



Friedrich Kohlrausch

**Über die Temperaturcoefficienten der Ionen im Wasser,
insbesondere über ein die einwerthigen Elemente umfassendes
Gesetz**

In:

Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. –
Berlin: Verlag der Königlich Akademie der Wissenschaften (in Commission bei Georg
Reimer)

Jahrgang 1902 : Erster Halbband (Januar bis Juni)

S. 572-580

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41767](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41767)



Über die Temperaturcoefficienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwerthigen Elemente umfassendes Gesetz.

VON FRIEDRICH KOHLRAUSCH.

In der vorigen Mittheilung über den Temperatureinfluss auf die Electricitätsleitung dissociirter wässeriger Lösungen¹ wurde neben Anderem dieser Einfluss auch für die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen im Wasser aufgestellt. Hierbei fand sich eine Beziehung, wonach der Temperaturefficient einwerthiger positiver Ionen als eine Function der Beweglichkeit selbst erschien.

Die Beschränkung auf die positiven Ionen, welche den damals vorliegenden Beobachtungen entsprach, drückte, wie ich mir wohl bewusst war, die Bedeutung dieses interessanten Zusammenhanges herab, denn es ist schwer, einzusehen, warum das, was in dieser Hinsicht von der einen Gruppe gilt, nicht auch der negativen zukommen sollte. Nun aber gehörten gerade die Zahlen für die negativen Ionen damals grossentheils zu den durch ein weniger zuverlässiges Material gestützten; es kommt in Betracht, dass ein Fehler im Coefficienten des ganzen Elektrolyts, wenn man die Zerlegung in die Componenten ausführt, sich erheblich vergrössern kann.

Deswegen habe ich seitdem, hierbei von Hrn. VON STEINWEHR mehrfach unterstützt, alles hierher gehörende, nicht einwandfreie frühere Material (betr. Li, I, F) durch neubeobachtetes ersetzt. Ferner wurde die Untersuchung auf alle bisher nicht bestimmten einwerthigen Element-Ionen (Cs, Tl, Br) ausgedehnt. Endlich bin ich durch freundliche Mittheilung von Hrn. DÉGUISNE in den Stand gesetzt worden, auf seine Beobachtungen, von denen ja ein ausgedehnter Gebrauch gemacht wurde, die früher (a. a. O.) erläuterte, von der Einwirkung des Lösungsmittels herrührende Correction auf Grund des in den einzelnen Fällen von ihm gebrauchten Wassers anzuwenden.

¹ Diese Berichte 1901 S. 1026.

Nach diesen Verbesserungen und Vervollständigungen, in denen ich erhebliche Fehler für ausgeschlossen halte, zeigt sich, dass die früheren Ausnahmen verschwinden und dass auch die neu beobachteten Elemente sich sämmtlich in die, nunmehr die positiven und negativen Ionen umfassende Beziehung hineinfügen. Die letztere darf deswegen als ein Naturgesetz bezeichnet werden, welches, zunächst rein erfahrungsmässig auftretend, voraussichtlich auch eine Aufhellung innerer Zusammenhänge als Frucht haben wird.

Aus dem Gesetz folgt unter Anderem, dass das Verhältniss der Ionenbeweglichkeit sich mit wachsender Temperatur der Eins nähert.

Das Gesetz erstreckt und beschränkt sich auf die einwerthigen, aus einzelnen Elementen bestehenden Ionen; die übrigen fügen sich ihm nicht. Sie weichen, soweit man aus dem hier noch unvollkommenen Material schliessen kann, von den einwerthigen Elementen gruppenweise nach der einen oder der anderen Seite ab (vergl. die Figur), wodurch das Interesse an der Gesetzmässigkeit noch vermehrt wird: die Theorie wird hierin einen weiteren Anhaltspunkt zu suchen haben.

1. Thatsachen.

Tab. 1 giebt für 18° die Ionenbeweglichkeiten im Wasser und ihre Temperaturcoefficienten, wie ich sie nunmehr für die wahrscheinlichsten halte. Die letzteren sind in der Hauptsache nach den Beobachtungen an $1/1000$ normalen Lösungen aufgestellt.

