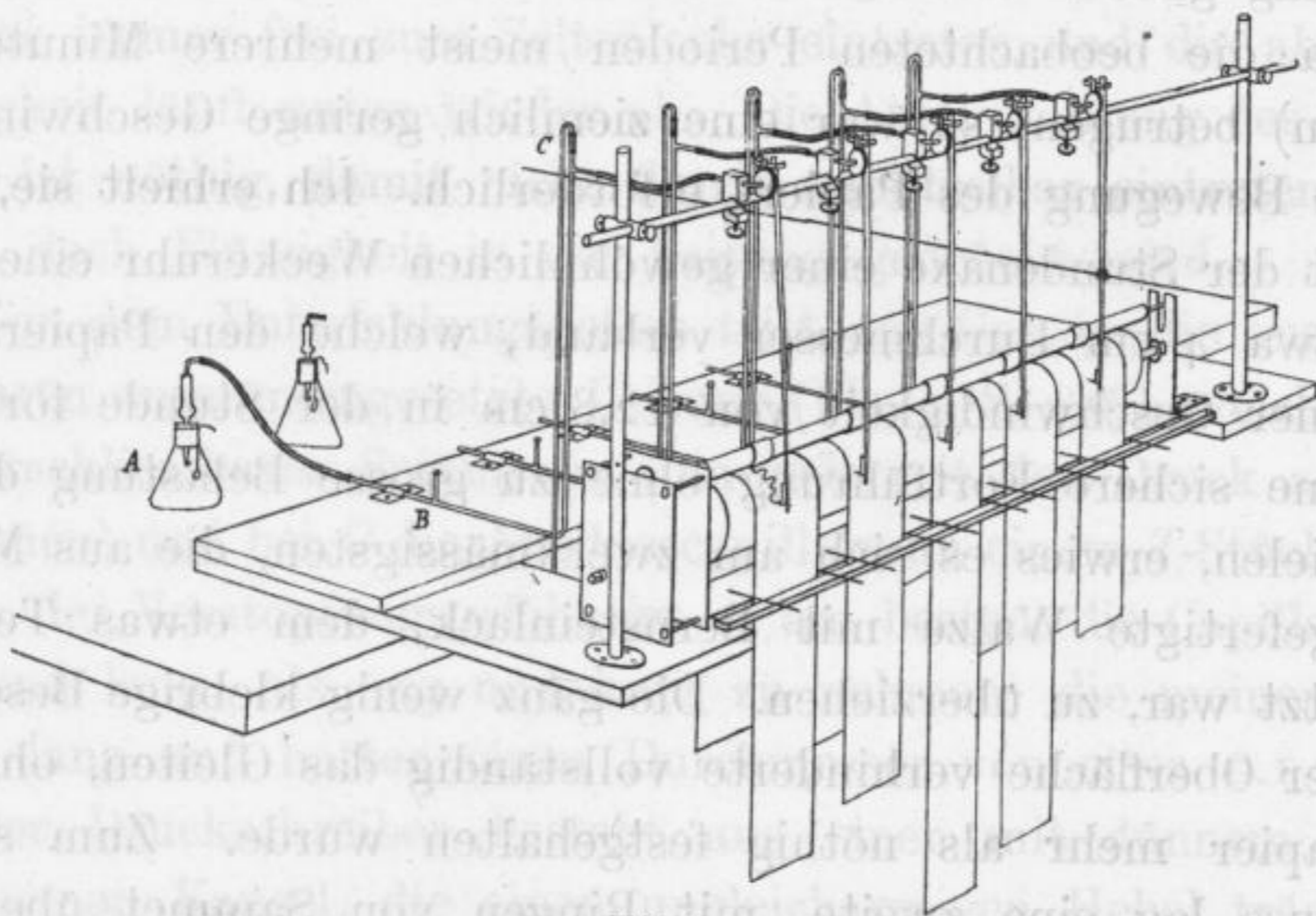


Fig. 5.

neben einander zu fördern, und fünf Druckschreiber angebracht. Das Uhrwerk erwies sich auch dieser Aufgabe gewachsen, und durch die Anwendung der Druckwalze mit Sammetringen liess sich auch ein sicheres Mitnehmen aller fünf Papierbänder (das anfangs Schwierigkeiten machte) erzielen. Fig. 5 giebt eine Vorstellung von dem Apparate.

3. Was nun das allgemeine Verhalten des Chroms bei der Auflösung in verdünnten Säuren anlangt, so sind die grundlegenden Beobachtungen hierüber bereits von HITTORF in seiner oben erwähnten Arbeit mitgeteilt worden. Hinzuzufügen ist noch, dass der passive Zustand dem Metall durch Behandeln mit einem beliebigen Oxydationsmittel ertheilt werden kann. Ich habe Kaliumpermanganat, Jodjodkalium, Ferricyankalium, Eisenchlorid, Kaliumnitrit, Chromsäure mit wesentlich gleichem Erfolge angewendet; auch der Luftsauerstoff scheint insbesondere das feuchte Metall ziemlich schnell inaktiv zu machen. Reductionsmittel erzeugen wieder Aktivität, doch müssen sie zu diesem Zwecke ziemlich kräftig sein. Mit Natriumsulfit konnte ich keine Aktivierung erzielen, ebensowenig mit Eisenvitriol. Sicher wirkt die Berührung mit Zink, Cadmium, Eisen; Zinn und Blei liegen an der Grenze. Hieraus lässt sich das elektrische oder chemische Potential, das für die Aktivierung erforderlich ist, abschätzen. Genauere Messungen über diesen Gegenstand habe ich zur Zeit nicht beabsichtigt.

Beim Liegen unter Salzsäure — unter welcher Bezeichnung fortlaufend eine ungefähr doppelt normale Lösung, 73 g im Liter verstanden werden soll — wird das inaktive Metall wieder aktiv, und beginnt nach kürzerer oder längerer Zeit sich unter lebhafter Gasentwicklung aufzulösen. Die Zeit, bis zu der dies eintritt, hat sich bei mehreren ganz gleich behandelten Stücken als sehr verschieden erwiesen, so dass sie von Zufälligkeiten abhängt. Den wesentlichsten Einfluss haben anscheinend die Spalten und Risse, die in dem stark krystallinischen Metalle immer vorhanden sind. In die feineren von ihnen dringt das Oxydationsmittel nicht vollständig ein, und nach längerem Liegen unter der Säure kriecht schliesslich diese vermöge der Capillarwirkung bis zu solchen nicht inaktiv gewordenen Stellen vor. Da, wie der Versuch alsbald lehrt, ein inaktives Stück Chrom durch Berühren mit einem aktiven unter der Säure gleichfalls aktiv wird, so genügt die kleinste aktive Stelle, um das ganze Stück activ zu machen.

Unter Umständen hat sich indessen eine sehr lange währende Inaktivität beobachten lassen, wenn auch das Metall mit Säure in Berührung stand. Man wird daher die Möglichkeit zugeben dürfen, dass, wenn sekundäre Einflüsse der eben geschilderten Art vermieden werden, das inaktive Metall auch bei Berührung mit Salzsäure seinen Zustand beibehält.

4. Wenn man ein Stück des Metalls in dem oben beschriebenen Apparate in Salzsäure auflöst, so zeigt die vom Druckschreiber aufgezeichnete Linie eine lange Reihe von regelmässigen Oscillationen oder Wellen.

Die regelmässigsten Erscheinungen erhielt ich, wenn das Metall erst durch ein Oxydationsmittel passiv, und dann durch Berühren mit Zink oder Cadmium — ich habe fast immer das letzte Metall benutzt — unter der Säure wieder aktiv gemacht wurde. Fig. 6, Taf. I. stellt die Linie dar, welche ein Stück Chrom, das mehrere Tage unter einem Gemisch von Kaliumbichromat und Salzsäure gelegen hatte (wobei sein Glanz unverändert geblieben war), nach dem Aktiviren mit Cadmium bei der Auflösung in zweifach normaler Salzsäure ergab. Die Linie ist fast in natürlicher Grösse (16:15) ohne jede Aenderung photographisch getreu wiedergegeben; sie ist in Stücke geschnitten, von denen jedes eine Stunde bedeutet, und die Stücke sind unter einander gesetzt. Wie man sieht, hat sich das Metall zuerst etwas unregelmässig zu lösen angefangen; dann haben nach Verlauf einer Viertelstunde die regelmässigen Perioden begonnen, und haben sich während der sieben Stunden, durch welche die Erscheinung verfolgt wurde, ununterbrochen fortgesetzt. Aus der Form der Linien am Ende der siebenten Stunde ersieht man, dass man die Beobachtung noch sehr viel länger hätte ausdehnen können, ohne dass sich Erhebliches geändert hätte.

Für die Deutung der Linie ist zu beachten, dass die Ordinaten, welche den Geschwindigkeiten annähernd proportional sind, nicht durch Gerade dargestellt werden, sondern durch Kreisbogen von 18.75 cm Radius, die senkrecht auf der unteren Geraden, die den Druck und damit die Geschwindigkeit Null darstellt, stehen.¹⁾

Die allgemeine Form der Linie zeigt, dass am Anfange jeder neuen Periode die Beschleunigung sehr plötzlich einsetzt; die nach links liegenden Seiten der Wellen weichen nur wenig von der kreisförmigen Ordinatenlinie ab. Das Absinken von diesem schnell erreichten Maximum erfolgt immer langsamer und ist, namentlich am Anfange der Versuche, durch häufige kleine Unstetigkeiten unterbrochen. Auf letztere soll später eingegangen werden.

1) Der Radius in den Originalen ist 20 cm; um aber die Ablesung der Curven zu erleichtern, sind die Figuren im Verhältniss von 16:15 verkleinert worden, sodass jede Minute durch 2 mm dargestellt wird.

Im Laufe des Versuches wird die Periode immer länger. Die Zunahme ist ziemlich regelmässig, und würde wohl noch regelmässiger sein, wenn nicht die Temperatur, auf deren Constant-erhaltung zunächst noch nicht Bedacht genommen wurde, sich langsam geändert hätte. Die Zunahme der Reactionsdauer ist durch die allmähliche Erschöpfung der Säure bedingt; später wird der Einfluss der Verdünnung der Säure besonders betrachtet werden.

Die Perioden sind nicht immer so regelmässig, wie in dem eben beschriebenen Falle, beiläufig dem ersten, der mit dem oben geschilderten Apparate aufgenommen wurde. Fig. 7, Taf. I. stellt die Linie dar, welche ein anderes Stück geschrieben hatte. Es war ohne jede weitere Vorbereitung in die Säure gebracht worden, und hatte sich nach etwa 20 Minuten zu lösen begonnen. Wie man sieht, ist eine Wiederholung der Erscheinung zwar vorhanden, indem namentlich die Spitze am Anfange jeder Periode, und die annähernd constante starke Entwicklung, auf die eine viel kürzere Pause folgt, sich regelmässig wiederholen. Die Länge der Periode schwankt aber ohne ersichtliche Regelmässigkeit hin und her.

Eine so wenig regelmässige Linie ist indessen eine Seltenheit. Von den mehr als hundert Linien, die ich beobachtet habe, ist die vorliegende eine der unregelmässigsten.

Bemerkt sei noch, dass die kleinen Schwankungen kurz vor jedem Abfall keineswegs zufällige Unregelmässigkeiten des Apparates sind. Sie stellen wirkliche schnelle Aenderungen in der Entwicklung des Gases dar, die in ähnlicher, nur viel regelmässigerer Gestalt häufig genug auftreten.

5. An dem Auftreten der Perioden konnte nun die Beschaffenheit des Metalls, der Lösung, oder beider bestimmend betheilig sein. Um diese Frage zu entscheiden, stellte ich folgende Versuche an.

Es wurden zwei Entwicklungsgefässe mit Salzsäure und je einem Stück Metall beschickt, und durch ein T-Stück mit demselben Druckschreiber verbunden. Dann musste in jedem Gefäss sich eine eigene Periode herstellen, und der Apparat musste die Summe beider Geschwindigkeiten angeben, d. h. eine Linie schreiben, die sich aus der Addition zweier Linien von verschiedener Periode ergibt. In Fig. 8, Taf. II. ist diese Linie dargestellt; gemäss dem Gesetz der langsam zunehmenden Perioden lassen sich die zu jedem der beiden Metallstücke gehörigen Gipfel leicht von einander

unterscheiden, und in der Figur sind sie durch die Bezeichnung a und b erkennbar gemacht.

Nun wurde der gleiche Versuch angestellt, indem zwei Stücke Metall in dasselbe Gefäss gehängt wurden, doch so, dass sie nicht in metallische Berührung kommen konnten. Wurde die Erscheinung durch Vorgänge in der Flüssigkeit bedingt, so war zu erwarten, dass eine Linie mit einfacher Periode, wie Fig. 6, Taf. I. auftreten würde. Waren dagegen die Metallstücke mit ihrer besonderen Beschaffenheit die Ursache der Perioden, so war eine Summenlinie nach Art der Fig. 8, Taf. II. zu erwarten. Fig. 9, Taf. II. stellt die erhaltene Linie dar: sie ist eine Summencurve, und daher liegt die Ursache der Periodicität in dem Metalle und nicht in der Lösung.

