Am heutigen Tage feiert unser hochverehrtes Mitglied,

Herr Geheimer Regierungsrat und Professor

Dr. Hans Landolt,

seinen 70. Geburtstag.

Die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft, deren Interessen er durch seine Arbeiten so mannigfache und wertvolle Förderung gebracht hat, widmet ihm zu diesem Tage ihre aufrichtigsten Glückwünsche.

BEMERKUNGEN ÜBER ELEKTRODENPOTENTIALE.

Von F. Haber.

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Bei einer Durchsicht der Litteratur über die Elektrodenpotentiale, zu der mich die zweite Auflage meines „Grundrisses der Elektrochemie“¹⁾ nötigte, bin ich dem Missstande begegnet, dass die Potentiale der Oxydations- und Reduktions-

¹⁾ Herr Lorenz hat in in seinem „Elektrochemischen Praktikum“ (Göttingen 1901) S. 169 ff. die Art, wie ich die Vorzeichen der Potentiale in der ersten Auflage angegeben habe, als ungeeignet bezeichnet. Herr Lorenz tritt dafür ein, dass die Metalloïdpotentiale gleich den Metallpotentialen so definiert werden, dass ihr Vorzeichen einheitlich auf die Lösung, und nicht so, dass es bei ersteren auf die Elektrode und bei letzteren auf die Lösung bezogen wird. Ich pflichte Herrn Lorenz vollständig bei, aber ich kann nicht finden, dass ich jene Inkonsequenz begangen habe. Ich habe allerdings (S. 114 und S. 116 der genannten Schrift) zwei graphische Darstellungen der Potentiale gegeben, bei denen die Vorzeichen sich auf die Elektrode beziehen, aber jede von beiden enthält neben den Metalloïdelektroden die Wasserstoffelektrode, deren Vorzeichen dort ebenfalls auf die Elektrode bezogen ist. Ich habe

elektroden vielfach in einer Bezeichnungsweise gegeben werden, welche die Zusammenstellung mit den Metallpotentialen recht erschwert. Für die Metallpotentiale haben wir durch Wilsmore's¹⁾, dem Nernstschen Arbeitskreise entstammende Zusammenfassung und Neubestimmung der Werte eine sehr willkommene Einheitlichkeit. Auch die doppelte Zählung, welche darin besteht, dass die einen das Potential H_2/H' $^{1/1}$ norm. mit Nernst, die anderen das

diese Darstellungen gewählt, damit der Leser die Kettenpotentiale beliebiger Kombinationen mit den im äusseren Stromkreis erscheinenden Elektroden vorzeichen direkt aus der Tabelle abnehmen kann und im Text diese (aus Schulzwecken erfolgte) Umkehrung der Vorzeichen besonders bemerkt. In dem vorliegenden kleinen Beitrag zur Systematik der Potentiale bezieht sich das Vorzeichen natürlich durchweg auf die Lösung, wie aus der Ableitung der Grundformel deutlich hervorgeht.

¹⁾ Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chemie **35**, 291 (1900), **36**, 92 (1901).

Maximum der Kapillarkonstante in der Ostwaldschen Festsetzung (0,560 Volt unter der Normalelektrode) als Nullmarke ansehen, würde nur in wenigen Fällen Schwierigkeiten mit sich bringen, besonders wenn man sich entschliesse, durch die Indices α und r , oder ähnliche Zeichen anzudeuten, ob die Beziehung auf die absolute (α) Ostwaldsche Nullmarke, oder auf die relative (r) Nernstsche Vergleichsgrösse des Wasserstoffpotentials gemeint ist. Abegg und Cl. Immerwahr¹⁾ haben in diesem Sinne absolute und relative Potentiale unterschieden, Wilsmore hat den Uebergang von der einen zur anderen Zählung durch seine doppelte, auf Ostwalds²⁾ Eingreifen hin erfolgte Berechnung der Tabelle der elektrolytischen Potentiale sehr bequem gemacht. Bei den Oxydations- und Reduktionselektroden liegt das anders. Ganz allgemein tritt das Bestreben auf, für diese Elektroden die Formel von van't Hoff für die Reaktionsisotherme zu verwenden. Peters³⁾, der in dieser Richtung vorangegangen ist, hat den Wert $\lg K$, welcher in diesem Fall stets in der Elektrodenformel auftritt, für seinen Fall der Ferri/Ferro-Elektrode berechnet. K ist hier die Gleichgewichtskonstante des Elektrodenvorganges und steht in nächster Beziehung zu jener Grösse, die wir bei Metallen und Metalloiden nach Nernst elektrolytische Lösungstension nennen. Nun hängt der Zahlenwert von $\lg K$ ganz davon ab, welche Nullmarke man für die Voltzählung an der Elektrode wählt. Dabei ist mehrfach keine der beiden erwähnten Nullmarken, sondern das Potential der Normalelektrode selbst als Nullmarke genommen worden, und so ist man genötigt, von Fall zu Fall ein besonderes und öfters zeitraubendes Studium der gewählten Einheiten an diese Werte von $\lg K$ zu knüpfen. Ich glaube, es wäre sehr wertvoll, wenn man sich entschliesse, den gefälligen Begriff des elektrolytischen Potentials, welchen Wilsmore eingeführt hat, auch auf die Oxydations- und

Reduktionselektroden auszudehnen, wodurch diese Unbequemlichkeiten beseitigt würden. Wie das zu machen ist, lässt sich schon aus einer kurzen Angabe in Ostwalds¹⁾ Grundriss entnehmen. Luther²⁾, der in seinen ungemein wichtigen Untersuchungen über Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen diese Materie berührt, hat den Gegenstand in sehr kondensierter Form durch eine kleine Bemerkung gekennzeichnet. Er sagt: „Man kann zweckmässig die Nernst-Peterssche Beziehung in eine einzige Formel bringen, deren Vorzeichen für alle Arten von Elektroden gültig sind.“

π Elektrode $\rightarrow \pi$ Elektrolyt =

$$\pi_o + \frac{RT}{\nu F} [\sum \alpha \ln C_n - \sum \alpha \ln C_h].$$

In dieser Formel bedeutet π_o das, was Wilsmore inzwischen das elektrolytische Potential genannt hat. „ α “ bedeutet die Molekularkoeffizienten, C_n sind die Konzentrationen der Stoffe in der niederen Oxydationsstufe, welche unter Aufnahme von νF_+ in die Stoffe der höheren Oxydationsstufe übergehen, deren Konzentrationen durch C_h angedeutet sind.“

Im Verfolg seiner Mitteilung giebt dann Luther, wo er für π_o Zahlenwerte zu benutzen Gelegenheit hat, Daten, die wir danach im Ostwald-Wilsmoreschen Sinne ohne weiteres elektrolytische Potentiale in absoluter Zählung nennen können.