Der erste Theil der Tabelle enthält vollzählig alle zwölf einwerthigen Elemente, welche im Wasser als Ionen auftreten. Dann folgen, gruppirt, zusammengesetzte einwerthige und schliesslich zweiwerthige Ionen, welche beide nur eine zufällige, durch die unvollständige Kenntniss hinreichend zuverlässiger Werthe auf dem Gebiete bedingte Auswahl darstellen.

Eine Übersicht der Resultate giebt die Figur. In dieser gruppieren

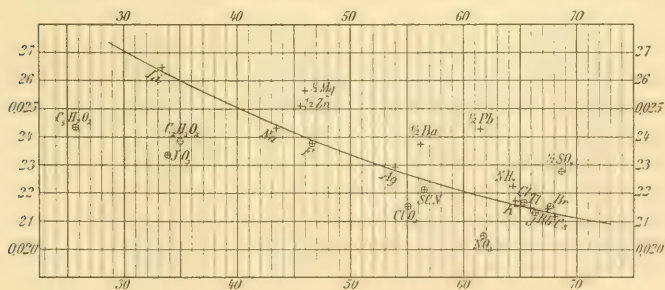


Tabelle 1.

Ionen-Beweglichkeiten l_i und deren Temperaturcoefficienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \right)_{18}$
im Wasser bei 18°.

	l_i	α_{18}		l_i	α_{18}
Li	33.44	0.0265	C ₅ H ₅ O ₂	25.7	0.0244
Na	43.55	244	C ₂ H ₃ O ₂	35.0	238
F	46.64	238	JO ₃	33.87	234
Ag	54.02	229	ClO ₃	55.03	215
K	64.67	217	NO ₃	61.78	205
Cl	65.44	216	OH	174	180
Tl	66.00	215			
J	66.40	213	$\frac{1}{2}$ Zn	45.6	251
Br	67.63	215	$\frac{1}{2}$ Mg	46.0	256
Rb	67.6	214	$\frac{1}{2}$ Ba	56.3	238
Cs	68.2	212	$\frac{1}{2}$ Pb	61.5	243
H	318	153	$\frac{1}{2}$ SO ₄	68.7	227
SCN	56.63	221	$\frac{1}{2}$ CO ₃	70	270
NH ₄	64.4	222			

sich alle einatomigen einwerthigen Ionen nahe um einen Curvenzug; eine hindurchgelegte, nach dem Ausdruck $\alpha = 0.03536 - 0.000329 \cdot l + 0.0,18 \cdot l^2$ berechnete Curve giebt dem Auge einen Anhalt. Die wichtige Frage, ob die Abweichungen von dem ganz regelmässigen Gange Versuchsfehlern entstammen oder ob die Beziehung der Temperaturcoefficienten zur Beweglichkeit nur als eine Näherung gilt, lässt sich leider nicht entscheiden. Grösser, als dass man sie auf die unvollkommene experimentelle Kenntniss zurückführen könnte, sind die Abweichungen nicht. Aber auch die andere Annahme ist möglich.

Der Wasserstoff lässt sich in eine quadratische Interpolationsformel nicht mit einschliessen. Ob man überhaupt ihn mit der Gruppe der übrigen einwerthigen Elemente zusammenzuwerfen hat (die Formel $(\alpha - 0.0132)(l + 22) = 0.73$ leistet dies mit gutem Anschluss), oder ob H ebenso wie OH, beide durch die viel grössere Beweglichkeit und ihre kleinen Temperaturcoefficienten von allen übrigen Ionen durch eine weite Kluft unterschieden, besonderen Gesetzen folgen, lässt sich noch nicht beantworten. Die verschiedene Grössenordnung könnte nämlich damit zusammenhängen, dass diese beiden Ionen zugleich Ionen des

Lösungsmittels sind, und dieser Umstand könnte auch die übrigen Beziehungen beeinflussen. Bestimmungen in anderen Lösungsmitteln, die als Anhalt für ein Urtheil dienen können, sind mir nicht bekannt.

Die übrigen Ionen zeigen Beweglichkeiten und Temperaturcoefficienten von derselben Grössenordnung wie die einwerthigen Elemente; sie liegen aber keineswegs in dem Curvenzuge der letzteren. Das »Metall« Ammonium und der Salzbilder Rhodan bleiben in geringem Abstände, der aber grösser sein wird als die möglichen Beobachtungsfehler: alle beobachteten einwerthigen Radicale der Sauerstoffsäuren haben beträchtlich kleinere, die zweiwerthigen Ionen haben beträchtlich grössere Temperaturcoefficienten als die einwerthigen Elemente von gleicher Beweglichkeit. Die Frage, ob den Gruppen allgemein ein gleichartiges Verhalten zukommt, wird für die Anschauungen, die man sich über die Ursachen des Temperatureinflusses und im Zusammenhange hiermit über die Natur der Beweglichkeit selbst zu bilden hat, von Bedeutung sein.

