schen Wissenschaft und auf der Blüte und Ausbreitung der wissenschaftlichen organischen Chemie in Deutschland beruhen. Indem wir auf diese wahre und entscheidende Grundlage unseres Vorranges in der organisch-chemischen Technik hinweisen und damit zum lebhaften geistigen Wettbewerb einladen, fördern wir an

unserem Teile das wichtige Band, welches den gewaltig aufstrebenden Staat über dem Meere mit unserer Heimat verbindet.

Karlsruhe. Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen: 1. März.)

SPANNUNGSREGULIERUNG FÜR DYNAMOMASCHINEN IM ELEKTROCHEMISCHEN LABORATORIUM.

Von *Sergius Maximowitsch*.

Im elektrochemischen Laboratorium, und zwar namentlich im Fabriksbetriebe kommt es vor, dass Akkumulatoren zu Versuchszwecken auf elektrochemischem Gebiete nicht zur Verfügung

Fig. 86.

stehen. Man ist dann genötigt, direkt mit Maschinenstrom zu arbeiten, doch liegt meist die normale Maschinenspannung weit über der erforderlichen.

Um einige Fälle zu erwähnen. Es soll versuchsweise ein galvanoplastisches Bad mit einer

Lichtmaschine betrieben werden oder auch ein Bad zur Elektrolyse von Chloralkalien oder ein Versuchsbad zur Aluminiumdarstellung.

Die gewöhnlichen Reguliervorrichtungen der Dynamomaschine, nämlich die Verwendung des Nebenschlussregulators oder die Verringerung der Tourenzahl der Antriebsmaschine reichen hier nicht mehr aus, um mit der notwendigen Spannung arbeiten zu können.

Da der Fall häufig vorkommt, mag es einige Fachgenossen interessieren zu erfahren, in welcher Weise man sich dann durch eine einfache, vom Verfasser als praktisch befundene Vorrichtung behelfen kann. Beistehende kleine Skizze verdeutlicht dieselbe.

Der zur Aufnahme des Extrastromes dienende Kontakt *o* wird mit dem ersten Kontakt des Regulierwiderstandes durch einen Kurzschliesser verbunden, und zur Speisung der Stromerregung lässt sich dann das geringe Spannungsgefälle *a* — *b* vermittelst der Kurbel verwenden.

Die obige Vorrichtung scheint bisher anderweitig nicht verwendet worden zu sein, denn in der elektrotechnischen Litteratur hat Verfasser keine diesbezüglichen Angaben finden können.

(Eingegangen: 20. März.)

ÜBER OXYDATIONS- UND REDUKTIONSPOTENTIALE.

Von *Karl Schaum* und *Richard von der Linde*.

Zur Erweiterung, resp. Berichtigung früherer Mitteilungen¹⁾, sollen im folgenden einige Potentialmessungen besprochen werden, welche wir an Gemischen von Ferri- und Ferrocyanosalzen, sowie von Sulfit und Sulfat ausgeführt haben. Da die Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten, resp. -elektroden in zahlreichen Abhandlungen²⁾ entwickelt worden ist,

darf an dieser Stelle auf eine theoretische Darlegung verzichtet werden.

I. Messungen an Ferri-Ferrocyanagemischen.

Die früheren Versuche über die zweckmässigste Herstellung der unangreifbaren Elektroden liessen erkennen, dass platinirte, unausgeglühte *Pt*-Elektroden allen anderen vorzuziehen sind. Diese *Pt*-Elektroden, welche mittels eines *Pt*-Drahtes

¹⁾ K. Schaum, diese Zeitschr. **5**, 316 (1899), **7**, 483 (1901); Marburger Sitzungsberichte, 1898, 59; 1902, 21.

²⁾ Vergl. bes. Peters, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193 (1898); Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 652

(1899); **34**, 490 (1900); **36**, 385 (1901); Crotochino, Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 225 (1901); Haber, diese Zeitschr. **7**, 1043 (1901); Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 398 (1902).

in Glasrohr eingeschmolzen waren, wurden nach Peters¹⁾ abwechselnd kathodisch und anodisch in Schwefelsäure polarisiert und zuletzt schwach mit Sauerstoff beladen, sodann in konzentrierter Ferrocyanidlösung eingestellt, mit siedendem Wasser abgespült und in die Versuchslösung eingetaucht. Das anhaftende Wasser änderte die Konzentration derselben nur unmerklich. Während der Versuchsdauer wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet, welcher nach Peters durch Waschen mit alkalischem Ferrosulfat, saurem Permanganat und alkalischem Pyrogallol gereinigt und zwecks Annahme der richtigen Temperatur durch eine lange, enge Kupferspirale, sowie durch zwei mit Versuchslösung gefüllte, im Thermostaten befindliche Liebig'sche Kugelapparate geleitet wurde. Die Gewichtsabnahme im Messgefäß, infolge Verdunstung, war unwesentlich.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah nach der Poggendorff-Du Bois-Reymond'schen Kompensationsmethode mit Hilfe eines Ostwald'schen Dekadenrheostaten und eines Lippmann'schen Kapillarelektrometers mit vertikaler Kapillare. Als Normalelement diente das Weston-Element, dessen E. M. K. [1,019 + 0,00004 (20—t°) Volt] durch Vergleichen mit einem von der Reichsanstalt geprüften Clark-