Auf die Ableitung der Formel geht Luther in der angezogenen Stelle nicht ein, und auch Crotochino³⁾ und Sullivan⁴⁾, die sich ausführlicher mit dem Gegenstand befassen, haben einen Punkt dabei, welcher die Vorzeichen betrifft, nicht näher beleuchtet.

Ich möchte meinerseits deshalb eine Bemerkung machen, welche die Formelableitung betrifft, einige der Werte kurz besprechen und eine Ueberlegung und einige Zahlen, welche auf

1) Abegg und Cl. Immerwahr, diese Zeitschrift **7**, 478 (1901).

2) Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chemie **35**, 291 (1900), **36**, 92 (1901).

3) Peters, Zeitschr. für physikal. Chemie **26**, 193 (1898), vergl. Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie **4**, (1898), 544, sowie die später citierten Arbeiten von Sullivan, Schaum, Crotochino.

1) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie. 3. Aufl., 457.

2) Luther, Zeitschr. für physikal. Chemie **34**, 490 (1900) und **36**, 385 (1901).

3) Crotochino, Zeitschr. für anorg. Chemie **24**, 225 (1901).

4) Sullivan, Zeitschr. für physikal. Chemie **28**, 535 (1899).

die korrespondierenden thermischen Daten Bezug haben, anfügen.

Was zunächst die Formelableitung anlangt, so ist darauf hinzuweisen, dass die durch Nernst (vergl. das Spätere) möglich gewordene Anwendung von van't Hoffs Formel der Reaktionsisotherme auf den Vorgang an einer Einzelelektrode die allgemeinste Form für die Definition von deren Potential sein dürfte. Vergewahrtige man sich, dass an einer Einzelelektrode beim Stromfluss ein Stoff oder eine Stoffgruppe unter Aufnahme von $\nu \oplus$ oder von $\nu \ominus$, wo $\oplus$ oder $\ominus$ Elektrons oder Ladungseinheiten zu je 96540 Coulomb mit dem eingeschriebenen Vorzeichen bedeuten, in einen anderen Stoff oder eine andere Stoffgruppe übergehen! Auf einen Vorgang dieser Art kann man die Gleichung der Reaktionsisotherme ebenso anwenden, wie auf den elektrochemischen Gesamtvorgang, für den sie durch Bredig (l. c.) und Knüpfner¹⁾ zuerst mit experimentellem Erfolg benutzt worden ist.

Ich bediene mich im wesentlichen der Symbole, mit denen Nernst die Reaktionsisotherme in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie giebt, indem ich diese Möglichkeit darstelle.

Der Vorgang sei

$\mu_1 a_1 + \mu_2 a_2 + \dots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots + \nu \oplus$
 $\rightleftharpoons \mu_1' a_1' + \mu_2' a_2' + \dots + n_1' A_1' + n_2' A_2' \dots$,
 worin $a_1 a_2 \dots a_1' a_2'$ mit den Molekülzahlen $\mu_1 \mu_2 \dots \mu_1' \mu_2'$ reagierende feste Stoffe bezeichnen. Die Konzentrationen der Molekülgattungen $A_1, A_2 \dots A_1', A_2' \dots$ seien $C_{\text{versch.}}', C_{\text{versch.}}'' \dots C_{\text{entst.}}', C_{\text{entst.}}'' \dots$. Beim Ablauf des Gleichungsvorganges fließen $\nu \oplus$ von der Elektrode in die Lösung. Um den Vorgang rückgängig zu machen, müssen danach $\nu \oplus$ aus der Lösung in die Elektrode fließen. Besteht zwischen Lösung und Elektrode der Potentialsprung E , wo E das Vorzeichen der Lösung trägt, so wird nach den grundlegenden Nernstschen Prinzipien ein osmotischer Arbeitsgewinn A aus dem Vorgange einen elektrischen Arbeitsaufwand $E \nu \oplus$ zur Umkehrung bedingen. Somit ist $A = E \nu \oplus = \nu \cdot E \cdot F$ und

$$E = \frac{RT}{\nu F} \left[\ln K - \ln \frac{C_{\text{entst.}}'^{\mu_1'} \cdot C_{\text{entst.}}''^{\mu_2'} \dots}{C_{\text{versch.}}'^{\mu_1} \cdot C_{\text{versch.}}''^{\mu_2} \dots} \right].$$

1) Knüpfner, Zeitschr. für physikal. Chemie **26**, 225 (1898).

Wird der zweite Logarithmus in den Klammern gleich Null, so wird

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln K.$$

Diesen Wert will ich nach Wilsmore das elektrolytische Potential des Vorganges nennen und als ep_T bezeichnen. Es soll ferner $ep_{A,T}$ bedeuten, dass dieses elektrolytische Potential in absoluter (Ostwaldscher) Zählung, $ep_{r,T}$ dass es in relativer (Nernstscher) Zählung ausgedrückt ist. Der Index T bezieht sich auf die Temperatur.

Der Elektrodenvorgang ist in diesem Falle ein Oxydationsvorgang. Ist er ein Reduktionsvorgang, so bleibt die Gleichung die nämliche, nur sind statt $\nu \oplus$ vielmehr $\nu \ominus$ zu setzen. Die elektrische Arbeit ist dann nicht $E \nu \oplus$, sondern $E \nu \ominus$, d. i. $= -E \nu F$, und die Formel lautet

$$-E = \frac{RT}{\nu F} \left[\ln K - \ln \frac{C_{\text{entst.}}'^{\mu_1'} \cdot C_{\text{entst.}}''^{\mu_2'} \dots}{C_{\text{versch.}}'^{\mu_1} \cdot C_{\text{versch.}}''^{\mu_2} \dots} \right]$$

Wird der zweite Logarithmus in der Klammer gleich Null, so wird

$$-E = \frac{RT}{\nu F} \ln K, \text{ oder } E = -\frac{RT}{\nu F} \ln K.$$

Wieder können wir diesen Wert als ep_T bezeichnen und $ep_{A,T}$, bzw. $ep_{r,T}$, je nach der Art der Zählung unterscheiden. ep_T ist das elektrolytische Potential des Vorganges bei T Grad. Wir erhalten also

$$E = ep_T + \frac{RT}{\nu F} \cdot \ln \frac{C_{\text{entst.}}'^{\mu_1'} \cdot C_{\text{entst.}}''^{\mu_2'} \dots}{C_{\text{versch.}}'^{\mu_1} \cdot C_{\text{versch.}}''^{\mu_2} \dots}$$

Das zweite Glied ist also hier, wo negative Elektrons in den Vorgang eingehen, positiv.