2. Kritisches.

Die aufgestellten Temperaturcoefficienten der Beweglichkeiten sind, wie diese selbst, einerseits auf die Annahme der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen in sehr verdünnter Lösung gegründet. Zwischen den Werthen, die aus verschiedenen Salzen erhalten werden, zeigt sich — ausser wo das Material nicht zuverlässig ist — überall eine gute Übereinstimmung (vergl. Tab. 2), d. h. für die Grundannahme eine Bestätigung, welche von allen anderen Hypothesen frei ist.

Die Vertheilung auf Anionen und Kationen aber entbehrt, wie ich in der früheren Mittheilung hervorgehoben habe, noch der experimentell ganz sicher gestellten Unterlage, die aus den HITTORF'schen Überföhrzahlen und deren Temperaturcoefficienten entnommen werden muss. Das sicher festgestellte Verhalten eines einzigen Salzes würde hierfür genügen.

Die Unsicherheit ist freilich für die Überföhrzahlen in mittlerer Temperatur selbst jetzt unbedeutend geworden, seit zahlreiche Messungen auch an verdünnten Lösungen vorliegen, aus denen man diese Zahlen ziemlich sicher aufstellen kann.¹ Unzureichend bekannt aber ist, wie noch einmal betont werden möge; der Einfluss der Temperatur auf das Wanderverhältniss der Ionen, was sich in manchen Wider-

¹ Zu den in WIEDEMANN'S Annalen 66, 816, 1898 von mir zusammengestellten Ergebnissen sind jüngst die unter Hrn. JAHN ausgeföhrten werthvollen Messungen hinzutreten, die zur Beseitigung der Zweifel daran, dass die von mir gewählten Unterlagen nahezu das Richtige getroffen haben, beizutragen geeignet sind (Zeitschrift für physikalische Chemie 37, 673, 1901 und freundliche briefliche Mittheilung).

sprüchen zwischen den hierher gehörenden Bestimmungen unmittelbar zeigt.

Nachdem sich mittels einer Ausgleichsrechnung zwischen diesen Messungen nunmehr als unzweifelhaft herausgestellt hatte, dass die einatomigen einwerthigen Anionen und Kationen jedenfalls sehr nahe demselben Curvenzuge folgen, ist jetzt die endgültige Vertheilung in der Weise vorgenommen worden, dass die systematischen Differenzen zwischen diesen Anionen und Kationen, welche bei verschiedenen Annahmen über die Temperaturcoefficienten der HITTORF'schen Überführung in verschiedener Grösse oder Richtung auftreten, beseitigt wurden. In der That war zu diesem Zwecke nur nöthig, die auf der früheren Ausgleichsrechnung beruhenden Temperaturcoefficienten der Beweglichkeit von Cl und K einander beiderseitig um 0.0002 anzunähern, eine Grösse, welche etwa die Hälfte der von vorn herein zu schätzenden Unsicherheit der Vertheilung beträgt.

Experimentell sicher steht also nur, dass die einatomigen einwerthigen Anionen und Kationen je auf Curvenzügen liegen, die sich in ihrer Lage sehr wenig unterscheiden. Die zum letzten Ausgleich benutzte Annahme, dass sie zusammenfallen, ist nur insoweit begründet, als man a priori annehmen will, dass der positive oder negative Charakter der Ionen an sich die Beweglichkeit nicht beeinflusst.

Es ist leicht zu übersehen, dass dieses Verfahren des Ausgleichs, wenn es, wie ich für wahrscheinlich halte, richtig ist, den Temperatureinfluss auf das HITTORF'sche Wanderungsverhältniss der Ionen in verdünnter Lösung jedenfalls genauer ableiten lässt, als die directe Beobachtung es gestattet.

Wie die jetzigen Resultate mit den wenigen Messungen über Wanderung in verschiedener Temperatur harmoniren, zeigt Tab. 3.

