möglich, jeden Elektrodenvorgang mit einem gesuchten Potential zu koppeln und letzteres dadurch zu messen.

Z. B. kann der Vorgang $Cu_{\text{metall}} \rightarrow Cu_{\text{ion}}$ dazu dienen. Jedoch wird bei Potentialen, die von dem Normalpotential¹⁾ des Kupfers sehr entfernt liegen, entweder das Cu -Metall oder das Cu -Ion im Simultangleichgewicht praktisch vollständig verschwinden. Zur Messung muss aber jedenfalls die Elektrode, also das Metall, erhalten bleiben, somit können nur solche Potentiale durch den Elektrodenvorgang vermittelt werden, die sehr nahe dem Normalpotential der Elektrode oder sonst auf seiner Reduktionsseite liegen.

So erklärt es sich, dass man die ausgesprochenen Oxydationspotentiale nur mit sehr edlen Metallelektroden messen kann; es ist aber sicher möglich, und könnte vielleicht gelegentlich praktische Vorteile bieten, Reduktionspotentiale mit unedleren Metallelektroden zu messen. Allerdings wird man dabei auf starke Polarisierbarkeit gefasst sein müssen, und zwar um so mehr, je weiter das Normalpotential der Elektrode von dem zu messenden entfernt ist; denn um so kleiner ist auch die Konzentration der für das Simultangleichgewicht erforderlichen Ionen des Elektrodenmetalls. Zwar ist das Metall immer gegenwärtig, um sie im Falle ihrer Ausfällung durch galvanische Beanspruchung wieder nachzubilden, doch ist in der Lösung selbst kein Material zu ihrer Nachbildung vorhanden. Es wird also auch nicht gleichgültig sein, ob man die Elektrode als Lösungs- oder als

Ausfällungselektrode beansprucht¹⁾. Im ersteren Falle treten Ionen aus der Elektrode in die Lösung, die Polarisation wird deshalb geringer sein, als im anderen Falle; denn die Einstellung des Gleichgewichts kann sich in dem homogenen System der Lösung vollziehen, während sonst die metallische Elektrode beteiligt ist.

Nach diesen Ueberlegungen wird die Nernst'sche Auffassung der Platinelektroden als Wasserstoff-Sauerstoffträger besonders wahrscheinlich; denn ihre gute Wirkung auch bei hohen Reduktionspotentialen schliesst es wohl aus, dass hier die Ionen des Platins beteiligt sein könnten, während die Ionen des Wasserstoffs in wässrigen Lösungen ein unerschöpfliches Reservoir besitzen.

Auch die von Franz Fischer²⁾ gemachten Beobachtungen über Potentialübertragung sind als solche Simultanpotentiale, die der Herstellung eines chemischen Oxydationsgleichgewichtes an den beiden von ihm verwandten Metallen (deren eines immer Platin war) ihre Existenz verdanken.

Breslau, Januar 1907.

(Eingegangen: 24. Januar.)

1) Anmerkung von O. Sackur: Im Anschluss an diesen Gedanken sei der Hinweis gestattet, dass auch das Potential einer passiven Elektrode von der benutzten Vergleichselektrode abhängen kann. Das passive Metall kann nie edler werden, als diese, da auch im Falle vollkommener Passivität die EMK der Kette nie kleiner als Null werden kann. Misst man daher gegen die Kalomel-Normalelektrode, so wird man niemals ein passiveres Potential als 0,283 Volt (gegen H_2) erhalten; benutzt man dagegen, wie Hittorf, Pt in Chromsäure als Vergleichselektrode, so werden die passiven Metalle scheinbar das Potential des Pt annehmen können.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 55 (1905).

1) D. h. $Cu_{\text{met.}}/I \text{ mol. } Cu_{\text{ion.}}$

ÜBERFÜHRUNGSZAHL KONZENTRIERTER KALILAUGE.

Von Gunmar Nordström.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie zu Göttingen.)