Nun wurde endlich ein dritter Versuch derart angestellt, dass zwei verschiedene Stücke Metall so in die Lösung gehängt wurden, dass sie in metallischer Berührung mit einander standen. Gemäss der Thatsache, dass ein passives Stück Chrom durch Berührung mit einem aktiven gleichfalls aktiv wird, durfte man erwarten, dass beide Stücke wie eines wirken, und eine einfache Linie geben würden. Dies wurde denn auch beobachtet, wie Fig. 10, Taf. II. ausweist. Aber ein glücklicher Zufall gestaltete diesen Versuch noch lehrreicher. Während der Auflösung sind die Stücke ausser Berührung gekommen; man sieht daher in der dritten Stunde bei * plötzlich eine Summenlinie auftreten. Dann haben sich die Stücke wieder berührt und drei gemeinsame Perioden geschrieben; schliesslich bei ** sind sie dauernd ausser Berührung gekommen und haben bis zum Abbrechen des Versuches eine Summenlinie geschrieben.

Daraus geht also hervor, dass die metallische Berührung genügt, aber auch nothwendig ist, um zwei verschiedenen Stücken Chrom dieselbe Periode zu ertheilen. Im Anschluss an die oben gemachte Bemerkung über die Aktivierung eines passiven Stückes durch ein aktives ist es von Interesse zu bemerken, dass die gemeinsame Periode bei der Berührung die kleinere von beiden ist. Es hat also das Stück, welches schneller aktiv wurde, das andere jedesmal mitgenommen, und dieses hat seine eigene Periode eingebüsst. Ein Einfluss des langsameren Stückes lässt sich vielleicht darin erkennen, dass die gemeinsamen Perioden ein wenig länger sind, als die des einzelnen geschwinderen Stückes. Doch kann dies auch mit der grösseren Fläche der beiden Stücke, die

aktiv werden musste, zusammenhängen; ohnedies ist der Unterschied nur klein.

6. Die Dauer der Perioden ist nicht nur von der Natur des Metalls und der Säure, bez. ihrer Temperatur und Concentration abhängig, sondern auch noch von anderen Umständen, unter denen die vorgängige Behandlung der Oberfläche eine Rolle zu spielen scheint. Man erhält im allgemeinen unter sonst gleichen Umständen mit Stücken derselben Probe des Metalls verschiedene Perioden, und es ist mir nicht gelungen, bestimmte Werthe willkürlich hervorzurufen.

Wenn man indessen ein Stück Metall mit frischer Säure angesetzt hat, und man überträgt es, nachdem die Reaction eine Stunde oder einige gedauert hat, in eine neue Menge frischer Säure, so stellen sich im wesentlichen dieselben Formen der Schwingung ein, doch mit Unterschieden, welche die vollständige Uebereinstimmung verhindern. Fig. 11, Taf. II. zeigt einen derartigen Versuch, der durch die auffälligen Gestalten der Curve besonders charakteristisch ist. In I ist der Verlauf der ersten Reaction dargestellt; man sieht nach der ersten scheinbaren¹⁾ Erhebung die guirlandenförmigen Gestalten der Reactionscurven auftreten, welche anders verlaufen, als die gewöhnlicheren Gestalten, wie sie z. B. Fig. 6, Taf. I. aufweist. An Stelle des plötzlichen Anstiegs am Beginn jeder neuen Periode erfolgt hier die Beschleunigung der Reaction langsam; dafür treten dann über der Hauptschwingung Nebenschwingungen von ganz kurzer Periode, von der Ordnung einer Minute, ein, welche das Minimum jeder Hauptschwingung überlagern. Ueberaus merkwürdig ist hierbei die Genauigkeit, mit der sich die Formen dieser Nebenschwingungen wiederholen, indem sie sich gleichzeitig langsam umbilden; beide Thatsachen schliessen

1) Am Anfange jedes Versuches ist der Apparat mit Luft gefüllt, welche allmählich durch den entwickelten Wasserstoff verdrängt wird. Da die innere Reibung der Luft viel grösser ist, als die des Wasserstoffs, so stellt sich während ihres Durchganges durch die Capillare ein entsprechend grösserer Druck ein, und die Curven zeigen sämmtlich am Anfange jeder neuen Reihe eine starke Erhebung, welche nicht ein Ausdruck einer besonders grossen Geschwindigkeit ist. Ich habe davon abgesehen, durch vorgängiges Füllen des Apparates mit Wasserstoff diese Erscheinung zu vermeiden, da die absoluten Grössenwerthe der Geschwindigkeiten nie zu Schlüssen benutzt worden sind, sondern nur die Periode ihrer Veränderlichkeit. Doch habe ich nicht unterlassen wollen, zum richtigen Verständniss der Linien auf diesen Punkt hinzuweisen.

die Möglichkeit eines Zufalles oder einer durch irgend einen Fehler des Apparates bewirkten Nebenerscheinung aus.¹⁾ Kehren wir zu der Betrachtung von Fig. 11, Taf. II., I, zurück, so finden wir, dass nach 6 „Guirlanden“ eine neue Form einsetzt, die etwa doppelt so lang ist, und eine viel zusammengesetztere Beschaffenheit hat. Auch diese Form wiederholt sich mit allen Einzelheiten (man beachte die kleine Spitze unmittelbar vor dem Abfall der Periode).

Wird nun das Stück in frische Säure übertragen, so wiederholt es zunächst die Anfangsform mit grosser Annäherung, schreibt dann Guirlanden, und ersetzt diese nach einiger Zeit durch die zusammengesetzte Form mit der Schlussspitze. Während soweit volle Uebereinstimmung herrscht, sogar in kleinen Besonderheiten, die sich leichter an der Figur verfolgen, als beschreiben lassen, so ist doch insofern eine Verschiedenheit vorhanden, als die Guirlanden hier viel zahlreicher sind; statt nach einer Stunde tritt die neue Form erst nach mehr als zwei Stunden ein.

Es folgt hieraus, dass auch die Beschaffenheit der Lösung einen mitbestimmenden Einfluss auf die Art hat, in welcher sich das Chrom auflöst. Ob in diesem Falle die im Laufe des Vorganges eintretenden Verschiedenheiten von der Anhäufung des Chromsalzes in der Säure, oder von dem Verschwinden des vorhandenen aufgelösten Sauerstoffs in der Flüssigkeit, oder irgend einem anderen Umstande herrühren, welcher sich gleichzeitig geändert hat, ist noch nicht festgestellt worden. An späterer Stelle wird dargelegt werden, dass die Periode in der mannigfaltigsten Weise durch verschiedene Stoffe beeinflusst wird.

7. Um die Frage zu beantworten, ob die Verschiedenheiten der Formen, welche die Schwingungen von Fall zu Fall zeigen, von der vorausgegangenen Behandlung der Oberfläche der Metallstückchen abhängen, habe ich eine Anzahl kleinerer Stückchen aus derselben Schmelze mit verschiedenen Oxydationsmitteln passiv gemacht und dann unter Salzsäure bei Zimmertemperatur freiwillig aktiv werden lassen. Es wurden in der That sehr ver-

1) An späterer Stelle wird ein weiterer Beweis für die objective Existenz dieser schnellen Geschwindigkeitsänderungen erbracht werden, indem gleiche Aenderungen in der elektromotorischen Kraft des Chroms auftreten. Auch gelingt es leicht, durch unmittelbare Beobachtung der Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mittelst Blasen zählen sich von der Wirklichkeit dieser kleinen Perioden zu überzeugen.

schiedene Gestalten erhalten, welche in den Figuren 12 bis 16, Taf. II. u. III. wiedergegeben worden sind. Zu diesen ist ausserdem zu bemerken, dass sie der besseren Uebersicht wegen in halb so grossem Maassstabe wie die früheren dargestellt sind; jedes Millimeter der Abscissenaxe bedeutet eine Minute und jedes Stück ist somit zwei Stunden lang.

Von den Linien bezieht sich Fig. 12, Taf. II auf ein Stück, das mit Jodlösung vorbehandelt war; Fig. 13, Taf. II. ist mit Eisenchlorid, Fig. 14, Taf. II. mit Kaliumpermanganat¹⁾, Fig. 15, Taf. II. mit Ferridcyankalium, Fig. 16, Taf. III. mit Kaliumnitrit passiv gemacht worden. Wie man sieht, sind die erhaltenen Formen in der That sehr verschieden, und wenn diese Unterschiede constant mit der Vorbehandlung verknüpft wären, so würde auf ihre Ursache ein erhebliches Licht fallen. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, habe ich drei Stücke desselben Metalls in möglichst gleicher Weise behandelt, indem ich sie eine Stunde neben einander in derselben Eisenchloridlösung liegen liess, und sie nach dem gemeinsamen Abwaschen ohne Aktiviren in Salzsäure übertrug.

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass hierdurch die Stücke kein gleichartiges Verhalten erlangt hatten. Aus den entsprechenden Figuren 17, 18 und 19²⁾, Taf. III. geht zunächst hervor, dass die Zeit des Angehens bei allen dreien wesentlich verschieden war. Fig. 17, Taf. III. brauchte dazu fast zwei Stunden, Fig. 18, Taf. III. eine halbe und Fig. 19, Taf. III. eine ganze Stunde.

Ferner sind auch die Gestalten der drei Linien so verschieden, wie die der mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltenen. Die Vorbehandlung hat somit keinen constanten Einfluss auf die Gestalt der Linien, und diese rührt also von einem Umstande her, der im Metall und nicht auf seiner Oberfläche befindlich ist.

Der gleiche Schluss wird durch die auffällige Genauigkeit bestätigt, mit welcher sich bei der fortdauernden Lösung die Formen wiederholen. Ich habe oft den Versuch bis zum vollständigen Verbrauch des sich lösenden Metalls durchgeführt, und die Perioden haben sich bis zu Ende beobachten lassen.

Auch habe ich vergeblich versucht, die an den mit Kaliumpermanganat vorbehandelten Stücke, Fig. 14, Taf. II., aufgetretenen

1) In Fig. 14 hatte sich die Feder zeitweilig vom Papier entfernt und so die Curve lückenhaft gemacht.

2) Maassstab 1 Min. = 1 mm.

„Guirlanden“ auf gleiche Weise an anderen Stücken hervorzubringen. Sie traten oft genug auf, wenn kein Permanganat angewendet wurde, und blieben bei Stücken fort, die mit Permanganat passiv gemacht worden waren.

8. Als meine Versuche etwa bis zu diesem Punkte gediehen waren, hatte sich der kleine Vorrath an Chrom, den ich besass, soweit vermindert, dass ich mich an Herrn Dr. GOLDSCHMIDT mit der Bitte wandte, mir neues Material zu schicken. Mit der grössten Bereitwilligkeit stellte er mir beliebige Mengen zur Verfügung, und sandte mir zunächst eine Probe seines reinsten Metalls, wie er es jetzt ständig herstellt. Als ich dieses unter ganz denselben Verhältnissen untersuchte, unter denen mir die alte Probe die Schwingungen gegeben hatte, traten nur glatte Curven von der typischen Form auf, wie sie alle anderen Metalle zeigen. Ich hatte schon vorher, um mich zu überzeugen, ob es sich nicht etwa um eine allgemeine, nur bisher übersehene Erscheinung bei der Auflösung der Metalle in Säuren handele, eine Anzahl anderer Metalle, insbesondere Zink, Eisen und Mangan untersucht, aber niemals Schwingungen beobachten können. Vielmehr verlief die Gasentwicklung immer in derselben Weise: nach einer „Inductionszeit“, in welcher einerseits die Oberfläche des Metalls die rauhe Beschaffenheit annimmt, die sie während der Auflösung beibehält, andererseits die Sättigung und Uebersättigung der Lösung mit Wasserstoffgas erfolgt, wird bald ein Höchstwerth der Geschwindigkeit erreicht, der dann in Folge der Abstumpfung der Säure abnimmt, und zwar um so langsamer, je geringer die Auflösungsgeschwindigkeit und je grösser die benutzte Säuremenge ist. Ebenso verhielt sich das reine Chrom.

Es begann nun für mich eine sehr grosse Reihe von Versuchen, womöglich Umstände ausfindig zu machen, unter denen das neue Chrom gleichfalls Schwingungen zeigt, doch waren sie vergeblich. Es konnte kein Verfahren gefunden werden, durch welches Schwingungen an diesem Metall hervorgerufen wurden. Es wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die auffallende Eigenthümlichkeit meines Metalls von irgend einer Beimischung herrührte, welche sich in den älteren Proben befand, und in den neuen nicht mehr vorkam.

Die vergeblichen Versuche, das neue Chrom zum Schwingen zu bringen, sollen kurz angegeben werden, da in diesem unbe-

kannten Gebiete auch negative Ergebnisse einen gewissen Werth besitzen.