Diese zweite, für Reduktionsvorgänge gültige Formel ist die Luthersche. Stellt die chemische Gleichung eines reversiblen Elektrodenvorganges von rechts nach links gelesen einen Oxydationsvorgang dar, so bedeutet sie von links nach rechts gelesen einen Reduktionsvorgang. Man kann also in der That alle Vorgänge als Reduktionsvorgänge darstellen und erhält dann in allen Fällen die zweite, mit der Lutherschen übereinstimmende Formel, bei welcher die Reduktionsprodukte im Zähler, die Oxydationsprodukte im Nenner des logarithmischen Gliedes stehen. In der ersten Formel für Oxydationsvorgänge stehen umgekehrt die Reduktionsprodukte im Nenner, die Oxydationsprodukte im

Zähler. Diese Formel geht durch Vertauschen von Zähler und Nenner also in die zweite über, wobei nach bekannten elementar-mathematischen Grundsätzen das Vorzeichen des Logarithmus sich umkehrt.

Am einfachsten übersieht sich das wohl an einem Beispiel.

I. Zinkelektrode.

Vorgang:

Formel mit Benutzung der Lösungstension:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}^{++}}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Zn}}}{c_{\text{Zn}^{++}}}.$$

Formel nach der Reaktionsisotherme:

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{2F} \ln K - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{++}}, \\ &= e\phi_T - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{++}}. \end{aligned}$$

Nach Luther wäre zu formulieren:

$$E = e\phi_T + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Zn}^{++}}}.$$

Wilsmore, der bei seiner Schreibweise von der Lösungstension ausgeht, setzt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{++}}$$

und
$$E = e\phi_T - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{++}}.$$

In jedem Falle ist $C_{\text{Zn}} = K^1$. C_{Zn} ist der Lösungsdruck im Konzentrationsmaass, welchen Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie als Lösungstension bezeichnet. Alle Formulierungen kommen, wie man mit einem Blicke sieht, zahlenmässig auf dasselbe hinaus. Alle Wilsmoreschen Potentiale, die $e\phi$ für 18°, also $e\phi_{18}$ geben, sind also sofort in diesen verschiedenen Schreibweisen benutzbar. Dass die Angabe der Werte von $e\phi_T$ vor jener der Werte von K oder $\lg K$ praktische Vorzüge hat, springt in die Augen. Vom Standpunkt der Theorie ist zu beachten, dass bei den reversiblen Vorgängen an der Einzelelektrode eine ausgezeichnete (freiwillige) Ablaufrichtung des Vorganges uns nicht ohne weiteres entgegentritt. Man weiss also angesichts einer Angabe von K , d. i. einer Angabe des Gleichgewichtsverhältnisses entstehender und verschwindender Stoffe, nicht immer sogleich, welche Stoffe als entstehende und welche als ver-

schwindende betrachtet sind. Die Angabe der $e\phi_T$ -Werte lässt ein analoges Bedenken nicht aufkommen, sofern man nur grundsätzlich das Vorzeichen auf die Lösung bezieht.

Die van't Hoffsche Reaktionsisotherme ist die eine der beiden Hauptgrundlagen der chemischen Dynamik, die andere ist die Formel von Helmholtz-Massieu, beide hängen durch die van't Hoffsche Gleichung der Reaktionsisochore oder, um van't Hoff's eignen Ausdruck zu benutzen, durch die Formel des beweglichen Gleichgewichtes zusammen. Es ist bekanntlich das Verdienst von Nernst, dass wir den Vorgang an der Einzelelektrode, der durch die Formeln von Helmholtz und van't Hoff, bei letzterer selbst unter Mitberücksichtigung der Dissociationslehre, immer unzugänglich blieb, fassen und determinieren können. Der Kreisprozess, durch welchen Nernst diese fundamentale Aufgabe löste, liefert z. B. für den Fall der Zinkelektrode unmittelbar

$$A = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{++}}.$$

Das Vorgehen, welches hier empfohlen wird, ist eine Benutzung desselben Nernstschen Kreisprozesses in anderer Ausdrucksweise. Man muss also diese Anwendung der Reaktionsisotherme auf den Vorgang an der Einzelelektrode durchaus in den Kreis der von Nernst erschlossenen ergochemischen Beziehungen rechnen.

Ich möchte einige Beispiele hinzufügen, ehe ich auf die Beziehungen des elektrolytischen Potentials zu den Wärmegrössen bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen eingehe. Voranzuschicken ist noch, wie sich aus den Werten der Einzelpotentiale, die durch die geschilderte Benutzung der Reaktionsisotherme gewonnen werden, die Kettenpotentiale ableiten. Man subtrahiert den Potentialsprung an derjenigen Elektrode, wo Reduktion stattfindet, oder mit anderen Worten, den Potentialsprung an jener Elektrode, welcher innerhalb der Lösungen (nicht etwa im äusseren Stromkreis) der positive Strom zufliesst, von dem Potentialsprung an der anderen Elektrode¹⁾.

1) Das stimmt mit dem von Lorenz (l. c., S. 168) beobachteten und begründeten Vorgehen überein. Ein Druckfehler bezüglich des Vorzeichens (S. 168 oben) bei Lorenz sei im Interesse des Schülers angemerkt.

1) Vergl. Danneel, diese Zeitschr. 6 (1899), 293.

II. Die Wasserstoffelektrode.

Bei dieser Elektrode ist der Vorgang:

Die Formel der Reaktionsisotherme wird:

$$E = ep_T - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{H^+}^2}{c_{H_2}}$$

Wir führen die Zahlenwerte ein und erhalten für $T = 273 + 18^\circ$:

$$E_{18} = ep_{18} - \frac{0,1983}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{c_{H^+}^2}{c_{H_2}}$$

ep_{18} ist nach Wilsmore $\pm 0,0$ in relativer und $-0,277$ in absoluter Zählung.