Der Zweck der nachstehenden Untersuchung war, die Ueberführungszahl konzentrierter Kalilauge als Funktion der Konzentration zu bestimmen, deren Kenntnis für die Theorie des Nickel-Eisen-Akkumulators von Wichtigkeit ist. Der zu den Versuchen angewandte Apparat ist in nebenstehender Fig. 17 schematisch wiedergegeben, in Wirklichkeit stehen aber die beiden U-Rohre einander parallel und senkrecht zum Verbindungsrohr. Die Höhe des Apparates war 270 mm, der innere Durchmesser der beiden U-Rohre 27 mm, der Durchmesser der Hahnbohrung 8 mm. Die vier Oeffnungen der U-Rohre waren verschlossen mit Gummipfropfen, durch welche die Leitungen zu den Elektroden führten. Damit die Gase, welche an den Elektroden frei werden, entweichen können, führten durch die betreffenden Pfropfen auch Glasrohre,

deren umgebogene obere Enden in kleine Gläser mit Wasser tauchten. Die Anode war aus Platin,

Fig. 17.

die Kathode aus Nickel. Der ganze Apparat war in einen Thermostaten gesenkt.

Es zeigte sich, dass nur eine kleine Strommenge durchgesandt werden konnte, so dass die Veränderung der Konzentration der Lauge klein war im Verhältnis zu der Konzentration selbst. Denn für grössere Stromstärken wurde die Erwärmung des Elektrolytes sehr beträchtlich; auch konnte die Zeitdauer eines Versuches nicht sehr lang gewählt werden, ohne dass die Diffusion störend wirkte. Es muss ja in der Umgebung des Hahnes eine neutrale Schicht mit unveränderlicher Konzentration während des ganzen Versuches beibehalten werden.

Wegen der Kleinheit der durch die Elektrolyse verursachten Konzentrationsveränderung konnte diese nicht durch Titration genügend genau festgestellt werden. Als brauchbare Methode ergab sich aber die Bestimmung der Veränderung des spezifischen Gewichtes.

Der Gang eines Versuches war der folgende. Vor dem Eingiessen der Lauge in den Apparat wurde dieser mit derselben Lauge ausgespült, um den Rest des früheren Spülwassers zu entfernen. Vernachlässigung hiervon kann erhebliche Fehler verursachen. Nach dem Eingiessen der Lösung wurde ein konstanter Strom durch den Apparat gesandt. Die Stromstärke war für die verschieden konzentrierten Laugen so gewählt, dass die Erwärmung durch den Strom ungefähr die gleiche war. Der Thermostat war so reguliert, dass die Temperatur im Apparat sich auf 18° hielt.

Nach Verlauf der Versuchszeit wurde der Hahn geschlossen, die anodischen und kathodischen Lösungen in zwei Flaschen gegossen, umgeschüttelt und die spezifischen Gewichte mittels eines Pyknometers bestimmt. Diese Bestimmung geschah für eine Temperatur möglichst nahe 15°, das Pyknometer wurde in ein Glas mit Wasser gestellt, bis sich die Temperatur ausgeglichen hatte. Bei einigen Versuchen fand die Bestimmung für zwei verschiedene Temperaturen statt, um die Temperaturkorrektur für verschiedene Konzentrationen zu ermitteln. Weiter wurde das Gewicht der ganzen anodischen und kathodischen Lösung durch Wägung (oder durch Volumenmessung) bestimmt.

Bei einigen Versuchen wurde, nach dem Schliessen des Hahnes, von der Lösung in dessen Nähe mit einer Pipette aufgesaugt und durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes gezeigt, dass eine unveränderte Schicht vorhanden war.

Die Wasserstoffblasen, die aus dem Glasrohr an der Kathode austreten, führen ein wenig Lauge mit sich, und dadurch wird das Wasser in dem kleinen Glase alkalisch. Doch ist dieser Umstand bei der Berechnung der Ueberführungszahlen zu vernachlässigen.

Es sollen jetzt die Gleichungen für die Versuche aufgestellt werden.

Der anodische Teil der Lösung wird, wenn $F = 96540$ Coulomb durch den Apparat gehen, die folgenden Veränderungen erleiden. An der

Anode wird $\frac{1}{2}O$ abgeschieden. Durch einen Querschnitt in der mittleren, neutralen Zone geht nOH nach der Anode hin, wenn n die Ueberführungszahl des Anions bedeutet; nach der Kathode hin geht $(1-n)K$. Wir erhalten also im ganzen, wenn Q Coulomb durchgegangen sind, für den anodischen Teil der Lösung die Veränderungen

$$-\frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{2}O + \frac{Q}{F} n OH - \frac{Q}{F} (1-n)K \\ = -\frac{Q}{F} (1-n) KOH + \frac{Q}{2F} H_2O.$$

Das erste Glied gibt die Veränderungen am gelösten Stoff an, das zweite Glied die Veränderung des Lösungswassers.