Wirkungslos war: Kupferchlorid, Natriumsulfit, dauernde Berührung mit metallischem Platin, Benutzung einer Lösung, in welcher ein schwingendes Stück sich theilweise gelöst hatte, Aenderung der Temperatur zwischen 0° und 50° , Vorbehandeln des Stückes mit Chromsäure, Kaliumpermanganat, Schmelzen mit Zinkchlorid, Glühen und Abschrecken in Wasser und in Säuren, Schmelzen mit Salpeter, Glühen mit Natriumphosphat auf Kohle (um das Metall phosphorhaltig zu machen), Umschmelzen im elektrischen Ofen unter Leuchtgas, um ein kohlehaltiges Metall zu erlangen¹⁾, Benutzung als Anode mit einer Spannung von 10 Volt, Zusatz von Alkohol, Eisenchlorür, Eisenchlorid, colloidalem Platin, Chromsäure, Kaliumnitrit.

Ferner hatte mir Hr. Dr. GOLDSCHMIDT, verschiedene Proben Metall mit Zusatz von Eisen schmelzen lassen; auch diese ergaben keine Schwingungen, so dass es aussah, als wenn meine weiteren Untersuchungen ein vorzeitiges Ende nehmen müssten, da nur wenige Gramme der ursprünglichen Probe übrig geblieben waren.

Zufällig besass Hr. Dr. GOLDSCHMIDT noch einige Stücke von dem Metall, das er in den ersten Zeiten seiner Versuche dargestellt hatte, und opferte auch diese historischen Seltenheiten meinen Untersuchungen. Sie erwiesen sich glücklicherweise als gleichfalls mit der Eigenschaft des Schwingens ausgestattet, so dass ich die Arbeit, wenn auch unter möglichster Schonung des Materials, fortsetzen konnte. Inzwischen sollen die Versuche synthetisch das schwingende Chrom zu gewinnen, weitergeführt werden, und ich habe Hrn. Dr. GOLDSCHMIDT auch hier für die unermüdliche Bereitwilligkeit zu danken, mit der er allen meinen Wünschen in Bezug auf anzustellende Versuche entgegenkam.

9. Die periodischen Erscheinungen treten nicht als Eigenschaft mit Salzsäure allein auf; sie lassen sich auch mit anderen Säuren erhalten. Die Auswahl geeigneter Säuren ist ziemlich beschränkt, da nur die stärksten schnell genug auf das Chrom wirken; dabei können noch spezifische Eigenthümlichkeiten, wie bei der Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure (s. w. u.) das Entstehen der

1) Das Metall war nach dieser Behandlung mit grossen Schuppen von Graphit durchsetzt, und konnte unter Salzsäure überhaupt nicht mehr aktiv gemacht werden.

Schwingungen verhindern. Die meisten Versuche machte ich mit Schwefelsäure.

Diese Säure ist zwar bedeutend weniger dissociirt, als die Salzsäure, doch in molekular-normaler Lösung (also äquivalent der gewöhnlich benutzten Salzsäure) wirkt sie stark genug auf das Chrom ein, um die Beobachtung der Schwingungen bequem zu gestatten. Die Erscheinungen sind womöglich noch regelmässiger, als bei der Salzsäure; Fig. 20¹⁾, Taf. III. zeigt einen Versuch, der über 24 Stunden bis zur völligen Auflösung des Stückes fortgesetzt wurde. Die kleineren Ordinaten der Wellen entsprechen der geringeren Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes bei der Einwirkung der Schwefelsäure; dieser Umstand bewirkt andererseits die grosse Dauer der ganzen Erscheinung. Auch hier kann man die durch die allmähliche Sättigung der Säure bedingte Zunahme der Dauer einer Periode gut beobachten.

10. Die Concentration der Säure hat einen bedeutenden Einfluss in solchem Sinne, dass die Dauer der Perioden zunimmt, wenn die Concentration abnimmt. Fig. 21, Taf. III. zeigt diese Verhältnisse an Salzsäure. Ia ist eine Linie mit der gewöhnlichen, doppelt normalen Säure; unter Ib ist der Versuch an demselben Stücke mit frischer Säure wiederholt, zum Zeichen, dass es sich constant verhält.

Dasselbe Stück, in eine halb so starke Säure gebracht, gab die Linie II, an welcher sich die Verlängerung der Perioden gleichzeitig mit der Abnahme der Höhe, d. h. der Entwicklungsgeschwindigkeit, sehr deutlich erkennen lässt. Als dann die Säure nochmals um die Hälfte schwächer, also $\frac{1}{2}$ -normal genommen wurde, erschien die Linie III, an der die gleichen Veränderungen in verstärktem Maasse auftreten.

Dass es sich hier um constante Erscheinungen handelt, geht aus Fig. 22 und 23, Taf. III. hervor, in denen entsprechende Beobachtungen an anderen Stücken wiedergegeben sind. Die Bezeichnung ist die gleiche, nur sind die Linien für die letzte Verdünnung fortgelassen worden, da in der halbnormalen Salzsäure diese Stücke überhaupt nicht schwangen, sondern sich sehr langsam stetig auflösten.

Das gleiche Ende war auch beim ersten Stück schliesslich eingetreten, nachdem es einige Schwingungen mit sehr langer Periode

1) Maassstab 1 Min. = 1 mm.

geschrieben hatte. Es handelt sich hier um eine allgemeine Erscheinung, die sehr häufig eintritt, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit durch einen Umstand sehr gering geworden ist. In solchem Sinne wirkt ausser der Verdünnung insbesondere noch die Gegenwart negativer Katalysatoren, von denen später die Rede sein wird.

11. Dieses „Ausklingen“ der Schwingungen tritt auch bei einzelnen Stücken des Metalls ohne fremde Zusätze ein. Fig. 24, Taf. III. zeigt einen solchen Fall. Es war Chrom, das mir Dr. GOLDSCHMIDT als aus seinen ersten Schmelzen herrührend geschickt hatte, und von dem die meisten Stücke in gewöhnlicher Weise zum Schwingen zu bringen waren. Dieses gab mit der doppelt normalen Salzsäure anfangs sehr schöne Wellen; bald aber trat die charakteristische Verlängerung der Perioden ein, die bis zum vollständigen Aufhören der Schwingungen führt. Der Versuch wurde noch mehrere Stunden über die aus der Fig. 24, Taf. III. ersichtliche Zeit fortgesetzt, ohne dass neue Schwingungen eintraten. Als das Stück durch längeres Berühren mit Cadmium wieder aktiv gemacht worden war, traten ganz dieselben Erscheinungen wieder ein: zunächst regelmässige Schwingungen, die langsamer wurden und dann ganz aufhörten. Dieses Verhalten zeigte das Stück, bis es aufgelöst war.

12. Der Einfluss der Temperatur liegt in solchem Sinne, dass die Dauer der Perioden mit steigender Temperatur, d. h. steigender Wirksamkeit der Säure abnimmt, während sinkende Temperatur die entgegengesetzte Wirkung hat. In Fig. 25, Taf. III. sind die typischen Erscheinungen mit der gewöhnlichen Salzsäure dargestellt. Die Vorgänge bei Zimmertemperatur (etwa 18°) sind unter I verzeichnet. Dann wurde das Entwicklungsgefäss in Eis gesetzt, worauf sehr schnell die mehr als fünfmal so langsamen Schwingungen von entsprechend geringer Amplitude einsetzten, die mit II bezeichnet sind. Bei III wurde das Gefäss in Wasser von Zimmertemperatur gestellt, worauf wieder die früheren Schwingungen einsetzten. Dann stellte ich das Entwicklungsgefäss in einen auf 30° erwärmten Thermostaten; die Folge ist eine erhebliche Beschleunigung der Schwingungen (IV). Die Wellen bei V sind bei 40° geschrieben worden. Nun wurde der Regulator ausgeschaltet und die Temperatur langsam bis auf 60° gesteigert (VI); schliesslich liess ich den Apparat erkalten (VII).

Wie man sieht, entspricht jeder Temperatur eine ganz be-

stimmte Periode in dem oben angegebenen Sinne. Das Verhältniss zwischen 0° und 60° ist $1:60$ bis $1:80$, entspricht also dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz, nach welchem eine Steigerung von 10° die Geschwindigkeit annähernd verdoppelt.

So regelmässige Vorgänge finden sich nicht immer, da die Neigung zum „Ausklingen“ starke Abweichungen hervorrufen kann.

In Fig. 26, Taf. IV. sind die Erscheinungen dargestellt, welche sich mit Schwefelsäure (ein Mol im Liter) ergeben hatten. Unter I steht die bei Zimmertemperatur erhaltene Curve; nach einigen Schwankungen stellen sich regelmässige Perioden von ziemlich kurzer Dauer ein.

Dann wurde das Entwicklungsgefäss in Eis gesetzt. Bei dieser Temperatur wurde zunächst nur die eben begonnene Periode beendet (II); dann schien das Schwingen ganz aufzuhören, doch nach zwei Stunden traten schwache Perioden von annähernd der Dauer der bei Zimmertemperatur vorhandenen ein. Dann wurde das Gefäss wieder aus dem Eise entfernt und der freiwilligen Erwärmung an der Luft überlassen (III). Man sieht, wie die Amplituden in Folge der steigenden Temperatur zunehmen, bis wieder die gewöhnliche Regelmässigkeit da ist. Dann wurde das Gefäss in einen auf 37.5° erwärmten Thermostaten gebracht (IV). Die Folge ist eine bedeutende Zunahme der Entwicklungsgeschwindigkeit, aber unter gleichzeitigem Aufhören der Periodicität. Anfangs sind noch Schwingungen vorhanden, und ganz geringe Spuren solcher lassen sich noch im weiteren Verlaufe der Auflösung verfolgen; sie sind aber so gering, dass man sie unter anderen Umständen nicht als sicher vorhanden bezeichnen dürfte.

Als nun das Gefäss wieder auf Zimmertemperatur erkaltete, nahm die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend ab, und gleichzeitig verschwanden die letzten Spuren der Schwingungen (V).

Durch diese Behandlung war das Stück Chrom abgeneigt geworden, überhaupt wieder periodisch sich zu lösen. Als die Säure erneut wurde, blieb es inaktiv, und als es durch Berührung mit Cadmium in den aktiven Zustand versetzt worden war, vollführte es vier regelmässige Schwingungen und wurde dann wieder inaktiv. Dieser Zustand war dauernd; der Versuch wurde über 10 Stunden fortgesetzt, ohne dass Perioden eintraten.

Schliesslich wurde das wirksamste Mittel auf das Stück angewendet, welches ich zur Erzeugung von Schwingungen kenne:

es wurde in geschmolzenem Zinkchlorid erhitzt.¹⁾ Der Erfolg war, dass das in die Säure zurückgebrachte Metall sich wieder periodisch löste. Dies dient gleichzeitig als Beweis dafür, dass die Ursache der Abneigung gegen die periodische Lösung in der Oberfläche des Stückes liegen kann.

Auch der Salzsäure gegenüber verhielten sich manche Stücke bei 0° in solcher Weise, dass sie entweder keine, oder bald aufhörende Schwingungen gaben. Ein solches Stück, das bei 0° keine Schwingungen geben wollte, wurde wiederholt abwechselnd auf 0° und 18° gebracht: immer traten bei Zimmertemperatur die Schwingungen ein, um bei 0° zu verschwinden. Auch hier erwies sich das Schmelzen mit Zinkchlorid wirksam; nach dieser Behandlung vollführte es schliesslich in Salzsäure bei 0° nach einigen Präliminarien, die etwa 3 Stunden dauerten, sehr schöne Schwingungen (Fig. 27, Taf. IV., zweite und dritte Reihe). Auf Zimmertemperatur gebracht (II), verkürzte es wie gewöhnlich seine Periode. Als es dann wieder auf 0° abgekühlt wurde (III), ging es zu sehr langsamen Schwingungen von ungewöhnlich niedriger Amplitude über, die während langer Zeit andauerten und keine Neigung zum Verklingen zeigten.

Man sieht aus diesen Beobachtungen, auf welches verhältnissmässig enge Temperaturgebiet das Auftreten regelmässiger Schwingungserscheinungen beschränkt ist. Es ist daher als ein besonderer Zufall anzusehen, dass sie überhaupt zur Beobachtung gelangen konnten, und man kann es als nicht unwahrscheinlich ansehen, dass auch andere Metalle ein ähnliches Verhalten aufweisen würden, wenn man die geeigneten Bedingungen von Temperatur und Beschaffenheit der Säure einzuhalten wüsste.

13. Wir wenden uns nun zu dem weitschichtigen Gebiete der gemischten Lösungsmittel. Benutzt man an Stelle der reinen Säuren Gemische derselben, oder macht man Zusätze anderer Art zu den Säuren, so ergeben sich ausserordentlich mannigfaltige Verhältnisse, die in das Gebiet der katalytischen Erscheinungen gehören. Und zwar sind hier sowohl Beschleuniger wie Verzögerer vorhanden; es giebt Stoffe, welche die Perioden verkürzen, und solche, die sie verlängern. Namentlich die negativen Katalysatoren

1) HITTORF giebt (a. a. O.) dies Mittel zur Erzeugung der andauerndsten Aktivität an.

zeigen dabei eine ausserordentlich grosse Wirkung bei Verdünnungen, die an oder ausserhalb der Grenze der analytischen Nachweise liegen. Diese neuen Thatsachen erhöhen nicht unbedeutend das Interesse, das den hier beschriebenen Erscheinungen schon ohnedies anhaftet.