3. Prüfung an der Erfahrung.

Tab. 2 enthält die mir bekannten Temperaturcoefficienten von Elektrolyten $z_{13} = \left(\frac{1}{z} \frac{dz}{dt} \right)_{13}$ verdünnter Lösungen und die Fehler ber. — beob., welche hiergegen die Coefficienten zeigen, die man aus Tab. 1 berechnet. Die Übereinstimmung ist jetzt bei allen gut bekannten Werthen fast vollkommen.

In Tab. 3 stehen zweitens die Temperaturcoefficienten der HITTORF'schen Überföhrzahlen. Zur Rechnung ist ausser den Zahlen der Tab. 1 die Hypothese herangezogen worden, dass auch bei den Ionen der Temperatureinfluss durch eine quadratische Formel dargestellt wird, deren Constante des quadratischen Gliedes nach der früher gegebenen

Regel¹ aus dem für 18° geltenden Coefficienten abgeleitet wird. Die bleibenden Fehler sind ungefähr von demselben Betrage, wie in dem früheren System (Berichte 1901, S. 1032) und bleiben jedenfalls innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen.

Tabelle 2.

 Beobachtete Temperaturcoefficienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{z} \frac{dz}{dt}\right)_{18}$.

α_{18}			α_{17}			α_{18}		
	Δ			Δ			Δ	
CsCl	0.0214	+0	KF	0.0226	-0	KClO ₃	0.0216	
RbCl	216	-0	NaF	240	+1	KJO ₃	224	-2
KCl*	217	±	KSCN	219		NaJO ₃	240	-1
NaCl*	227	+0	CsNO ₃	208	-0	LiJO ₃	247	+2
LiCl	233	-0	RbNO ₃	210	+0	KC ₂ H ₃ O ₂	224	+1
NH ₄ Cl*	219		KNO ₃ *	211	+0	NaC ₂ H ₃ O ₂	242	-1
TlCl	216	-1	NaNO ₃ *	221	+0	NaC ₅ H ₉ O ₂ *	244	
BaCl ₂ *	226	+0	LiNO ₃	223	+1	K ₂ SO ₄ *	222	±
MgCl ₂	233	-0	TlNO ₃	209	+1	Na ₂ SO ₄ *	234	-0
ZnCl ₂	232	-1	AgNO ₃ *	216		Li ₂ SO ₄	241	-1
HCl*	165	-1	BaN ₂ O ₆ *	220	-0	MgSO ₄ *	239	+0
KBr	216		PbN ₂ O ₆	224		ZnSO ₄	235	+2
KJ	215		HNO ₃ *	163	-2	H ₂ SO ₄ *	164	+2
						KOH*	190	

Die mit * versehenen Körper sind von DÉGUISSE beobachtet.

Δ ist die Differenz ber.-beob. in der vierten Decimale. Die Bezeichnung +0 oder -0 betrifft die hier nicht mitgetheilten fünften Decimalen. Die Ionen NH₄, Ag, Pb, Br, J, SCN, ClO₃, C₅H₉O₂, OH kommen je nur einmal vor, so dass Beobachtung und Rechnung hier von selbst stimmen.

Kleine Ziffern bedeuten weniger sichere Werthe.

Tabelle 3.

 Temperaturcoefficienten der Überföhrzahl n des Anions.

	gr.-Aequ. Liter	Beobachter	Temp.- Grenzen	Mittl. Zunahme dn/dt	
				beob.	ber.
KCl	0.084	BEIN	10° bis 76°	+0.0001	-0.0000
NaCl	0.012	"	11 " 51	-0.0006	-0.0006
BaCl ₂	0.012	"	10 " 50	-0.0009	-0.0005
HCl	0.01	"	9 " 50	+0.0008	+0.0009
AgNO ₃	0.06	"	(18) " 76	-0.0003	-0.0005
AgNO ₃	0.025	LÖE UND NERNST	0 " 26	-0.0006	-0.0006

4. Der Gang des Überföhrverhältnisses mit der Temperatur.

Ein Ion von der Beweglichkeit l bei 18° und dem Temperaturcoefficienten α hat bei einer um Θ höheren Temperatur die Beweglichkeit $l(1+\alpha\Theta)$. Bedeuten l' , l'' und α' , α'' diese Grössen bei zwei

¹ Diese Berichte 1901, S. 1028.