Indessen ist eine kleine Besonderheit hier zu beachten, wo es sich um ein Gas und nicht um einen festen Stoff handelt. E_{18} ist gleich ep_{18} nach Wilsmore, wenn der Druck des Wasserstoffgases 1 und wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 1 ist. Bezeichnet man den Gasdruck mit D (gemessen in Atmosphären), so ist also D_{H_2} statt c_{H_2} in der Formel zu lesen. Die Beziehung zum Lösungsdruck giebt sich hier durch folgende Formeln. Es ist

$$\begin{aligned} E_{18} &= 0,1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P_H}{p_H} \\ &= \frac{0,1983}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P_H^2}{p_H^2} \end{aligned}$$

Weiter ist bekanntlich:

$$P_H^2 : P_{H_2}^2 = D_{H_2} : D'_{H_2},$$

wo D_{H_2} als der Druck einer Atmosphäre gleich 1 und somit $P_H^2 = P_{H_2}^2 D'_{H_2}$ ist. P_H^2 ist demgemäss das Quadrat des Lösungsdruckes des Wasserstoffes, bei atmosphärischem Druck und 18° C. also:

$$\begin{aligned} E &= \frac{0,1983}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P_H^2 \cdot D'_{H_2}}{p_H^2} \\ &= 0,1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} P_H \\ &\quad - \frac{0,1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291}{2} \lg^{10} \frac{p_H^2}{D'_{H_2}} \end{aligned}$$

III. Auch bei der Chlorelektrode und Jodelektrode sind kleine Eigenheiten, weshalb ich sie hier erwähne.

Dem Vorgang

entspricht die Formel:

$$-E = \frac{0,1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Cl^+}^2}{C_{Cl_2}} \right],$$

$\lg^{10} K$ ist von Sullivan (l. c.) bestimmt worden, der für 25° 57,756 aus seinen sehr gut stimmenden Messungen ableitet. Bildet man wieder das elektrolytische Potential

$$E_T = ep_T + \frac{0,1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \lg^{10} \frac{C_{Cl^+}^2}{C_{Cl_2}},$$

so ergibt sich für ep_{25} aus dieser Bestimmung von $\lg^{10} K$ der Wert $-1,675$ Volt; ep_{25} sonach $-1,398$ Volt. Das elektrolytische Chlorpotential bei 18° sollte damit auf < 1 Millivolt übereinstimmen, denn setzen wir die Formel von Helmholtz für die Ionisation des Chlors an, wobei nach den zuvor über das Vorzeichen entwickelten Grundsätzen zu schreiben ist:

$$-E = \frac{Q}{23110} - T \frac{dE}{dT},$$

und beachten wir, dass E gleich dem Sullivan'schen Wert für ep_{25} ist, wenn die Chlorelektrode bestimmt ist durch gelöstes $\frac{1}{1}$ molares Chlor und $\frac{1}{1}$ normale Cl^- -Ionen, ferner dass die Ionisationswärme für Chlor 39200 cal. beträgt und dass $\frac{39200}{23110} = 1,7$ ist, so kommt

$$1,675 = 1,7 - 298 \frac{dE}{dT},$$

wonach $\frac{dE}{dT}$ so klein ist, dass ep_a im Intervall 25° bis 18° C. sich nicht nennenswert ändert. Mit Smales Messung, aus der Wilsmore ep_{18} für Chlor rechnet, besteht eine starke Unstimmigkeit. Der Wilsmoresche Wert $ep_{18} = -1,694$ und $ep_{18} = -1,417$ bedeutet eine noch stärkere Diskrepanz, als es im ersten Augenblick scheint, weil Sullivans Wert für ep_{25} das Potential einer Chlorelektrode angiebt, wenn dieselbe bestimmt wird durch gelöstes $\frac{1}{1}$ molares Chlor, Wilsmores Wert das Potential einer Chlorelektrode, wenn sie durch gasförmiges Chlor von Atmosphärendruck bestimmt wird. Wollte man Sullivans Zahlen so umrechnen, dass sie mit den Wilsmoreschen direkt vergleichbar sind, so käme man auf $ep_{25} = -1,644$ Volt. Ich glaube, dass man, bis weitere Messungen vorliegen, gut thut, den Wert von Sullivan als den richtigen zu nehmen.

Für die Jodelektrode ist das Gleichgewicht

zu beachten. Hat man eine Lösung vor sich, welche gelöstes Jod und Jodionen, also folglich

auch Trijodionen enthält, so kann man den Vorgang an einer in sie eingesenkten reversiblen Elektrode beliebig beschreiben durch

Am natürlichsten ist es, die erste Formulierung zu wählen und danach die Formel zu bilden. Dieselbe wird

$$-E = \frac{0,1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{J'}^2}{C_{J_2}} \right],$$

wo nun $\frac{0,1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \lg^{10} K$ wieder gleich

ep_T zu setzen ist. Wilsmore geht im wesentlichen übereinstimmend vor. Für die Auswertung von ep_T ist vornehmlich wichtig, welchen Wert man für C_{J_2} als Einheit nimmt. Definiert man (Fall I) ep_T so, dass es gleich E_T ist, wenn die Konzentration des in Form von J_2 gelösten Jodes gleich 1 und die Konzentration der J' -Ionen ebenfalls gleich 1 ist, so stempelt man einen irrealen Fall zum Normalfall, da wir eine Lösung nicht herstellen können, welche diese Eigenschaften vereinigt. Definiert man ep_T (Fall II) so, dass es gleich E_T ist, für den Fall, dass eine Elektrode in $\frac{1}{1}$ norm. J' -Ionenlösung gesenkt und letztere danach mit Jod gesättigt wird, so ist eine solche Elektrode leicht experimentell herstellbar, aber da an ihr wegen des Zusammentritts von J' und J_2 zu J_3' weder die Jodionen, noch das in Form von Molekülen vorhandene J_2 eine ohne weiteres durchsichtige Konzentration und vor allem ganz und gar nicht die Konzentration 1 haben, so ist der ep_T -Wert systematisch nicht klar bestimmt. Wilsmore giebt deshalb seinen Wert $-0,520$ (ep_{r18}) mit aller Reserve. Der Wert hat — was in seiner Definition begründet ist — das Angenehme, mit der Zahl für den Jod-Knickpunkt¹⁾ zu coincidieren und entspricht von den beiden erörterten möglichen Definitionen der zweiten. Die um rund 40 Millivolt abweichenden Werte (etwa $-0,560$), welche aus Crotoginos und Küsters Angaben folgen würden, verfehlt Wilsmore nicht, anzuführen. Ich habe des Vergleiches wegen aus Crotoginos Daten für jodgesättigte Jodionenlösung ep nach der ersten Definition berechnet. Für die Konzentration des Jodes, welches in jodgesättigter Jodkalium-

lösung in Form von J_2 auftritt, habe ich mit Crotogino die Löslichkeit in reinem Wasser, und zwar im Mittel aus den von Crotogino angezogenen Angaben von Jakowkin und von Noyes und Seidensticker zu $0,001338$ Mol pro Liter bei 25^0 gesetzt. Für die Konzentration der J' -Ionen habe ich die Messungen von den letztgenannten Forschern benutzt, welche lehren, dass Jodkalium und Trijodkalium in jodgesättigter Jodkaliumlösung bei 25^0 mit grosser Annäherung die gleiche Konzentration haben, endlich habe ich mit Crotogino die übliche Näherungsannahme gemacht, dass beide Salze den gleichen Dissoziationsgrad bei gleicher Verdünnung haben. Das liefert für ep_{a25} den Wert $-0,94$ Volt, für $ep_{r25} = -0,663$ Volt. Der Wert ist mit einer kleinen Unsicherheit der Rechnung wegen der gemachten Näherungsannahme über die Dissoziationsgrade von Jod- und Trijodkalium behaftet. Auch weisen die Zahlen von Crotogino einen kleinen (von ihm diskutierten) Gang auf. Es ist zu beachten, dass dieser Wert von $-0,94$ Volt, wenn er auch nicht durch unmittelbare Verwirklichung der Definition von ep , nämlich durch Herstellung einer Lösung zu realisieren ist, die gleichzeitig $\frac{1}{1}$ norm. in Bezug auf J' -Ionen und $\frac{1}{1}$ molar in Bezug auf J_2 ist, doch keineswegs unherstellbar ist. Er ist vielmehr nahezu gleich dem Wert, der in einem etwa $0,004$ n. jodgesättigten Jodkalium beobachtet wird¹⁾.