Bereits die einfache Vermischung der beiden benutzten Säuren, Salz- und Schwefelsäuren, bewirkt unerwartete Erscheinungen. Fig. 28, Taf. IV. zeigt unter I eine Linie, die in Schwefelsäure von gewöhnlicher Concentration (ein Mol im Liter) geschrieben wurde. Von den 50 cc der Säure wurde nun einer entfernt und durch Salzsäure ersetzt (II), die Folge ist eine Erhöhung der Amplitude, was sich wegen der grösseren Dissociation der Säure erwarten liess, und eine Verlängerung der Periode, was weniger leicht vorauszusehen war. Nun wurden 5 cc Salzsäure auf die gleiche Weise zugesetzt (III); die Perioden werden dadurch wieder länger und die Amplituden grösser. Gleichzeitig macht sich aber eine ausgeprägte Neigung geltend, verwickeltere Formen zu schreiben. Ein weiterer Zusatz von 20 cc Salzsäure an Stelle einer gleichen Menge des Gemisches, die entfernt wurde, steigert diese Eigenthümlichkeiten in noch höherem Grade (IV).

Der Versuch wurde nun sich selbst überlassen und zeigte die bekannte langsame Zunahme der Periodendauer. Gleichzeitig stellt sich ein ausgezeichneter Fall des „Ausklings“ ein, indem isolirte ziemlich starke Wellen in grossen Zeiträumen aus der niedrig verlaufenden Linie auftauchen. Zwischen den letzten beiden Wellen, die beobachtet wurden, sind mehr als drei Stunden verlaufen.

In gewissem Sinne ähnlich verlief der umgekehrte Versuch, bei dem von reiner Salzsäure ausgegangen wurde, und zu dieser stufenweise mehr und mehr Schwefelsäure gefügt wurde. Fig. 29, Taf. IV. giebt unter I die von der reinen Säure geschriebene Linie; bei II wurde die Hälfte der Säure durch Schwefelsäure ersetzt, wodurch die Periode nicht etwa länger, sondern auffallender Weise kürzer wurde. Bei III wurde wieder die Hälfte der Flüssigkeit entfernt und durch reine Schwefelsäure ersetzt: nun tritt eine bedeutende Verlängerung der Periode ein. Eine weitere Wiederholung dieses Verfahrens, wodurch nur noch $\frac{1}{8}$ der Flüssigkeit aus Salzsäure bestand, ergab die langen Perioden bei IV, welche wie im vorigen Falle langsam ausklingen.

In anderen Fällen trat indessen durch den Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zur Salzsäure alsbald eine Verlängerung der

Perioden ein; gleichzeitig damit bildete sich eine Neigung zur Gestaltung sehr verwickelter Linienzüge aus. Immer aber wurde nach einer Reihe von Stunden das Entstehen sehr langsamer Schwingungen und die Erscheinung des Ausklingens beobachtet. Von der Mittheilung der entsprechenden Linien soll Abstand genommen werden, da sie noch keine eindeutigen Verhältnisse haben erkennen lassen.

14. Versuche, in denen der zur Lösung dienenden Salzsäure andere Stoffe zugesetzt wurden, ergaben zunächst nur wenige Abweichungen von den beschriebenen Erscheinungen. So hatte ein Zusatz von Kaliumchromat (1 cc normaler Lösung zu 50 cc Salzsäure) ganz die gewöhnliche Wellenlinie Fig. 30, Taf. IV. erscheinen lassen. Da ein grösserer Zusatz von Chromat, bez. Chromsäure die Aktivität ganz aufhebt, so hatte ich einen erheblicheren Einfluss erwartet.

Ferner hatte das von BREDIG¹⁾ durch Zerstäuben von Platinmetall im elektrischen Lichtbogen gewonnene colloidale Platin, welches höchst bemerkenswerthe katalytische Wirkungen besitzt, gleichfalls keinen erheblichen Einfluss erkennen lassen. Fig. 31, Taf. IV. zeigt die Linie, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen (doppelt normale Salzsäure) erhalten wurde, als der Lösung einige cc colloidalen Platinlösung zugesetzt worden waren. Da eine saure Lösung von Chromchlorür durch colloidales Platin katalytisch zur Entwicklung von Wasserstoff unter Bildung von Chromichlorid veranlasst wird, so durfte ein gewisser Einfluss erwartet werden. Der Unterschied gegen die anderen Fälle beschränkt sich indessen darauf, dass die Schwingungen sehr bald einsetzen, und dass die Wellenthäler auffallend horizontal sind, während sie sonst ein merkliches Abfallen bis zum Minimalpunkt zeigen.

Als zu diesem Versuch eine Spur Kaliumbichromat gefügt wurde, nahm die Länge der inaktiven Perioden sehr zu und nach acht Schwingungen blieb das Stück dauernd inaktiv. Ich habe den Versuch noch nicht wiederholt, so dass ich nicht sagen kann, ob dies Verhalten constant ist.

Dieselbe Eigenthümlichkeit des ebenen Wellenthals zeigt Fig. 32, Taf. IV., welche mit der gewöhnlichen Salzsäure erhalten wurde, während sich das Chrom dauernd in metallischer Berührung mit

1) Ztschr. f. phys. Chemie, Bd. 31.

einem 1 cm langen Stückchen blanken Platindrahts befand; unter diesen Umständen entwickelt sich natürlich ein Theil des Wasserstoffs am Platin. Gleichzeitig ist die Periode viel kleiner geworden, eine Erscheinung, die sich bei späteren Versuchen mit Platin wiederholt hat, wenn auch nicht ohne Ausnahme.

Ferner konnte vermuthet werden, dass die Gegenwart von Salzen edlerer Metalle die Gasentwicklung beeinflussen würde, wie dies beim Zink wohlbekannt ist. Fig. 33, Taf. IV. zeigt einen in solcher Richtung mit Kupfer angestellten Versuch. Unter I ist die mit gewöhnlicher Salzsäure erhaltene Linie; sie zeichnet sich durch die sekundären Schwingungen oder Guirlanden aus, die wie in früheren Fällen regelmässig im Wellenthal erscheinen. Bei II wurde ein wenig Kupferchlorid zugesetzt. Wie man sieht, wiederholen sich die Erscheinungen sehr getreu; ein besonderer Einfluss des Zusatzes lässt sich nicht erkennen. Bei III wurde weiter etwa 0.5 g festes Kupferchlorid zugesetzt; es entstand alsbald durch die reducirende Wirkung des Chromosalzes ein Niederschlag von metallischem Kupfer, und die Wellenlinie nahm einen anderen Charakter an, behielt aber ihre Periode bei. Der Unterschied ist nicht sehr bedeutend, und von einem wesentlichen Einflusse eines solchen metallischen Zusatzes kann nicht die Rede sein.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen, als Silberlösung zum Versuch gefügt wurde.

15. Einen grossen Einfluss dagegen hat Jodkalium. Als zu 50 cc der Salzsäure 10 cc normaler Jodkaliumlösung gesetzt worden waren, wurde die Linie Fig. 34, Taf. V. erhalten. Wie man sieht, setzen einige geringe Schwingungen an, um alsbald zu verlöschen. Der Versuch wurde über drei Stunden fortgesetzt, ohne dass das Metall wieder aktiv wurde. Die Lösungsgeschwindigkeit war dabei sehr vermindert, aber doch nicht völlig Null, denn als bei * der Apparat geöffnet wurde, fiel die Linie noch um ein Geringes.

Dann wurde das Metall abgewaschen und in frische Salzsäure gebracht; es schrieb die schnellen Perioden bei II. Dann wurde zu der Säure 0.3 cc derselben Jodkaliumlösung gesetzt; das Ergebniss (Linie III) ist eine deutliche Zunahme der Periodendauer.

Um diesen auffälligen Einfluss des Jodkaliums genauer kennen zu lernen, wurde zunächst ein Stück Chrom, um möglichst kurze Perioden zu haben (S. 241) mit einem Stückchen Platindraht in metallischer Berührung zur Lösung gebracht, es schrieb die Linie

Fig. 35, Taf. V. Dann wurde zu den benutzten 50 cc Salzsäure 1 cc normaler Jodkaliumlösung gesetzt. Es wurde die Linie II geschrieben, deren Periode fast viermal länger ist. Ein weiterer cc der Jodlösung brachte die Linie III mit einer noch längeren Periode hervor, und ein dritter cc die unter IV dargestellte Erscheinung: die Perioden werden immer länger, und schliesslich hören die Schwingungen ganz auf.

Als schliesslich das inaktiv sich verhaltende Metall abgespült und in frische Salzsäure gebracht wurde, schrieb es die Linie V, welche der Welle I gegenüber zwar die gewöhnliche Verlangsamung zeigt, die an länger angegriffenen Metallstücken auftritt; doch ist die Periode immerhin kleiner, als die des nahezu frischen Metalls mit 1 cc Jodkalium in der Säure.

Entsprechende Versuche mit Bromkalium ergaben keine derartigen Erscheinungen. In Fig. 36, Taf. V. ist die Linie I wieder von einem mit Platin verbundenen Stück geschrieben; und die Linie II von demselben Stück nach Zusatz von 1 cc Norm. Bromkalium. Die Periode ist nicht länger, sondern etwas kürzer geworden.

16. Ausserordentlich viel kräftiger, als Jodionen wirken Rhodanionen. Fig. 37, Taf. V. stellt folgende Versuche dar.

Es wurde in der Hoffnung, dadurch einfache Schwingungsformen zu erhalten, der grösste Theil der Oberfläche eines Stückes Chrom mit Schellackfirniss zugedeckt; es schrieb dann in Salzsäure die kurzen Wellen Fig. 37, Taf. V. I. Dann wurde der Schellack durch Kochen mit Alkohol entfernt; das wieder in die Säure gebrachte Stück schrieb dieselben Perioden (II), nur viel grössere Amplituden. Daraus ist zu schliessen, dass im allgemeinen die Schwingungsdauer eines Stückes durch die des geschwindesten Theiles daran bestimmt wird (vgl. S. 230).

Nun wurde (III) 1 cc normaler Lösung von Rhodankalium in die Flüssigkeit gebracht; die Schwingungen hörten sofort auf. Abwaschen und Uebertragen in frische Säure (IV) bewies, dass das Stück an sich noch schwingungsfähig war.

Ein cc 0.01-normaler Lösung von Rhodankalium liess wieder die Schwingungen sofort aufhören (V). Als das Stück wieder abgewaschen und in frische Säure übertragen wurde, schwang es mit etwas verlängerter Periode (VI), hörte aber bald auf. Nach dem Aktivmachen durch Berührung mit Cadmium schwang es wieder, hörte aber gleichfalls nach einiger Zeit freiwillig auf.

Da angenommen werden musste, dass die Spuren von Rhodan, die in die Spalten des Metalls eingedrungen waren und mit Waschen nicht sich entfernen liessen, durch ihr allmähliches Zutagetreten dieses plötzliche Aufhören verursachten, wurde das Stück verworfen, und ein anderes auf den Einfluss noch verdünnterer Rhodanlösungen untersucht.

Ein mit reiner Salzsäure angesetztes Stück gab die im ganzen selten auftretende Erscheinung Fig. 38, Taf. V., dass während einer ziemlich starken Wasserstoffentwicklung unzählige kleine Schwankungen ohne grosse Regelmässigkeit sich geltend machen. Die Periode ist von der Ordnung einer halben bis Viertelminute; dass die Amplituden klein erscheinen, liegt an der Trägheit des Apparates, welcher so schnellen Aenderungen der Entwicklungsgeschwindigkeit nicht zu folgen vermag. Nachdem dieses Verhalten fast 5 Stunden gedauert hatte, wurde bei II 1 cc einer 0.001-normalen Rhodankaliumlösung zugefügt. Trotzdem die schliessliche Verdünnung wegen der 50 cc Säure 0.00002-normal war, liess sich doch alsbald eine merkliche Vergrösserung der Periode erkennen. Noch viel deutlicher wurde diese bei III, wo weitere 2 cc derselben Lösung zugefügt wurden, die Flüssigkeit also 0.00006-normal in Beziehung auf Rhodan wurde. Die Linie sieht aus, als betrachtete man die frühere unter einer Lupe, so gleichartig ist sowohl die Amplitude wie die Periode vergrössert.

Als schliesslich dasselbe Stück Metall abgewaschen und abgerieben in frische Säure übertragen wurde, waren die kleinen Perioden verschwunden, und es wurden die grossen Schwingungen IV geschrieben.