An der Kathode wird für F Coulomb ein Grammatom H abgeschieden. Wenn wir noch den Vorgang an einem Querschnitt in der neutralen Schicht betrachten, so erhalten wir als Gesamtveränderung des kathodischen Teiles der Lösung für Q Coulomb

$$-\frac{Q}{F} H + \frac{Q}{F} (1-n)K - \frac{Q}{F} n OH \\ = \frac{Q}{F} (1-n) KOH - \frac{Q}{F} H_2O.$$

Wir bezeichnen jetzt mit P_o die Gewichtsprocente an KOH der Lösung vor dem Versuche, mit P_a und P_k die Procente der anodischen und kathodischen Teile nach dem Versuche. Weiter seien m_{ao} und m_a die Gewichte des anodischen Teiles vor und nach dem Versuche, m_{ko} und m_k die entsprechenden Grössen für den kathodischen Teil. Wir haben dann in dem anodischen Teil vor dem Versuche

$$\frac{P_a}{100} m_{ao} \text{ g } KOH \\ \frac{100 - P_o}{100} m_{ao} \text{ g } H_2O.$$

Nach dem Versuche haben wir

$$\frac{P_a}{100} m_a \text{ g } KOH \\ \frac{100 - P_a}{100} m_a \text{ g } H_2O.$$

Nach dem oben Dargelegten ist

$$(a) \quad \frac{P_a}{100} m_a = \frac{P_o}{100} m_{ao} - \frac{Q}{F} (1-n) M_{KOH} \\ (b) \quad \frac{100 - P_a}{100} m_a = \frac{100 - P_o}{100} m_{ao} + \frac{Q}{2F} M_{H_2O},$$

wo M_{KOH} und M_{H_2O} die betreffenden Molekulargewichte angeben. Durch Addition der beiden Gleichungen erhalten wir

$$m_a = m_o - \frac{Q}{F} (1-n) M_{KOH} + \frac{Q}{2F} M_{H_2O}.$$

Versuchsnummer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
s_0	1,050	1,053	1,123	1,135	1,184	1,192	1,265	1,290
P_0	5,5	5,8	13,3	14,5	19,6	20,4	27,6	30,0
t (Minuten) . .	299	232	379	257	320	341	339	285
i (Ampère) . .	0,270	0,287	0,400	0,400	0,424	0,423	0,432	0,429
$(s_0 - s_a)10^{-5}$.	238	264	425	$\{(s_k - s_a)10^{-5}$	370	$\{(s_k - s_a)10^{-5}$	—	361
$(s_k - s_0)10^{-5}$.	262	270	472	$\{ \begin{matrix} = 611 \\ P_k - P_a \end{matrix}$	436	$\{ \begin{matrix} = 858 \\ P_k - P_a \end{matrix}$	470	441
$P_0 - P_a$. . .	0,257	0,286	0,443	$\{ \begin{matrix} = 0,630 \\ = 0,630 \end{matrix}$	0,3775	$\{ \begin{matrix} = 0,866 \\ = 0,866 \end{matrix}$	—	0,344
$P_k - P_0$. . .	0,284	0,292	0,492	—	0,445	—	0,456	0,420
m_a (Gramm) . .	237	190	250	254	251	264	—	255
m_k (Gramm) . .	234	192,5	256	258	262	264	278	247
$(1-n)_a$. . .	0,221	0,236	0,216	—	0,220	—	—	0,226
$(1-n)_k$. . .	0,231	0,229	0,226	—	0,228	—	0,220	0,210
Mittelwert . . .	0,226	0,2325	0,221	0,222	0,224	0,224	0,220	0,218

Diese Gleichung multiplizieren wir mit $\frac{P_0}{100}$ und subtrahieren dann davon die Gleichung (a). Wir bekommen

$$\frac{m_a}{100}(P_0 - P_a) - \frac{(100 - P_0)Q}{100F}(1-n)M_{KOH} + \frac{P_0}{100} \cdot \frac{Q}{2F}M_{H_2O},$$

und hieraus ergibt sich

$$1-n = \frac{F(P_0 - P_a)m_a}{Q(100 - P_0)M_{KOH}} - \frac{1}{2} \frac{P_0 M_{H_2O}}{(100 - P_0)M_{KOH}}.$$

Durch eine ganz analoge Betrachtung erhalten wir aus den kathodischen Beobachtungen

$$1-n = \frac{F(P_k - P_0)m_k}{Q(100 - P_0)M_{KOH}} - \frac{P_0 M_{H_2O}}{(100 - P_0)M_{KOH}}.$$

Aus dem auf 15^0 reduzierten spezifischen Gewicht s_0 der ursprünglichen Lösung und dem ebenfalls reduzierten spezifischen Gewichte s_a und s_k der beiden Teile nach dem Versuche wurden P_0 , $P_0 - P_a$ und $P_k - P_0$ berechnet.