¹⁾ Es liegt nahe, das Jodpotential durch das Ferro/Ferripotential zu kontrollieren. Seubert und Dorrer haben nämlich das Gleichgewicht $FeCl_3 + KJ \rightleftharpoons FeCl_2 + 2K + J$ untersucht, und man kann ihren Daten entnehmen, bei welchen Konzentrationsverhältnissen der Umsatz, den sie von beiden Seiten her studierten, zum Stehen kommt. So geben sie an, dass Gleichgewicht herrscht, wenn die Lösung, welche von Haus aus war $0,01$ norm. für KJ und $0,01$ norm. für $FeCl_3$, zu $86,7\%$ Umsatz erfahren hat. Sie ist dann offenbar $0,00133$ norm. in Bezug auf $FeCl_3$ und $0,00867$ norm. in Bezug auf $FeCl_2$. Die Ferri-Ferro-Elektrode zeigt für diese Lösung nach Peters $E_a = -0,94$ Volt. Die ursprünglich an Jodkalium $0,01$ norm. Lösung ist nach $86,7\%$ Umsatz $0,00133$ norm., während sie an gelöstem Jod (J_2), von dem sie ursprünglich 5 Millimole pro Liter enthielt, nun $9,38$ aufweist. Leider reichen diese Daten nicht, um daraus das ep_a des Jodes zu berechnen, aber man sieht, dass diese Zahlen im ungefähren zum Werte ep_a (Jod) $-0,940$ passen. (Seubert und Dorrer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 411, cf. auch Seubert und Rohrer, dieselbe Zeitschr. **7**, 137, und Seubert und Gaab, dieselbe Zeitschr. **9**, 212.)

¹⁾ Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1557.

IV. Die Ferro-Ferri-Elektrode.

Der Vorgang ist:

Die Arbeit beim Vorgang ist $E\oplus = EF$, und E ergibt sich nach van't Hoff

$$E = 0,1983 \cdot 10^{-3} T \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}} \right].$$

Setzt man $T = 17^0 \text{ C.}$ und den Wert

$$0,1983 \cdot 10^{-3} \cdot 290 \cdot \lg^{10} K = ep,$$

so ergibt sich

$$E = ep - 0,0575 \lg^{10} \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}}.$$

ep berechnet sich in diesem Falle aus den Daten von Peters und gemäss der graphischen Darstellung desselben in relativer Zählung zu $-0,710$ und in absoluter Zählung zu $-0,987$ Volt; Luther (l. c.), der den Wert gelegentlich anderer Betrachtungen benutzt, giebt ihn abgerundet mit $-0,99$ Volt an.

V. Die Permanganat-Elektrode.

Die Arbeit ist $E5\ominus = -E \cdot 5F_+$.

Die van't Hoff'sche Formel lautet

$$-E = \frac{0,1983 \cdot 10^{-3} T}{5} \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Mn^{++}} \cdot C_{H_2O}^4}{C_{MnO_4'} \cdot C_{H'}^8} \right]$$

Hier tritt eine Besonderheit ans Licht, der wir überall dort begegnen, wo Wasser in der Reaktionsgleichung auftritt. Wasser ist der einzige Stoff, den es sich nicht empfiehlt, in Molen pro Liter zu rechnen, denn so natürlich es ist, den Normalfall dahin zu beschreiben, dass die Lösung $\frac{1}{11}$ norm. in Bezug auf Mn^{++} , MnO_4' , H' -Ionen ist, so unnatürlich ist es, $\frac{1}{11}$ norm. Wasser, also eine Lösung mit 18 g Wasser im Liter, als Normalfall zu definieren. Hier rechnet man vielmehr naturgemäss die Konzentration des reinen Wassers als eins. Zwei Konzentrationen C_{H_2O} und C_{H_2O}' verhalten sich nun stets wie die Dampfdrucke

$$C_{H_2O} : C_{H_2O}' = \delta : \delta',$$

wo δ und δ' die Dampfdrucke sind. Dabei ist C_{H_2O} als Konzentration des reinen Wassers, welchem der Dampfdruck δ zugehört, 1, und folglich

$$C_{H_2O}' = \frac{\delta'}{\delta},$$

somit wird die Formel

$$-E = \frac{0,1983}{5} 10^{-3} T \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Mn^{++}}}{C_{MnO_4'} \cdot C_{H'}^8} \cdot \frac{\delta'^4}{\delta^4} \right].$$

Setzen wir wieder $T = 18^0 \text{ C.}$ und

$$-\frac{0,1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291}{5} \lg K = ep,$$

so wird

$$E_{18} = ep_{18} + \frac{0,0575}{5} \lg^{10} \frac{C_{Mn^{++}}}{C_{MnO_4'} \cdot C_{H'}^8} \cdot \frac{\delta'^4}{\delta^4}.$$

Das Glied $\frac{\delta'^4}{\delta^4}$ pflegt man gleich 1 zu betrachten.

Dass der Wert eventuell messbare Grösse besitzen kann, hat Glaser¹⁾ gelegentlich seiner Studien über die Knallgaskette bemerkt.

Diese und dergleichen Potentiale lassen sich schlecht messen, indem sie zwar erlauben, mittels einer platinirten Platinelektrode einen Wert zu finden, welcher offenbar dem korrekten Wert nahesteht, während sie sich bei Aenderung der maassgeblichen Konzentrationen nicht exakt, sondern höchstens annähernd in der aus der Formel vorauszusehenden Weise aufwärts und abwärts verschieben. Es kann dies auch in keiner Weise Wunder nehmen.