Aehnliche Verhältnisse wurden beobachtet, als andere Stücke mit gewöhnlichen Schwingungsformen unter dem Einflusse einer gleich verdünnten Lösung von Rhodankalium untersucht wurden (Fig. 39, I und II, Taf. V.). Es ergab sich daraus die wichtige Beziehung, dass die Vergrösserung der Periode durch den Verzögerer in erster Annäherung der vorhandenen Periode proportional ist, oder dass eine gegebene Concentration des Katalysators die Schwingungsdauer in einem bestimmten Verhältniss vergrössert, unabhängig von deren absolutem Werthe.

Wegen der Möglichkeit, dass die nicht schwingenden Chromproben (S. 234) nur wegen zu schneller Perioden ihre Bewegungen nicht aufzeichnen, habe ich solches Metall unter dem Einflusse

von Rhodanlösungen untersucht. Doch ist auch hier nichts zu Tage gekommen, was auf das Vorhandensein von Schwingungen hingedeutet hätte.

17. Zwischen Jod und Rhodan in Bezug auf seine verzögernde Wirkung liegt Cyan, wenigstens, was die Gesamtconcentration des Stoffes anlangt. Ueberlegt man, dass die Cyanwasserstoffsäure einen ausserordentlich kleinen Dissociationscoefficienten hat und somit in der stark sauren Lösung die Concentration der Cyanionen unvergleichlich viel kleiner ist, als die der entsprechenden Lösungen mit Jod- und Rhodanionen, welche mit Wasserstoff starke Säuren bilden, so wird man allerdings auf eine andere Möglichkeit geführt. Macht man die (noch nicht bewiesene) Annahme, dass die katalytische Wirkung von den Ionen ausgeht, so dürfte für gleiche wirkliche Ionenconcentration das Cyan die beiden anderen Stoffe weit übertreffen.

Eine normale Lösung von Cyankalium, im Verhältniss 1:50 zu der Salzsäure gesetzt, hebt die Schwingungen vollständig auf. Eine zehntelnormale Lösung in demselben Verhältnisse verdoppelt ungefähr die Periode, wie aus Fig. 40, Taf. V. ersichtlich ist, wo bei II 1 cc der genannten Lösung der Salzsäure zugefügt wurde.

Ferrocyankalium zeigt anfänglich keine Wirkung, was wegen der Bildung des sehr schwerlöslichen Salzes ganz erklärlich ist. Nach einiger Zeit hören indessen die Schwingungen ganz auf. Man darf vermuthen, dass dies eine Folge der langsamen Abspaltung von Cyanwasserstoff aus der sauren Lösung ist.

Ebenso verhält sich Ferridcyankalium, nur bewirkt es das Aufhören schneller, bez. bei grösserer Verdünnung. Bei der grösseren Zersetzlichkeit dieses Salzes gegenüber der Ferroverbindung kann dies Verhalten als eine Bestätigung der eben ausgesprochenen Vermuthung angesehen werden.

Der stärkste Verzögerer von allen, die ich kennen gelernt habe, ist das Formaldehyd. Ein cc der käuflichen, 10- bis 20-prozentigen Lösung auf 50 cc Säure liess die Schwingungen alsbald aufhören; in gleicher Weise wirkten die weiteren Verdünnungen bis 0.0001 der ursprünglichen Flüssigkeit. Es genügte mit anderen Worten etwa ein Milliontel des Stoffes, um die Periodendauer praktisch unendlich zu machen.

Dies wurde mit frisch hergestellten Lösungen beobachtet. Als nach einigen Stunden dieselben Lösungen wieder untersucht wurden, erwiesen sie sich als viel weniger wirksam. Erst die auf 1/100

verdünnte Lösung liess eine ziemlich starke Verzögerung erkennen. Man darf dies wohl der schnellen Oxydation des Aldehyds in der lufthaltigen verdünnten Lösung zuschreiben. Andere Aldehyde habe ich noch nicht untersucht.

Aethyl- und Methylalkohol liessen im Verhältniss 1:50 keinen erheblichen Einfluss erkennen.

Da die erstgenannten Verzögerer den Umstand gemein haben, dass sie mit Chrom complexe Verbindungen zu bilden vermögen, untersuchte ich einen Zusatz von Oxalsäure auf die gleiche Wirkung. Es erwies sich indessen, dass die Oxalsäure keine Aenderung der Periode hervorruft, wenigstens bei den angewandten Verhältnissen von 1:50 und darunter.

18. Ausser den Stoffen, durch deren Gegenwart die Periode verlängert wird, giebt es auch positive Katalysatoren oder Beschleuniger, welche die Periode verkürzen. Unter den bisher untersuchten Stoffen sind mir allerdings noch keine entgegengetreten, welche ihre Wirkung bereits bei so geringer Concentration geltend machen, wie die Verzögerer Rhodan und Formaldehyd, doch lassen sich auch hier schon durch mässige Zusätze sehr deutliche Aenderungen hervorbringen.

Als Beschleuniger wirkt zunächst Salpetersäure oder ein niederes Oxyd des Stickstoffs. Setzt man Salpetersäure oder ein Nitrat zu der Chromchlorür enthaltenden Lösung, in welcher sich das Metall unter Schwingungen auflöst, so färbt sich die Flüssigkeit braungrün, ohne dass eine erhebliche Gasentwicklung eintritt. Die Erscheinung rührt von der Bildung eines stickoxydhaltigen complexen Kations, analog dem längstbekanntesten beim Eisen, her, über welche vor Kurzem eine Notiz von CHESNEAU¹⁾ erschien, der diese Verbindung untersucht und ihre Zusammensetzung auf $3 \text{ Cr Cl}_2 \cdot \text{NO}_2$ festgestellt hat.

Gleichzeitig hiermit tritt eine merkliche Beschleunigung der Perioden ein. Diese ist gut sichtbar, wenn der Zusatz 1 Procent der Säure beträgt, und sehr auffallend bei 10 Procent. Fig. 41, Taf. VI. zeigt die Wirkung eines Zusatzes von 5 cc doppeltnormaler Salpetersäure auf die Periode des in gewöhnlicher Salzsäure sich lösenden Chroms. Nachdem bei II der Zusatz erfolgt war, zeigt sich die Periode anfangs weniger verkürzt; bald aber tritt die

1) Comptes rendus 129, 100. 1899.

sehr erhebliche Abnahme ein. Es ist dies wohl auf die langsame Reduction der Salpetersäure in der Lösung zurückzuführen. Ich habe wegen der in den Lehrbüchern sich findenden Angabe, dass Chrom in Salpetersäure unlöslich sei, ein baldiges Eintreten des inaktiven Zustandes erwartet und deshalb den Versuch längere Zeit fortgesetzt. Doch hat die Auflösung mit der kleinen Periode acht Stunden angehalten und bis zum vollständigen Verbrauch des Stückes gedauert.

Einen anderen Versuch mit Salpetersäure zeigt Fig. 42, Taf. VI. Ein schon zu anderen Zwecken benutztes Stück Chrom schrieb in Salzsäure nach dem Uebertragen in reine Säure die Schwingungen I. Auf Zusatz von 5 cc doppeltnormaler Salpetersäure wurde das Metall inaktiv (II), konnte aber durch Berühren mit Cadmium alsbald (III) wieder aktiv gemacht werden, und schrieb nun drei Stunden lang die kleinen Perioden. Als es dann wieder abgewaschen und in frische Salzsäure gebracht wurde, traten wieder längere Perioden auf, die indessen doch erheblich kürzer waren, als die früheren ohne Salpetersäure.

Eine Lösung von Kaliumnitrit gab ganz ähnliche Erscheinungen, was dafür spricht, dass das Wirksame bei diesen Versuchen die oben erwähnte Stickoxydverbindung ist. Ich habe noch nicht unternommen, diese Frage eindeutig zu entscheiden.

19. Ein guter Beschleuniger ist Chlorsäure. Fig. 43, Taf. VI. zeigt die Wirkung von 2 cc normaler Natriumchloratlösung auf 50 cc doppeltnormaler Salzsäure. Bei III ist das Stück wieder in reine Säure übertragen worden; auch in diesem Falle ist die Periode nach Einwirkung des Beschleunigers kleiner geworden.

Fig. 44, Taf. VI. zeigt einen ähnlichen Versuch, bei welchem die Zunahme der Wirkung des Beschleunigers mit zunehmender Concentration in die Erscheinung tritt. I ist die Linie mit reiner Salzsäure, bei II ist ein cc, bei III sind noch zwei cc normaler Natriumchloratlösung zugefügt worden. Bei IV wurde das Stück wieder in reine Säure übertragen.

Endlich hat sich auch Bromsäure als starker Beschleuniger erwiesen. In Fig. 45, Taf. VI. ist unter I die Linie mit reiner Säure angegeben; bei II ist 1 cc sechstelnormales Kaliumbromat zugegeben worden; bei III sind zwei, und bei IV noch fünf cc derselben Lösung zugefügt worden, so dass die schliessliche Flüssigkeit etwas weniger als ein Procent (in Aequivalenten) der Salz-

säure an Bromsäure enthielt. Wie man sieht, ist die Beschleunigung beträchtlich.

Bei V wurde das Stück in reine Säure übertragen und schrieb wie immer in ähnlichen Fällen kürzere Perioden als am Anfange des Versuches. Die Lösung, welcher das Bromat zugefügt worden war, roch stark nach Brom, so dass unentschieden bleibt, ob das Bromat oder das freie Brom als Beschleuniger gewirkt hat.

Beim Vergleich der Stoffe, die als Beschleuniger wirken, mit den Verzögerern fällt auf, dass die ersten Oxydationsmittel, die letzteren Reductionsmittel sind. Ob es sich hier um eine allgemeine Beziehung handelt, müssen spätere Versuche lehren. Beachtenswerth ist, dass nach vorläufigen Versuchen Wasserstoffhyperoxyd sich als Verzögerer verhält, also in solchem Zusammenhange als ein Reductionsmittel anzusprechen wäre.

20. Für die Beurtheilung des Charakters dieser katalytischen Wirkungen ist es wesentlich, zu wissen, ob sich dieselben superponiren. Es wurden deshalb die Versuche Fig. 46, Taf. VI. angestellt.

Nachdem das Chrom unter reiner Salzsäure regelmässige Wellen ausgebildet hatte, wurde bei I 1 cc 0.002-normales Rhodankalium zugefügt; die verzögernde Wirkung ist sehr deutlich. Dann wurden bei II 2 cc normales Natriumchlorat in die Lösung gebracht; es tritt alsbald eine Beschleunigung ein, welche die Verzögerung durch das Rhodan übertrifft. Dann wurde wieder 1 cc derselben Rhodanlösung zugefügt: die entsprechende Verzögerung tritt wieder ein (III), doch hörte das Chrom bald auf zu schwingen.

Nachdem das Metall wieder in reine Säure gebracht worden war (IV), wurde der Versuch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, indem zuerst der Beschleuniger in Gestalt von 2 cc Natriumchlorat beigegeben wurde (V). Die Beschleunigung wurde durch 1 cc der sehr verdünnten Rhodanlösung nicht erheblich (VI), sehr deutlich dagegen durch ein zweites cc davon (VII) aufgehoben und übertroffen.

Hieraus ergibt sich also, dass sich in der That die Beschleunigungen und Verzögerungen im Wesentlichen superponiren. Ob dies rein additiv geschieht, geht aus diesen Versuchen noch nicht hervor, da sie noch nicht zu quantativen Messungen ausgebildet sind; doch scheinen erhebliche Abweichungen von dieser einfachsten Annahme nicht aufzutreten.

21. Schliesslich verdienen die elektrischen Erscheinungen, die diesen Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeit parallel gehen, einige Erwähnung, wenn auch ihre genauere Untersuchung auf eine spätere Zeit verschoben werden muss. Aus den oben angeführten Mittheilungen HITTORF's geht hervor, dass zwischen dem Metall, das Chromsalz und dem, das Chromsäure giebt, ein Spannungsunterschied von etwa 1 V besteht. Die schnelle und langsame Lösung des Metalls in Säuren ist gleichfalls von Spannungsunterschieden begleitet, doch sind diese viel geringer und betragen nach einigen Messungen, die ich angestellt habe, ziemlich genau 0.1 V. In ganz regelmässiger Weise ist das Metall bei der schnellen Lösung in Säuren um 0.1 V anodischer, als bei der langsamen; die Unterschiede gegen die Normalelektrode von Quecksilber unter Chlorkalium betragen 0.7 und 0.8 V.

Verbindet man mit dem sich lösenden Metall und einer in derselben Flüssigkeit befindlichen platinirten Platinplatte ein Elektrometer oder Galvanometer, so macht es ganz ähnliche Schwankungen, wie der Schreibhebel des Druckmessers. Mittelst eines Apparates, der später eingehender beschrieben werden soll, habe ich die Einstellungen eines Galvanometers mit 360 Ohm Widerstand und starker Dämpfung sich in derselben Weise aufschreiben lassen, wie dies mit den Druckmessungen geschah, und die Fig. 47, Taf. VI. zeigt das Ergebniss.¹⁾ Ich habe noch nicht unternommen, beide Apparate auf demselben Papierstreifen ihre Wellen schreiben zu lassen. Da aber die Unterschiede in der Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in beiden Zuständen des Chroms ohne jede Unsicherheit sich unmittelbar erkennen lassen, so besteht bei mir schon jetzt kein Zweifel an der Uebereinstimmung beider Perioden.