Ionen, so nähert sich deren Geschwindigkeitsverhältniss also mit wachsender Temperatur der Eins, d. h. die HITTORF'sche Zahl dem Werthe 0.5, falls für $l' \geq l''$ $\alpha' \leq \alpha''$ ist. Für die einwerthigen Elemente gilt dieses nach dem Vorigen stets.

Dieser Satz ist aber nicht etwa dahin zu erweitern, dass der Unterschied der Beweglichkeiten verschwände; er wächst im Gegentheil mit steigender Temperatur, weil in der genannten Gruppe für $l' > l''$ stets $\alpha' l' > \alpha'' l''$ ist. Indem man das von mir früher aufgestellte Näherungsgesetz für die hier nicht berücksichtigten Coefficienten des quadratischen Gliedes der Temperaturformel (Berichte 1901, S. 1028) hinzunimmt, kann man schätzen, dass gleichen Temperatursprüngen ein ungefähr gleicher Zuwachs des Geschwindigkeitsunterschiedes entspricht.

Bei Elektrolyten mit anderen als einatomigen einwerthigen Ionen liegen die Verhältnisse verschieden. AgNO_3 und BaCl_2 z. B. verhalten sich wie jene Gruppe; die Folgerung steht mit dem Vorzeichen des von LÖB und NERNST und von BEIN gefundenen Ganges in Übereinstimmung. Dagegen wird man unter Anderem bei dem Jodat und Chlorat von Barium oder Blei finden, dass steigende Temperatur das Überführungsverhältniss von der Eins weiter entfernt. Drittens kann auch zunächst eine Annäherung an die Gleichheit, aber mit weiter wachsender Temperatur ein Durchschreiten der Gleichheit erfolgen. Nach der Tabelle gilt dieses selten vorkommende Überholen der einen Beweglichkeit durch die andere z. B. für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, LiJO_3 und AgClO_3 .

5. Theoretisches.

Die Erfahrung hat im Vorigen gezeigt, dass in der einfachsten Gruppe von Ionen die Beweglichkeit l und ihr Temperaturcoefficient α correspondirende Werthe haben, die eine functionelle Abhängigkeit zwischen l und α darstellen. Es entsteht die Aufgabe, zu erklären, wie die Einzelnatur der Ionen aus dieser Abhängigkeit herausgefallen ist.

Ein von individuellen Bedingungen unabhängiger Zusammenhang könnte nun z. B. durch thermodynamische Beziehungen verlangt werden. Abgesehen aber davon, dass solche bei dem Leitvermögen an sich nicht wahrscheinlich sind, erscheinen sie in allgemeiner Form hier dadurch ausgeschlossen, dass thatsächlich nicht alle Ionen derselben Beziehung zwischen ihren l und α folgen.

Wenn somit dieser Weg zur Erklärung nicht gangbar ist, so wird es schwierig, einzusehen, wie α direct durch l bestimmt sein kann. Man wird also nach einer Vorstellung suchen müssen, in welcher l und α bei den verschiedenen Ionen als Functionen einer dritten Grösse auftreten, die, wenn sie auch ihrerseits durch die

Natur des Ions bestimmt ist, die letztere doch so zu sagen explicit nicht mehr enthält.

Gemeinsam ist nun allen Ionenbewegungen das Lösungsmittel. Dieses in der Art heranzuziehen, welche wir hier postuliren müssen, um die Thatsachen zu erklären, wird zu versuchen sein. Die Beweglichkeiten der Ionen müssten also auf das Lösungsmittel zurückgeführt werden. Ein solcher Versuch ist auch aus folgenden anderen Gründen berechtigt.

Erstens erscheint, wie ich vor langer Zeit bemerkt habe¹, der elektrolytische Bewegungswiderstand, den die Ionen im Wasser finden, nach den Vorstellungen, die über die absolute Grösse der Moleküle auf anderen Wegen abgeleitet worden sind, von derselben Grössenordnung wie der mechanische Bewegungswiderstand bei der gegenseitigen Verschiebung der Wassertheilchen. Hierzu treten die zahlreichen anderen Beziehungen zwischen elektrolytischem Widerstande und innerer Reibung der Lösungen, auf die schon HANKEL, WIEDEMANN, BEETZ hingewiesen hatten; besonders fallen in's Gewicht die Thatsachen, dass der Einfluss der Temperatur auf den Leitungswiderstand verdünnter Salzlösungen sich nicht weit von dem Temperaturcoefficienten der mechanischen Reibung des Wassers (0.0253 um 18°) entfernt. ferner die, besonders von GROTHIAN aufgedeckten Zusammenhänge zwischen beiden Temperatureinflüssen in verschiedenen Lösungen und endlich die weiteren Beziehungen, welche den Gegenstand meiner letzten Mittheilung an die Akademie bildeten.