Der Differentialquotient $\frac{dP}{ds}$ verändert sich nur wenig mit der Konzentration, und wir können setzen:

$$\frac{P_0 - P_a}{s_0 - s_a} = \frac{P_k - P_0}{s_k - s_0} = \frac{dP}{ds} = \frac{1}{\Delta},$$

wo Δ der Zuwachs von s bedeutet, wenn P um 1 sich vermehrt. Δ wurde berechnet aus der Tabelle von Pickering über das spezifische Gewicht der Kalilauge bei 15^0 (Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen 1905). Für jeden Versuch hat man, bei der Berechnung von $1-n$, den s_0 entsprechenden Wert von Δ anzuwenden.

Der Gehalt des angewandten Kaliumhydroxyd an Karbonat wurde bestimmt (nach Winkler), und ergab sich zu 2,4 Äquivalentprozent. Der Einfluss dieses Karbonatgehaltes ist wohl zu vernachlässigen.

Die obenstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse an. t bezeichnet die Versuchszeit, i die Stromstärke.

Bei dem Versuch VII ist die anodische Bestimmung misslungen. Bei den Versuchen IV

und VI ist dagegen die Analyse der ursprünglichen Lösung fehlerhaft gewesen; jedoch erhält man aus diesen Versuchen folgendermassen Werte für $1-n$. In den beiden Ausdrücken für $1-n$ können wir im Nenner und im zweiten Glied ohne merklichen Fehler für P_0 den Mittelwert von P_a und P_k setzen. Wenn wir den anodischen Ausdruck mit m_k , den kathodischen mit m_a multiplizieren, und dann addieren, so erhalten wir

$$(1-n)(m_k + m_a) = \frac{F(P_k - P_a)m_a m_k}{Q(100 - P_0)M_{KOH}} - \frac{P_0 M_{H_2O}}{(100 - P_0)M_{KOH}} \left(\frac{m_k}{2} + m_a \right),$$

woraus sich $1-n$ ergibt.

Wie man aus der Tabelle sieht, sind die Ueberführungszahlen für die betrachteten Konzentrationen nicht sehr verschieden, und als erste Annäherung kann der Mittelwert $1-n = 0,224$ gebraucht werden.

Wenn man, um grössere Genauigkeit zu gewinnen, $1-n$ als lineare Funktion von P darstellt, so erhält man durch graphische Interpolation:

P	5	10	15	20	25	30
$1-n$	0,230	0,227	0,225	0,222	0,220	0,217

Wenn man aber die Konzentration v in Mol KOH pro Mol H_2O rechnet, so erhält man die Gleichung:

$$1-n = 0,232 - 0,11 \cdot v,$$

die gültig ist für $0,017 < v < 0,14$.

Für verdünntere Lösungen als 5% ist $1-n$ grösser, als sich durch Extrapolation aus den obigen Resultaten ergibt. Nach den Bestimmungen von Kuschel¹⁾ würde ein Maximum bei etwa 2% sich befinden, das beträchtlich grösser ist, als die hier gefundenen Werte. Genaue Werte fehlen in diesem Gebiete noch. Für ganz verdünnte Lösungen liegen zahlreiche Bestimmungen vor; es sei erwähnt die von Denison und Steele²⁾, welche $1-n = 0,257$ für $0,1$ normale Lauge ergeben hat.

1) J. Kuschel, Wied. Ann. 13, 289 (1881).

2) R. B. Denison und B. D. Steele, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 110 (1906).

Von den erhaltenen Resultaten kann eine Anwendung auf den Edison-Akkumulator gemacht werden. Durch die Ueberführung finden in den Zellen, zunächst in der Nähe der Elektroden, Konzentrationsveränderungen statt, welche Veränderungen der EMK hervorrufen. Wir wollen den Einfluss dieser Erscheinung an der Nickeloxydelektrode untersuchen.

Zu dem Zwecke denken wir uns eine zweite, stromlose Nickeloxydelektrode in dem Teile der Lösung, wo noch die ursprüngliche Konzentration herrscht. Die Spannung zwischen diesen beiden Elektroden gibt dann direkt den gesuchten Einfluss der Konzentrationsveränderung an.