Von der Aeusserung meiner Ansichten über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen möchte ich so lange Abstand nehmen, bis es gelungen ist, durch die willkürliche Herstellung von „schwingendem“ Chrom ihnen eine experimentelle Unterlage zu geben.²⁾

7. August 1899.

1) Bei der Ausführung dieser Versuche hat Hr. E. BRAUER den grössten Theil der Arbeit geleistet, wofür ich ihm auch hier meinen Dank ausspreche.

2) Soeben (7. December) habe ich die Vermuthung von Hrn. Dr. GOLDSCHMIDT bestätigen können, dass ein geringer Schwefelgehalt ($\frac{1}{2}$ Procent) die Schwingungen hervorruft.

ganz Schliesslich zeigten die elektrischen Erscheinungen
 die diese Verschiedenheiten der Bewegungsgeschwindigkeit parallel
 geben einige Bestätigung, wenn auch ihre genaue Untersuchung
 auf eine spätere Zeit verschoben werden muss. Aus dem oben
 angeführten Mittelwärtigen Herrens geht hervor, dass zwischen
 dem Metall, das Chlorwasser und dem Chlorwasser steht, eine
 Spannung unterschied von etwa 1/2 besteht. Die schnelle und
 langsame Lösung des Metalls in Säuren ist gleichfalls von Span-
 nungsunterschieden begleitet, doch sind dieselben geringer, und
 folgen nach einigen Messungen, die ich angestellt habe, ziemliche
 genau dem Verlauf des galvanischen Stroms, das Metall bei der
 schnellen Lösung in Säuren um 0,1 V. anodischer, als bei der
 langsamen die Unterschiede gegen die Normalwerte von 0,2 bis
 höher unter Chlorwasser betragen 0,7 und 0,8 V. Die genaue
 Untersuchung muss sich über die Lösung des Metalls und einer in
 derselben Flüssigkeit befindlichen Platinelektrode, einer
 Elektrode oder Galvanometer, so macht es ganz ähnliche
 Schwankungen, wie der Schreiber des Druckmessers. Mittelst
 eines Apparates, der später eingehender beschrieben werden soll,
 habe ich die Einstellungen eines Galvanometers mit 300 Ohm
 Widerstand und starker Dämpfung sich im wesentlichen überein
 schreiben lassen, wie dies mit dem Druckmessern geschieht, und
 die Kurve (Fig. 1) zeigt das Ergebnis. Ich habe noch nicht
 angenommen, beide Apparate auf demselben Niveau zu
 stellen, sondern zu lassen. Die tabellarische Übersicht in der
 Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in beiden Nüchtern
 des Chromstoffs jede Hinsicht sich unmittelbar erkennen lassen,
 so besteht bei mir schon jetzt kein Zweifel an der Überzeu-
 gung beider Perioden, insbesondere ist keine Regel, dass
 von der Anwesenheit einer Ansicht über die Ursache dieser
 merklichen Erscheinungen möchte ich so lange Abstand nehmen,
 bis es gelungen ist, durch die willkürliche Herstellung von Substan-
 zien, Chrom ihnen eine experimentelle Unterlage zu geben.
 7. August 1890.

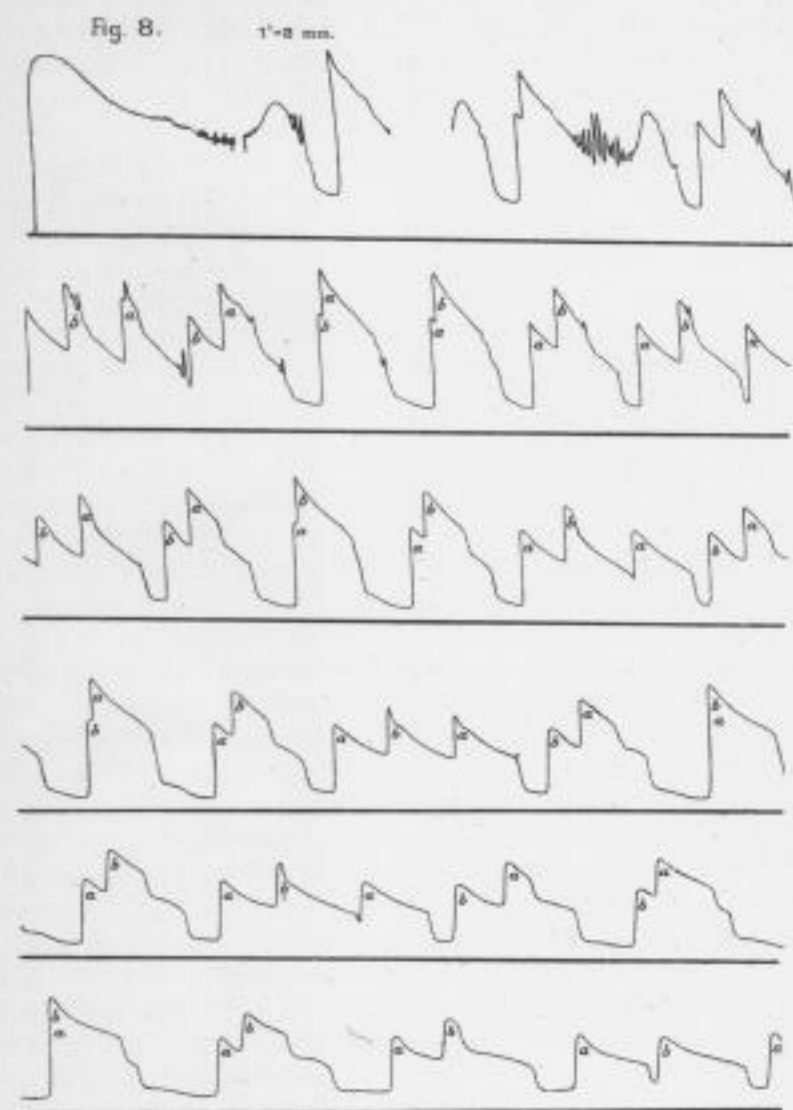
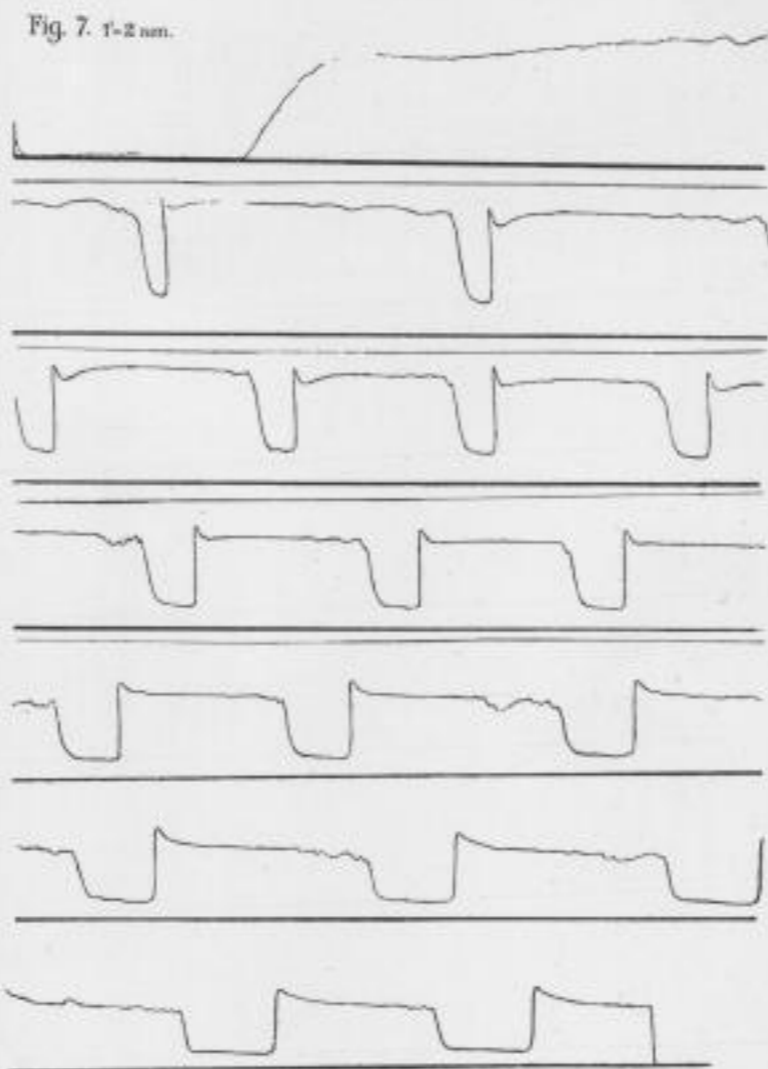
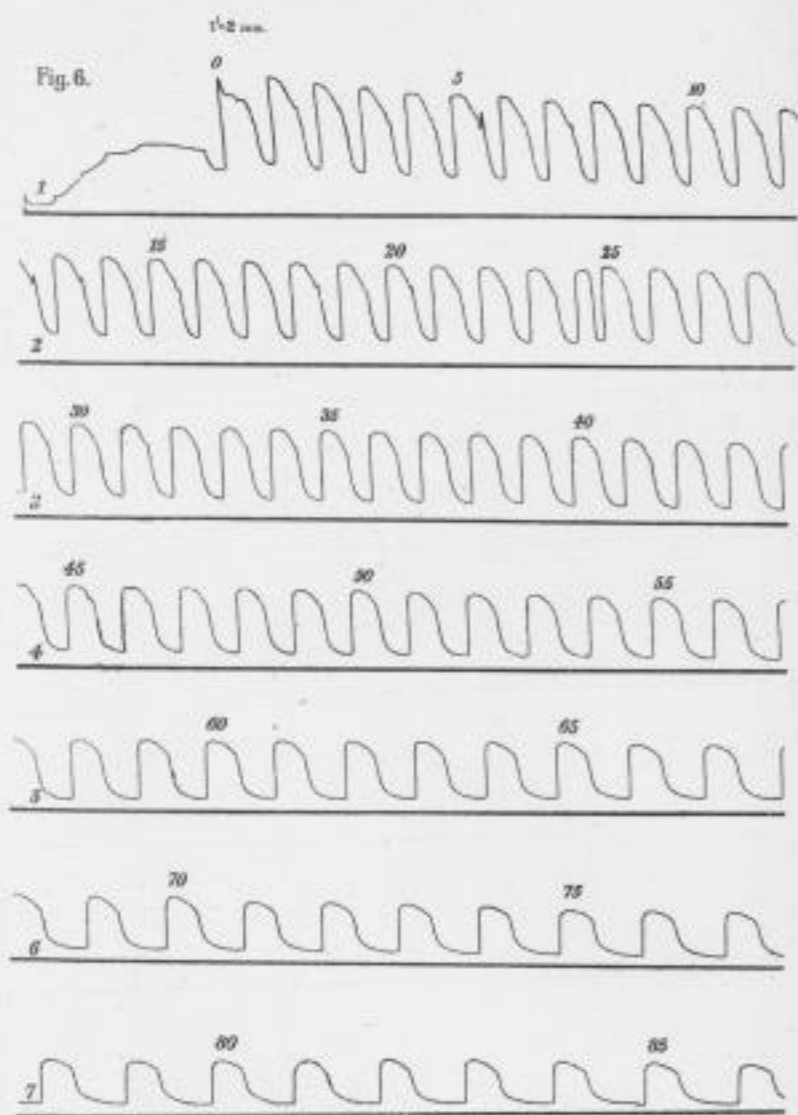




Fig. 9. 1'-2 mm.