So wird man veranlasst, auf die alte Frage zurückzugreifen, welchen Zusammenhang der gelöste Körper mit dem Lösungsmittel hat. Den eben aufgezählten Thatsachen scheint nun die Vorstellung zu genügen, dass mit den Ionen im Wasser sich als einhüllende Schicht eine Wassermenge fortschiebt. Die Ionenbeweglichkeit wird unmittelbar wesentlich durch diese Atmosphäre bestimmt und durch das Ion selbst nur indirect, insofern diesem je nach seiner Natur eine verschiedene Wassermenge anhaftet. Man sieht, dass hierdurch der gesuchte functionelle, die Eigenschaften der Ionen unmittelbar nicht mehr enthaltende Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und ihrem Temperaturcoefficienten herstellbar ist. Auch die oben aufgezählten verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen mechanischer Reibung und elektrolytischem Widerstande erscheinen mindestens nicht mehr auffällig.

Zugleich würde es bei einer solchen Annahme in Verbindung mit der atomistischen Vorstellung nicht undenkbar sein, dass die mit Vorliebe auftretende Gruppierung der Ionenbeweglichkeiten um einzelne

¹ Gött. Nachr. 1879 S. 100; WIED. ANN. 6, 207. 1879.

Mittelzahlen (nämlich beiläufig $\nu = 34, 45, 55, 66$) nicht einem blossen Zufall entspringt.

Systematische Unterschiede, welche zusammengesetzten oder mehrwerthigen Ionen, gegenüber der Gruppe der einwerthigen Elemente zukommen, stehen mit der obigen Auffassung nicht im Widerspruch.

Durch die Hypothese wird freilich eine Hauptschwierigkeit, nämlich zu erklären, warum die Ionen sich bezüglich ihrer Beweglichkeiten in die thatsächlich vorhandene Reihenfolge ordnen, — wie z. B. Li, Na, Ag, K, Tl, Rb, Cs, die vier letztgenannten der Grösse nach nahe zusammengehend — nicht gehoben; indessen steht diese Reihenfolge, welche einen wenig erkennbaren Zusammenhang mit den sonstigen Eigenschaften der Ionen hat, mindestens ebenso unvermittelt da, wenn man die Ionen sich frei im Wasser beweglich vorstellt.

Der verbreitetsten Anschauung über die Ionen, auch meiner eigenen bisherigen, entspricht die Vorstellung der Wasseratmosphäre nicht. Indessen darf man sie auch nicht bloss als zu dem Zwecke herangezogen bezeichnen, unser Problem zu erledigen. Sie ist vielmehr z. B. schon von CIAMICIAN ausgesprochen und im Anschluss daran auch von anderen Seiten behandelt worden.¹

Die HH. NERNST, LOTMAR und GARRARD und OPPERMAN haben der Frage nach der Hydratation gelöster Salze neuerdings ihre Aufmerksamkeit zugewendet und sie, auch bezüglich der Ionen, experimentell angegriffen.² Die Versuche haben vorläufig zu der Annahme geführt, dass die Hydratation gelöster Stoffe nur geringfügig sein könne. Immerhin wurden von den HH. GARRARD und OPPERMAN für einige Ionen unter gewissen Voraussetzungen Zahlenwerthe der Hydratation bis zu fünf Molekülen Wasser abgeleitet. Eine Fortsetzung der Messungen wird in Aussicht gestellt, und es ist zu wünschen, dass die Erwartung der Verfasser, genaue Resultate zu erzielen, bestätigt und das vielseitige Interesse an der Frage dadurch befriedigt werden möge.

¹ CIAMICIAN, Zeitschrift für physikalische Chemie 6, 405. 1890. Über die Gesichtspunkte und die weitere Litteratur s. OSTWALD, Allgemeine Chemie II, 801.

² Göttinger Nachrichten 1900, S. 1ff.