Wir wissen genau, dass eine platinirte Platinelektrode auf die Reaktion

anspricht, denn wir stellen eine Sauerstoffelektrode her, indem wir platinirtes Platin zugleich mit Wasser, Sauerstoff und Hydroxyl-Ionen, welche ja in keiner wässrigen Lösung fehlen, in Kontakt setzen. Schreiben wir nun in Beachtung des Wasserdissociations-Gleichgewichtes die Formel der Permanganat-Elektrode

so lehrt uns der Vergleich, dass eine Elektrode, welche die korrekte Messung dieses Potentials bei auf- und niedersteigenden Konzentrationen der Mn^{++} - und MnO_4' -Ionen gestatten würde, nur für diese Ionen und für OH' -Ionen empfindlich, für O_2 aber schlechterdings unempfindlich sein müsste. Wir wissen aber von der Sauerstoffelektrode her, dass platinirtes Platin für O_2 empfindlich ist und gelöster Sauerstoff fehlt in keiner Lösung, so gut wir sie auch entlüften. Wir können dies dahin fassen: Die Elektrode verhält sich zum Vorgang, wie der Resonator zum Ton. Platinirtes Platin ist ein Resonator, der sowohl auf die Ionisation des Sauerstoffes, als auf die Reduktion des Permanganates anspricht. Sind gelöster Luftsauerstoff, MnO_4'

¹⁾ Glaser, diese Zeitschrift 4, 373 (1898).

Mn^{++} - und OH^{-} -Ionen zugleich an der Elektrode zugehen, so können wir nicht erwarten, dass der auf beide Vorgänge ansprechende Resonator den einen korrekt ohne Störung durch den anderen wiederklingt.

Umgekehrt muss man sich eher wundern, dass nicht rasche, freiwillige Sauerstoffentwicklung am platinieren Platin eintritt. Das absolute Potential des Permanganates ist zu $-1,76$ gemessen worden. Danach ist es einigermaassen überraschend, dass Sauerstoffgas am platinieren Platin nicht stromweise auftritt, obwohl der Sauerstoff nur $-1,38$ Volt daran aufweist, und obwohl platinierter Platin auf beide Vorgänge anspricht. Die Reaktion

$2 MnO_4' + 3 H_2O = 2 Mn^{++} + 2\frac{1}{2} O_2 + 6 OH'$ findet also unter der starken Triebkraft von $0,38$ Volt am platinieren Platin nur höchst langsam statt. Der Fall ist in vieler Art analog dem, welchen uns Zink in Schwefelsäure bietet. Am Zink erfährt der Wasserstoff eine Ueberspannung¹⁾, am platinieren Platin, welches mit Uebermangansäure in Kontakt steht, der Sauerstoff.

Das Eigenartige des Falles liegt in folgendem. Kombinieren wir eine Permanganatelektrode mit einer Sauerstoffelektrode zur Kette, so vollzieht sich der oben formulierte Vorgang, den wir besser schreiben können

unter Arbeitsgewinn. Nun ist aber die Permanganatelektrode, die ja gleich der Sauerstoffelektrode aus platinieren Platin besteht, nichts anderes als eben diese Kette im Zustande chemischen Kurzschlusses. Der chemische Kurzschluss führt also hier keineswegs zu raschem Reaktionsablauf. Es scheint mir, dass sich das schwer anders verstehen lässt, als mit Benutzung des von Luther immer hervorgehobenen Begriffes der Einstellungsgeschwindigkeit²⁾. Die Sachlage am platinieren Platin, das in Permanganat- und lufthaltige Schwefelsäure taucht, sieht sich mit Benutzung desselben so an: Der Vorgang der reversiblen Permanganatreduktion stellt sich relativ sehr rasch, jener der reversiblen Sauerstoff-Ionisation in Gegenwart der Permanganatlösung sehr langsam ein. Daher bestimmt

jener nahezu, aber nicht ganz ausschliesslich, das Potential. Wäre das Verhältnis beider Einstellungsgeschwindigkeiten, am Maassstabe unserer messtechnischen Hilfsmittel beurteilt, unendlich, so wäre am platinieren Platin die Formel für die reversible Permanganatreduktion leicht korrekt zu bestätigen. In diesem Falle wäre eine saure Permanganatlösung an platinieren Platin ewig haltbar, während man bei einem endlichen Verhältnis der Geschwindigkeiten den mit den Thatsachen übereinstimmenden Schluss ziehen muss, dass sie in einer endlichen Zeit Sauerstoff abgibt, wenngleich dies nicht in kurzen Beobachtungszeiten auffällig wird.

Man kann nun noch fragen, ob das Potential von $-1,76$ für die Permanganatreduktion wenigstens annähernd ein charakteristisches ist. Das ist jedenfalls anzunehmen, da das Potential bei Aenderungen der Acidität wenn auch nicht scharf, so doch annähernd der ergochemischen Gleichung gemäss sich ändert (Crotogino l. c.).

Anders liegt es bei einigen weiteren Oxydationselektroden, deren Werte Crotogino (l. c.) höchst wechselnd findet¹⁾.

Nun ist es wohl ein feststehender Brauch, dass man dort, wo die Ermittlung der Potentiale Schwierigkeiten findet, die Thomsonsche Regel zur Feststellung von Näherungswerten benutzt. Die Werte, welche dieselbe für Oxydations- und Reduktionselektroden liefert, sind bisher nicht berücksichtigt worden. Die Wärmen der Elektrodenvorgänge hat Ostwald, der diese wichtige Materie zuerst, und zwar für Metalle und Metalloide, untersucht hat, Ionisationswärmen genannt. Seinem Vorgehen folgend ist es recht einfach, auch für Oxydations- und Reduktionselektroden die bezüglichen Grössen zu ermitteln. Nun wird man die Wärme eines Vorganges wie

nicht gern mit dem für Metall- und Metalloid-ionisationen so überaus glücklichen Namen der Ionisationswärme belegen mögen. Ich glaube, man könnte vielmehr „Teilwärme“ sagen und bei einem Umsatz von der Art:

die Teilwärme der Permanganatreduktion (das

1) Caspari, diese Zeitschrift 6, 37.

2) Man vergleiche Ostwald, diese Zeitschrift 6, 40.

1) Zur Theorie und experimentellen Behandlung solcher Elektroden vergleiche man die wertvollen Darlegungen und Versuche von Luther, Zeitschrift für physikal. Chemie 30, 652 (1899).

ist diejenige der unmittelbar voranstehenden Gleichung) und die Teilwärme der Oxydation des Ferro-Ions zu Ferri-Ion unterscheiden. Die Summe der Teilwärmen ist naturgemäss danach die Reaktionswärme (Wärmetönung) des Umsatzes.

Die Wärme des Vorganges:

kann man nun aus Thomsons Messungen¹⁾ leicht ableiten, wenn man mit Ostwald²⁾ für die Reaktion

oder auch $\text{Fe}'' + \oplus = \text{Fe}''' - 12100$ „

setzt. Man findet dann für diese Permanganatreduktion 202340 cal. oder pro 1 F $\frac{202340}{5}$ = 40468 cal. Danach liefert die Thomsonsche Regel -1,75 Volt.