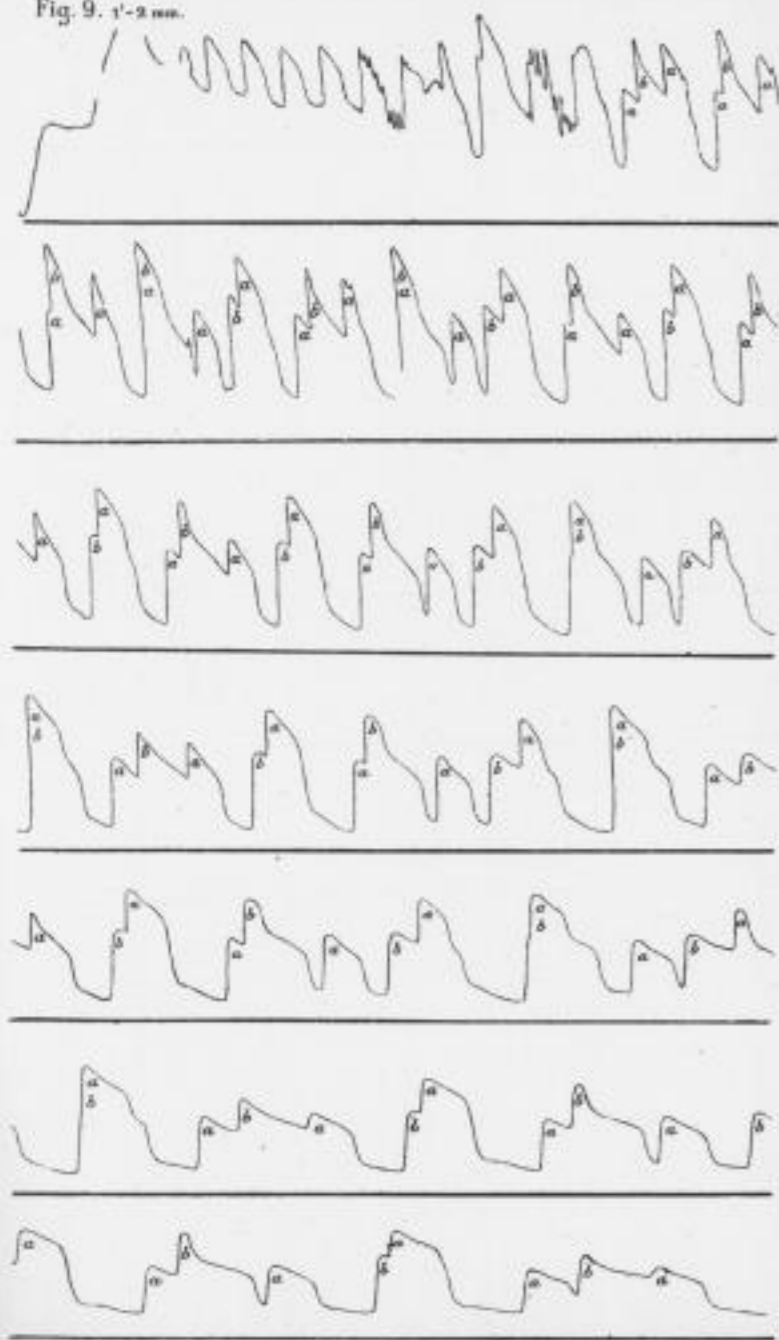


Fig. 10. 1'-2 mm.

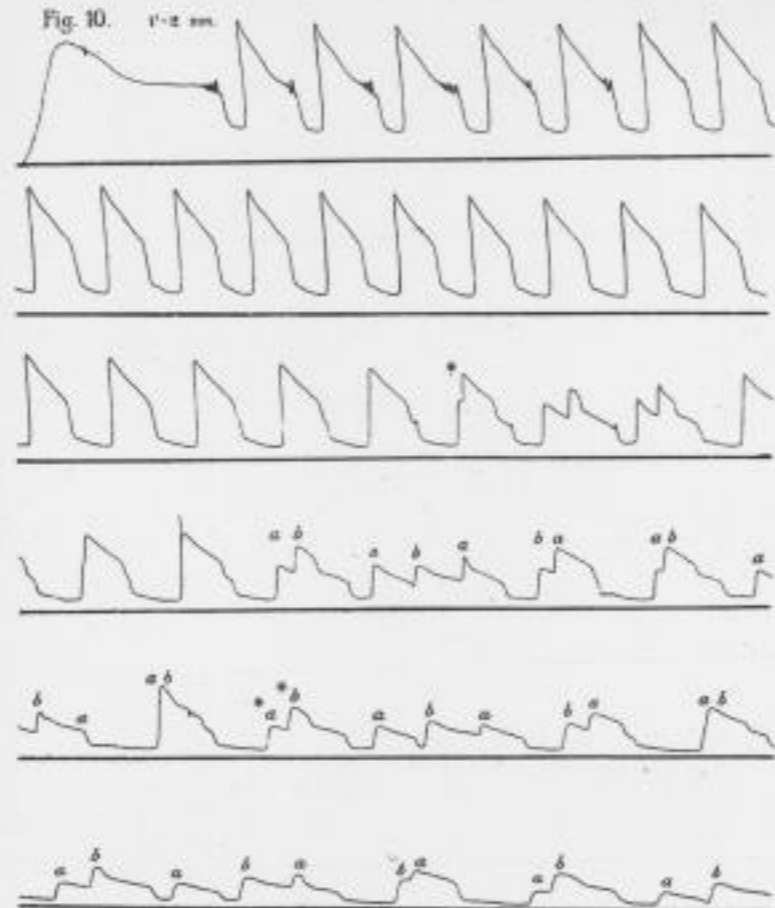


Fig. 12. 1'-1 mm.

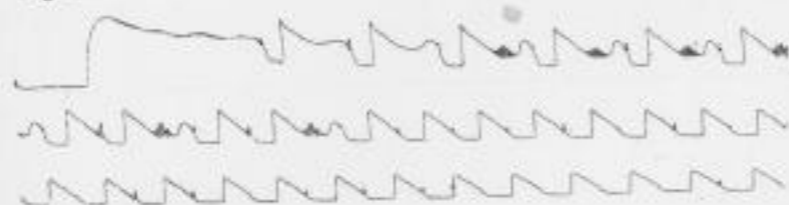


Fig. 13. 1'-1 mm.



Fig. 11.

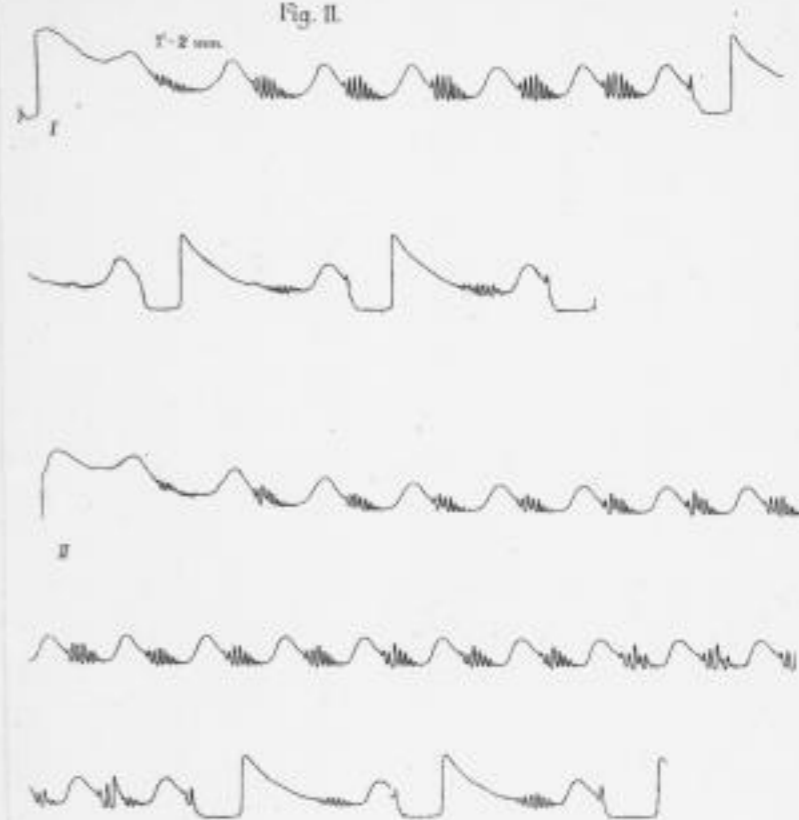


Fig. 14. 1'-1 mm.

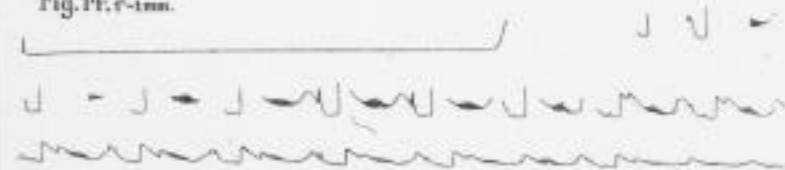


Fig. 15. 1'-1 mm.





Fig. 16. 1'-1 mm.

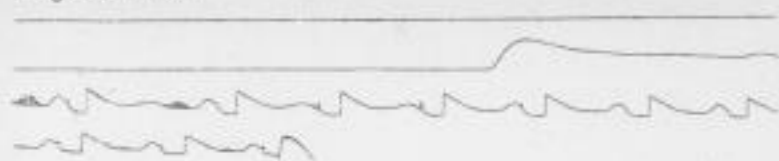


Fig. 17. 1'-1 mm.

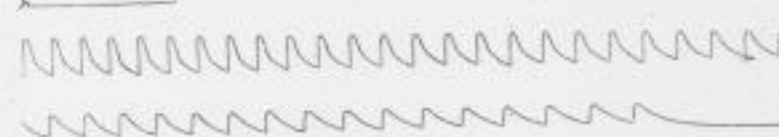
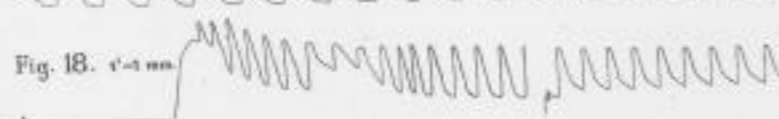
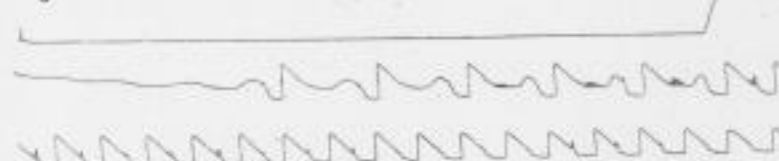


Fig. 19. 1'-1 mm.



Fig. 20. 1'-1 mm.



Abbildung d. K.S. Ges. d. Wiss., math. phys. O. XXV. 9.

Fig. 21. 1'-1 mm.

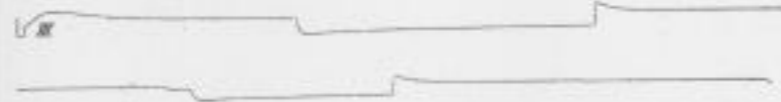
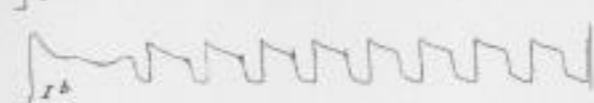
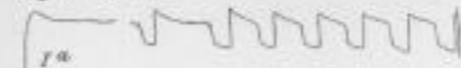


Fig. 22. 1'-1 mm.

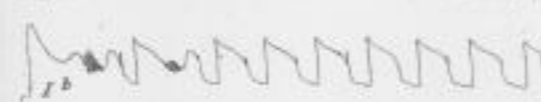
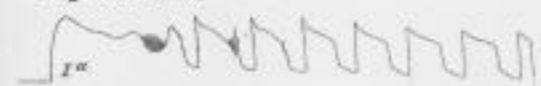


Fig. 24. 1'-2 mm.

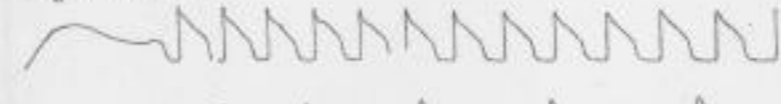


Fig. 23. 1'-1 mm.

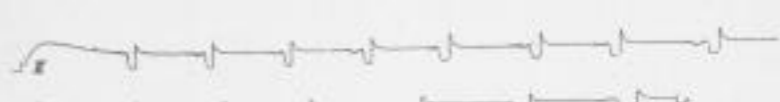


Fig. 25. 1'-2 mm.

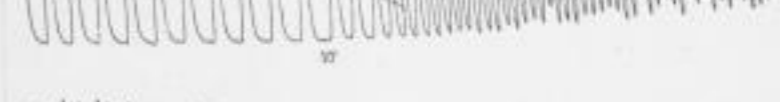




Fig. 26. 1'-1 mm.

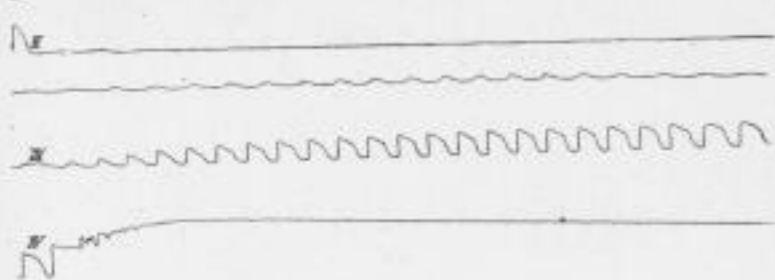


Fig. 27. 1'-1 mm.