Der chemische Vorgang beim Entladen ist an einer Nickeloxydelektrode der folgende¹⁾:

Durch den Vorgang im Elektrolyte erleidet die Lösung in der unmittelbaren Nähe der arbeitenden Elektrode die Veränderung

wo n die Ueberführungszahl für die da herrschende Konzentration ist. Wenn wir noch hinzu die Veränderung durch den chemischen Prozess an der Elektrode addieren, so erhalten wir die Gesamtveränderung:

Wir haben also eine Konzentrationskette mit Ueberführung von KOH , und sowohl gelöster Stoff, als Lösungsmittel sind an der Konzentrationsverschiebung beteiligt. Für die EMK der Polarisation gilt bei Berücksichtigung der Aenderung der Ueberführungszahl mit der Konzentration die Formel:

$$E = RT \int_{v_1}^{v_2} \left\{ \frac{1 - n}{v} + 2 \right\} \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv.$$

$R = 0,861 \cdot 10^{-4}$ ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p der Dampfdruck der Lösung. v_1 ist der Konzentration (in Mol KOH pro Mol H_2O) an der stromlosen Elektrode, v_2 die an der arbeitenden.

1) J. Zedner, Z. f. Elektroch. 12, 463 (1906).

Wir haben die empirisch bestimmten Funktionen n und p einzusetzen. Für $v > 0,1$ ist $\frac{\partial \ln p}{\partial v}$ konstant¹⁾ und negativ, wir sagen gleich $-a$. Wir erhalten also, wenn wir noch den gefundenen Ausdruck für $1 - n$ einführen:

$$E = -RTa \int_{v_1}^{v_2} \left\{ \frac{0,232 - 0,11 \cdot v}{v} + 2 \right\} dv,$$

$$E = -RTa \left\{ 0,232 \ln \frac{v_2}{v_1} + (2 - 0,11)(v_2 - v_1) \right\}.$$

Die Konstante a hat den Wert 3,9. Wenn wir das, und ausserdem $R = 0,861 \cdot 10^{-4}$, $T = 291$ einsetzen und Briggsche Logarithmen einführen, so erhalten wir schliesslich:

$$E = -0,052 \log \frac{v_2}{v_1} - 0,184 (v_2 - v_1)$$

als Ausdruck für die Veränderung der EMK durch die Konzentrationsverschiebung an der Nickeloxydelektrode.

Um z. B. eine Erniedrigung der EMK um 0,04 Volt hervorzurufen, wäre eine Konzentrationserhöhung von $v = 0,1$ (24 %) zu $v = 0,22$ (41 %) nötig. Es ist bei dieser Berechnung angenommen, dass der gefundene Ausdruck für $1 - n$ bis zu $v = 0,22$ gültig ist, was wohl angenähert zutrifft. Die eintretende Polarisation ist natürlich von der Entladungsstromdichte abhängig, denn je kleiner die Stromdichte ist, in desto höherem Grade hat die entstandene Konzentrationsverschiebung Zeit, sich durch Diffusion auszugleichen. Nach den Kurven in der oben zitierten Arbeit von Zedner wurde z. B. die oben angenommene Polarisation von 0,04 Volt eintreten: bei 0,02 Amp. Stromstärke nach Entladung von etwa $\frac{1}{2}$ Amp/Stunden, bei einer Stromstärke von 0,3 Amp. aber schon nach Entladung von etwa $\frac{1}{4}$ Amp/Stunden.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dolezalek ausgeführt, und ich will ihm hiermit für alle wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

(Eingegangen: 19. Januar.)

1) F. Dolezalek, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 5, 99 (1903).

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Erdalkalisalzen in kolloidaler und gelatinöser Form. D. R.-P. Nr. 178763, Kl. 12m, Gruppe 2. Patentiert vom 7.2.05 ab, ausgegeben am 11.12.06. Erdalkalisalze in kolloidaler und gelatinöser Form, in welcher diese Salze ganz andere Eigenschaften und Reaktionen zeigen als die entsprechenden kristallinen Verbindungen, entstehen in organischer,

vorzugsweise alkoholischer Lösung. Methylalkohol löst wasserfreies BaO zu einer Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein Methylat des Ba in kristallisiertem Zustande hinterlässt. Es kann auch durch Aether aus seiner methylalkoholischen Lösung gefällt werden. Fügt man der Lösung wässrige oder weingeistige H_2SO_4 hinzu, so fällt eine bisher unbekannte Form des BaSO_4 aus als schwammig gelatinöser Niederschlag, welcher leicht mit Methylalkohol auszuwaschen