Wir dürfen also für die Permanganatelektrode setzen:

$$E_T = -1,75 + T \frac{dE}{dT},$$

gemessen ist für E_T der Wert -1,76.

Die kathodische Teilwärme der Permanganatreduktion ist also 40468 cal. pro Valenz. Analoge Grössen sind die folgenden (siehe die untenstehende Tabelle).

Die Werte unter „Volt gemessen“ sind für die drei ersten Fälle die Bancroft-Neumannschen Daten, welche Ostwald in seinen Grundriss der allgemeinen Chemie aufgenommen hat. Luther hat ausgeführt, dass die Messung der Chromsäure zweifellos unzutreffend und der richtige Wert aus chemischen Gründen bei -1,7 bis -1,8 Volt gelegen sein muss. Danach wäre

1) Thermochem. Untersuchungen, Leipzig 1882, II 449ff.

2) Allgemeine Chemie II, 1, 955 (1893). — Grundriss d. allgem. Chemie (1899), III. Aufl., S. 281.

der Temperaturkoeffizient dieser Elektrode, wie der der Permanganatelektrode, sehr klein und die nach Thomsons Regel berechnete Zahl sehr nahe mit der Wahrheit übereinstimmend.

Zu dem Oxydationspotential des Hydroperoxydes ist folgendes zu bemerken. Ich habe im Anfang dieses Jahres ausgeführt¹⁾, dass es aus theoretischen Gründen bei -1,40 Volt in relativer Zählung liegen muss. Denselben Schluss hat Luther (l. c.) gezogen. Ich habe bei jener Gelegenheit ausgeführt, dass es von der Elektrode abhängt, ob wir das Oxydations- oder Reduktionspotential des Hydroperoxydes messen. Spricht die Elektrode auf den Vorgang

an, so messen wir letzteres, spricht sie auf den Vorgang

an, so messen wir ersteres.

Eine Elektrode, welche auf eine gewöhnliche Lösung von Hydroperoxyd in verdünnter Schwefelsäure so ansprache, dass sie das Oxydationspotential zeigte, ist bisher nicht bekannt. Ich habe indessen geglaubt, den Wert -1,7 Volt (absolute Zählung) unter die Reihe der gemessenen Potentiale aufnehmen zu dürfen auf Grund der Beobachtung, dass man ihn leicht erhält, wenn man die Lösung des Hydroperoxydes in Schwefelsäure anders bereitet. Die gewöhnliche Art ihrer Herstellung besteht darin, dass man Hydroperoxyd zu verdünnter Schwefelsäure setzt. Mischt man aber 30 prozentige Lösung von Hydroperoxyd (käuflich, rein von E. Merck, Darmstadt) mit konzentrierter Schwefelsäure unter sorgsamer Eiskühlung und verdünnt hiernach, so erhält man eine Lösung, welche mit jener Veränderlichkeit,

1) Diese Zeitschrift 7, Heft 31 (1901).

Nr.	I. Vorgang	II. Wärme pro Valenz	III. Volt, berechnet nach Thomsons Regel	IV. Volt, gemessen
1	$\text{MnO}_4' + 8\text{H}' + 5\ominus = \text{Mn}'' + 4\text{H}_2\text{O}$	40468	-1,75	-1,76
2	$\text{CrO}_4'' + 8\text{H}' + 3\ominus = \text{Cr}''' + 4\text{H}_2\text{O}$	40300	-1,74	-1,40
3	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}' + 2\ominus = \text{Mn}'' + 2\text{H}_2\text{O}$	34594	-1,50	-1,63
4	$\text{FeCy}_6''' + \ominus = \text{FeCy}_6''''$	26900	-1,16	-0,713
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}' + 2\ominus = 2\text{H}_2\text{O}$	46200	-2,00	-1,70
6	$\text{Cl}_2 + 2\ominus = 2\text{Cl}'$	39900	-1,73	-1,675 (25° C.)
7	$\text{Fe}''' + \ominus = \text{Fe}''$	12100	-0,52	-0,987 (17° C.)
8	$\text{Cu}'' + \ominus = \text{Cu}'$	circa Null	-0,0	-0,79 (25° C.)

welche durch Konzentrationsverhältnisse bedingt ist, das Potential von $-1,7$ an platinisiertem Platin aufweist. Auf das Einzelne der Sache soll später eingegangen werden. Hier wird es genügen, zu bemerken, dass man auf diese Weise aus gegebenen Mengen Hydroperoxyd, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure je nach der Reihenfolge des Zusammenbringens zwei Lösungen erhält, die eine mit einem Potential unter dem Sauerstoff, die andere mit einem Potential, welches entsprechend darüber liegt. Nach v. Baeyer und Villiger¹⁾ ist die Lösung mit dem hohen Potential als eine solche von verdünnter Caroscher Säure zu bezeichnen. Es ist gewiss, dass sie nicht identisch mit einer gewöhnlichen Lösung von Hydroperoxyd ist. Die Promptheit, mit der sie gegen Jodkalium reagiert, die relative Beständigkeit, die sie gegen Permanganat hat, kennzeichnen das zur Genüge. Indessen steht sie zweifellos mit dem Oxydationsmittel Hydroperoxyd in dem innigsten Zusammenhang. v. Baeyer und Villiger geben ihr die Formel: $H-SO_4-OH$, so dass sie als ein gemischtes Anhydrid der Schwefelsäure mit der Säure Hydroperoxyd — denn dass Hydroperoxyd eine Säure ist, haben Bredig²⁾ und Calvert³⁾ zur Evidenz gezeigt — sich betrachten lässt. Bose⁴⁾ wie Wilsmore haben interessante Beobachtungen darüber gemacht, dass an der Sauerstoffelektrode beim Zuwarten ein Potentialanstieg und eine Bildung von Hydroperoxyd zu beobachten sind. Ich möchte darauf hinweisen, dass es nicht nötig ist, daraus mit Bose zu schliessen, dass in diesem Falle ein neues, von dem bekannten verschiedenes Hydroperoxyd entstanden ist, welches dieses Oxydationspotential verursacht. Denn die Sache kann so liegen, dass hier Hydroperoxyd neben Caroscher Säure vorhanden ist. Solche Lösungen kann man sich leicht herstellen, indem man die beiden Flüssigkeiten mischt, welche man erhält, wenn man Hydroperoxyd einmal in konzentrierte Schwefelsäure einträgt und danach verdünnt, das andere