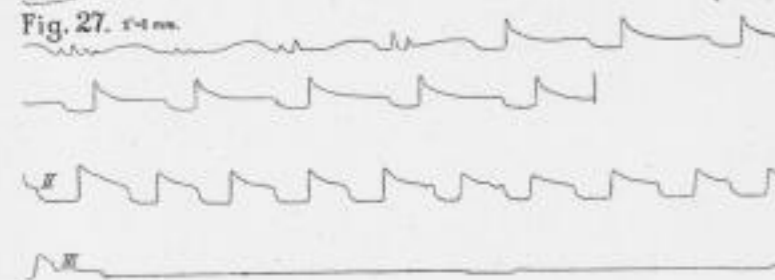
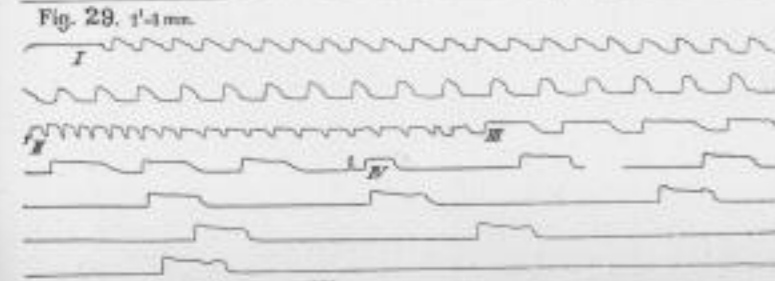


Fig. 28. 1'-1 mm.



Fig. 29. 1'-1 mm.



Abt. d. K. S. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. XXV, 9.

Fig. 30. 1'-2 mm.



Fig. 31. 1'-2 mm.



Fig. 32. 1'-2 mm.



Fig. 33. 1'-2 mm.

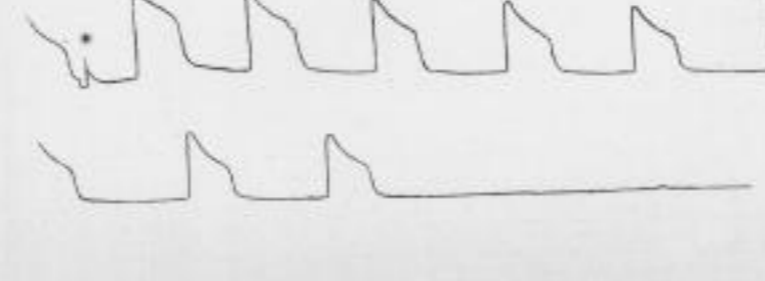


Fig. 31. 1'-2 mm.



Fig. 33. 1'-2 mm.





Fig. 34. 1-2 mm.

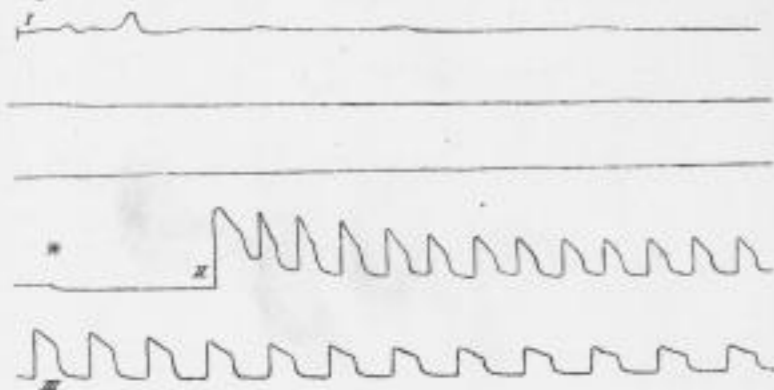


Fig. 35. 1-2 mm.

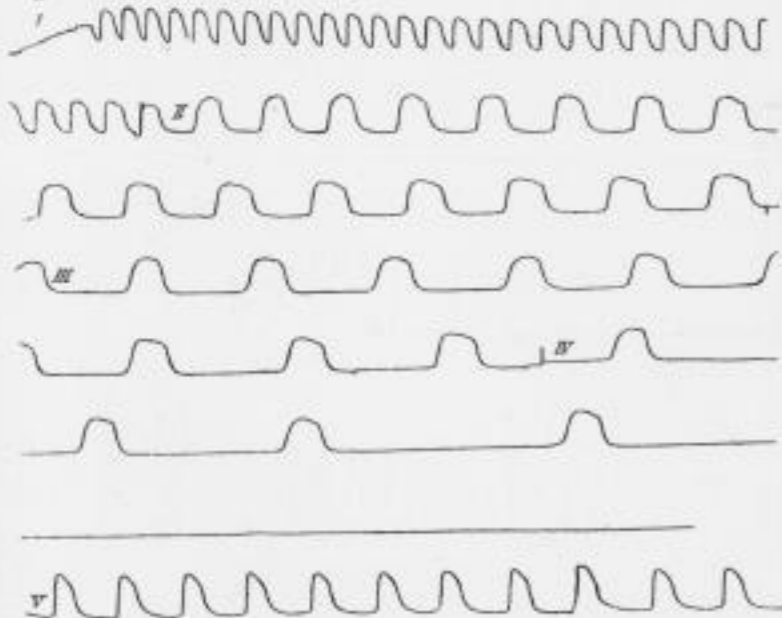


Fig. 36. 1-2 mm.



Fig. 37. 1-2 mm.

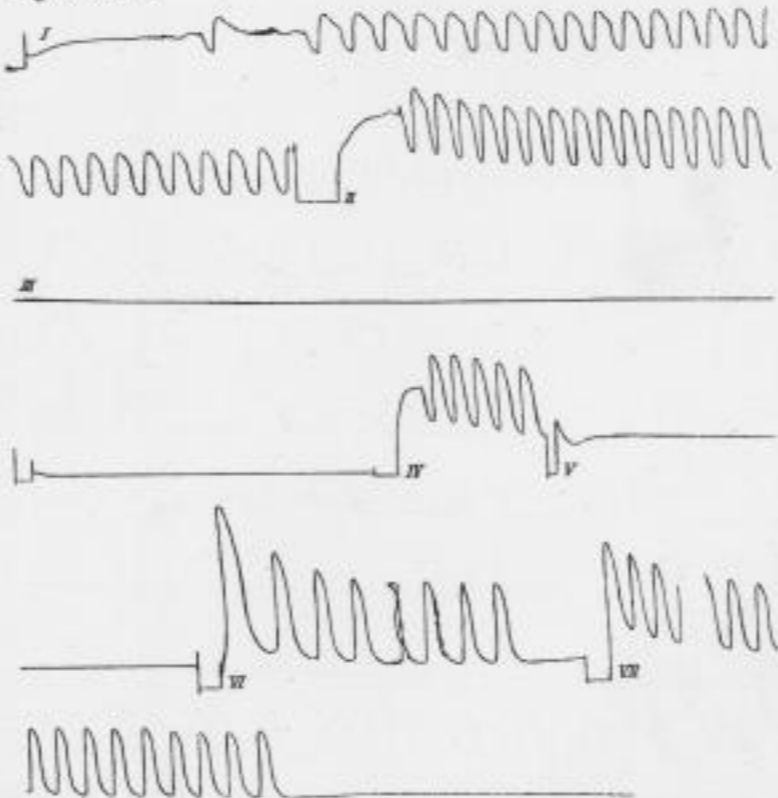


Fig. 38. 1-2 mm.

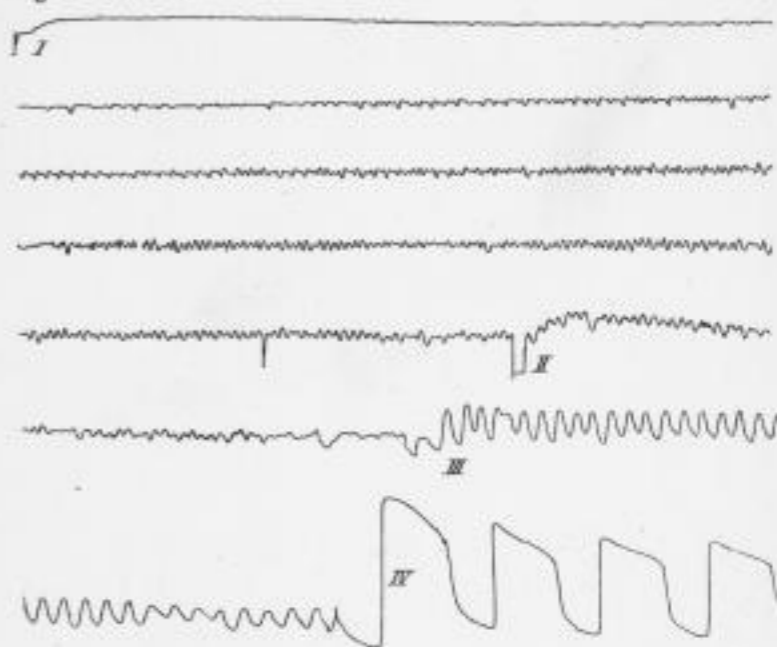


Fig. 39. 1-2 mm.



Fig. 40. 1-2 mm.



Fig. 41. 1-2 mm.

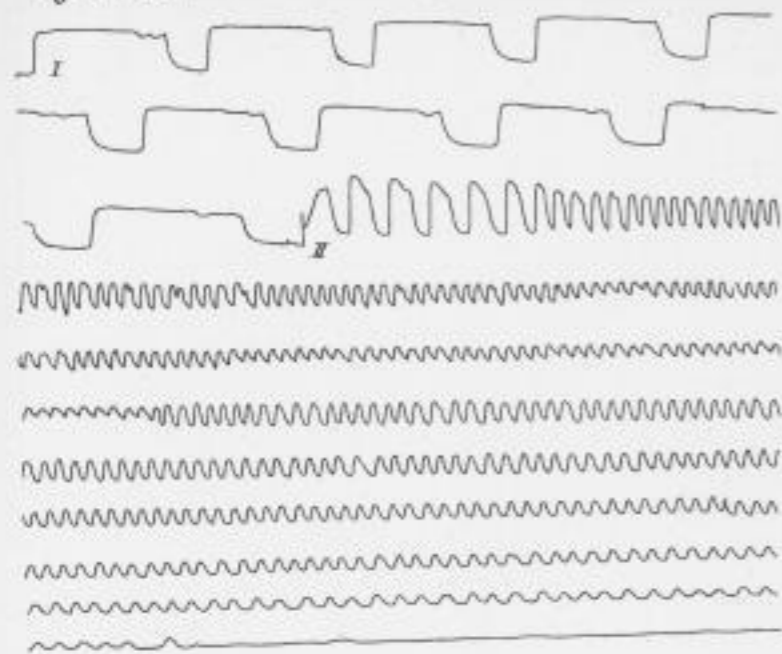


Fig. 42 1-2 mm.

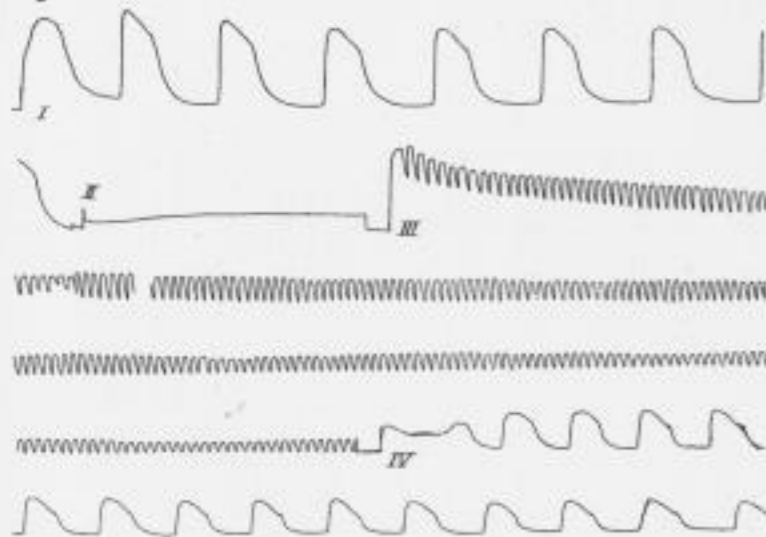


Fig. 43. 1-2 mm.



Fig. 44. 1-2 mm.



Fig. 45. 1-2 mm.

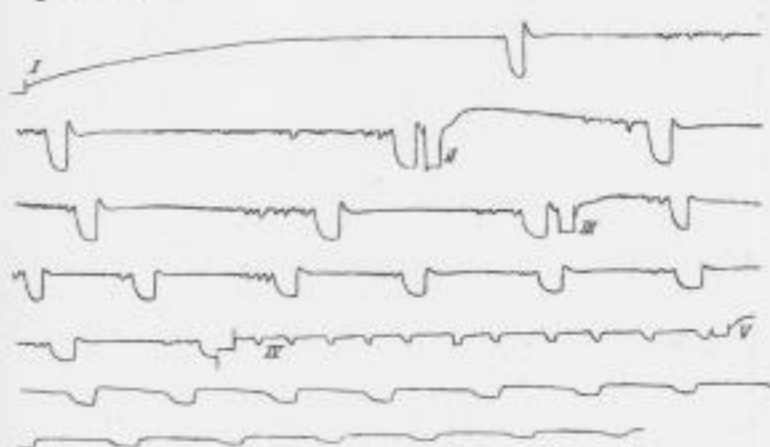


Fig. 46. 1-2 mm.



Fig. 47. 1-2 mm.