Mal mit verdünnter Säure zusammenbringt, ja man hat sie ohne weiteres vor sich, wenn man im ersteren Falle beim Eintragen des Hydroperoxydes in die konzentrierte Säure nicht sorgsam genug kühlt. Eine derartige gemischte Lösung erlaubt den chemischen Nachweis des Hydroperoxydes und den physikalischen des hohen Potentials am platinisierten Platin. Man kann versuchen, eine Sauerstoffelektrode ohne Sauerstoff mit ihrer Hilfe darzustellen, indem man sie so wählt, dass sie gleiche Mengen des Hydroperoxydes in der gewöhnlichen Form und in Form der Caroschen Säure enthält. Dieser Versuch fällt aber nicht befriedigend aus und belehrt zugleich, wie es kommt, dass man Hydroperoxyd zugegen haben und doch ein hohes Potential beobachten kann. Um das Resultat, das sich ergibt, mit einem Wort zu beschreiben, so sieht es sich so an, als ob das Hydroperoxyd an der Berührungsfläche Lösung: Elektrode sehr rasch verschwände (durch Katalyse) und deshalb seinen erniedrigenden Einfluss auf das Potential neben dem erhöhenden Einfluss der an der Elektrode stabileren Caroschen Säure nicht zur entsprechenden Geltung brächte. Rührt man kräftig, so wird demgemäss das Potential hinabgedrückt, aber eine ruhige Einstellung tritt dann nicht ein.

Die Gleichung, aus welcher die Wärme berechnet ist, lautet in der Tabelle

In der That käme man zu einem unverwendbaren Wert, wenn man schreiben wollte

Denn da das Potential in saurer Lösung gemeint, bzw. gesucht ist, so besteht der Vorgang nicht bloss in einer Bildung von OH' -Ionen, sondern dieser Bildung folgt ihr Zusammentritt mit H' -Ionen zu undissociiertem Wasser auf dem Fusse, wobei zufolge dem Wasserdissociations-Gleichgewicht kein Arbeitsverlust erfolgt. Deshalb ist hier für die Wärme des Vorganges nicht der der zweiten Gleichung entsprechende Wert von 32500 cal pro Valenz, sondern der um die Dissociationswärme des Wassers 13700 cal höhere Wert von 46200 cal in die Tabelle gesetzt, welcher der ersten Gleichung entspricht. Diese Ueberlegung ist beim Aufstellen der Wärmegrößen stets zu beachten.

1) v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutschen chem. Ges. **33**, I, 124 und 858; II, 1569, 2479 und 2488; III, 3387.

2) Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622 (1901).

3) Calvert, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, 513 (1901).

4) Bose, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, I (1901).

Die Wärme für den Vorgang an der Ferrocyan/Ferricyanelektrode habe ich aus der Angabe hergeleitet, dass

Das zugehörige Potential stammt aus der schönen Arbeit von Schaum¹⁾. Die drei letzten Wärmen entnehme ich Ostwalds Berechnung und Zusammenstellung der Ionisationswärmen, die Potentiale den angezogenen Arbeiten von Sullivan, Peters und Luther. Diese drei Potentiale und das der Ferrocyan/Ferricyanelektrode sind epa -Werte und die Temperatur, für die sie gelten, ist beigelegt.

Um die Werte für epa von einer Temperatur auf eine andere umzurechnen, ist die Helmholtzsche Formel anzuwenden. Geht der Vorgang unter Aufnahme negativer Ladungen, wie es bei den Vorgängen der Tabelle der Fall ist, voran, also nach dem Schema

so ist nach Helmholtz

$$-E = \frac{Q}{23110} - T \frac{dE}{dT},$$

wo Q die Teilwärme pro Valenz ist. Sind alle maassgeblichen Konzentrationen gleich 1, so ist $-E = -epa$, also

$$epa_T = \frac{-Q}{23110} + T \frac{dE}{dT}.$$

Die Kenntnis von epa_T , Q und T liefert $\frac{dE}{dT}$ und die Voraussetzung, dass Q in einem begrenzten Temperaturgebiet unabhängig von T , und somit $\frac{dE}{dT}$ in diesem Gebiet konstant ist, liefert aus diesen Daten den Gang von epa_T mit wechselnder Temperatur. Die Voraussetzung,

1) Diese Zeitschrift 5, 316.

dass $\frac{dE}{dT}$ in dem betrachteten Temperaturintervall konstant ist, liefert auch

$$\frac{epa_T + \frac{Q}{23110}}{epa_{T'} + \frac{Q}{23110}} = \frac{T}{T'}.$$

Zu demselben Resultate gelangen wir mit derselben Voraussetzung, dass Q in den Grenzen T und T' konstant ist, mittels der Formel des beweglichen Gleichgewichtes. Bekanntlich liefert deren Integration mit Hilfe der gedachten Voraussetzung für Q'

$$\ln K - \ln K' = \frac{Q'}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right).$$

Nun ist $epa_T = -\frac{RT}{vF} \ln K$, wenn der Vorgang

unter Aufnahme negativer Ladungen erfolgt, also mit Einführung elektrischen Maasses

$$\frac{epa_T}{T} - \frac{epa_{T'}}{T'} = \frac{-Q'}{0,2394 \cdot v \cdot F} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right).$$

Q' bedeutet hier die Teilwärme für v Valenzen. Setzen wir die Teilwärme für eine Valenz wie zuvor gleich Q , so wird

$$\frac{epa_T}{T} - \frac{epa_{T'}}{T'} = \frac{-Q}{23110} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right).$$

Das geht, wie man sogleich sieht, durch einfache Umformung über in

$$\frac{epa_T + \frac{Q}{23110}}{epa_{T'} + \frac{Q}{23110}} = \frac{T}{T'}.$$

Wie weit sich mit diesen Hilfsmitteln der Gang der elektrolytischen Potentiale stimmend berechnen lässt, hängt natürlich von dem Maasse der Brauchbarkeit ab, das im einzelnen Falle den gemessenen Zahlen innewohnt.

(Eingegangen: 14. November.)

REPERTORIUM.

NEUERE WASSERKRAFTANLAGEN.

(Ein Auszug aus der technischen Litteratur.)

Von H. Mahn, Karlsruhe.

Die Ausnutzung des Wassers als Triebkraft für industrielle Anlagen hat mit den Fortschritten, welche die Technik des Motorenbaues und die Anwendung hochgespannter Ströme in der letzten Zeit gemacht hat, in einem solchen Maasse zugenommen, dass eine Uebersicht über die bemerkenswertesten Veröffentlichungen in der

technischen Litteratur dem Leser dieser Zeitschrift willkommen sein dürfte. Ich folge daher gern der Aufforderung der Schriftleitung, alljährlich einige Berichte über diesen für jeden Elektrochemiker höchst wichtigen Gegenstand zu erstatten, wobei hauptsächlich, jedoch nicht allein, die für die elektrochemische Industrie