Element kontrolliert wurde. Die Normalelektrode war nach dem Schema $Hg | HgCl | 0,1-n. KCl$ zusammengesetzt:

$$\pi = 0,613 + 0,0008 (t^{\circ} - 18) \text{ Volt.}$$

Die Lösung befand sich in einem hohen cylindrischen Gefäß aus Normalglas; die Firma Schott in Jena hat uns in dankenswerter Weise eine grössere Anzahl solcher Gläser hergestellt und freundlichst überlassen. Durch einen aufgedrehten Ebonitdeckel wurden sechs Elektroden eingeführt; eine siebente Oeffnung diente zur Aufnahme des mit KCl -Gelatine beschickten Hebers, resp. zum Eintitrieren der Lösungen; zwei weitere Oeffnungen ermöglichten das Durchleiten des N -Stromes.

Um eine Beeinflussung der Dissociation durch Zufügen eines gleichnamigen Ions zu vermeiden, wurden Ferricyankaliumlösung (0,0250 normal) und Ferrocyanatriumlösung (0,0273 normal) gemischt.

Die Tabelle 1 enthält die Resultate unserer Messungen bei 25° und bei 50°. Die Lösungen bei den Versuchen 1 bis 13 waren durch Zufügen von Ferro- zu Ferricyansalzlösung, diejenige bei den Versuchen 14 bis 26 in umgekehrter Weise hergestellt.

Das negative Vorzeichen in den Kolonnen für $\Pi_{25^{\circ}}$ und $\Pi_{50^{\circ}}$ bedeutet Umkehr der Stromrichtung, d. h. nunmehr ist die Normalelektrode Kathode.

1) l. c.

Tabelle 1.

Nummer	Mol Ferricyansalz im Liter	Mol Ferrocyanalz im Liter	$\Pi_{25^{\circ}}$ der Kette	$\pi_{25^{\circ}}$ an der Pt-Elektrode	Aus dem Molverhältnis berechnet		Aus dem Ionenverhältnis berechnet		$\Pi_{50^{\circ}}$ der Kette	$\pi_{50^{\circ}}$ an der Pt-Elektrode	Aus dem Molverhältnis berechnet		Nach der Helmholtz'schen Formel berechnet	
					log $K_{25^{\circ}}$	log $k_{25^{\circ}}$	log $K_{25^{\circ}}$	log $k_{25^{\circ}}$			log $K_{50^{\circ}}$	log $k_{50^{\circ}}$	Q für die stromliefernde Reaktion	q für die Reaktion $FeCy_6''' \rightarrow FeCy_6''''$
1	0,0249	0,00014	0,210	0,828	1,29	11,75	1,41	11,87	—	—	—	—	—	—
2	0,0248	0,00027	0,193	0,812	1,31	11,79	1,42	11,90	—	—	—	—	—	—
3	0,0245	0,00054	0,170	0,789	1,22	11,69	1,33	11,81	0,143	0,772	0,573	10,40	11370	22420
4	0,0243	0,00080	0,160	0,778	1,22	11,69	1,34	11,80	—	—	—	—	—	—
5	0,0238	0,00130	0,143	0,762	1,16	11,64	1,25	11,72	0,116	0,750	0,549	10,45	10740	20920
6	0,0234	0,00179	0,135	0,753	1,17	11,63	1,24	11,70	—	—	—	—	—	—
7	0,0227	0,00248	0,125	0,743	1,15	11,62	1,20	11,66	0,097	0,732	0,553	10,47	10600	20380
8	0,0217	0,00356	0,115	0,733	1,16	11,62	1,19	11,65	—	—	—	—	—	—
9	0,0208	0,00455	0,107	0,726	1,15	11,63	1,16	11,64	0,077	0,711	0,542	10,45	10740	20910
10	0,0192	0,00630	0,097	0,715	1,18	11,62	1,15	11,61	—	—	—	—	—	—
11	0,0167	0,00910	0,084	0,702	1,16	11,62	1,11	11,57	0,045	0,680	0,540	10,36	12780	22010
12	0,0147	0,0110	0,075	0,694	1,16	11,63	1,09	11,57	—	—	—	—	—	—
13	0,0122	0,0137	0,067	0,686	1,17	11,65	1,09	11,57	0,030	0,664	0,507	10,41	11740	21640
14	0,0122	0,0137	0,067	0,686	1,17	11,65	1,09	11,57	0,028	0,663	0,475	10,39	12290	22190
15	0,0103	0,0161	0,059	0,677	1,19	11,65	1,09	11,55	—	—	—	—	—	—
16	0,00833	0,0182	0,050	0,669	1,19	11,68	1,08	11,56	0,011	0,645	0,511	10,41	11900	22070
17	0,00577	0,0210	0,037	0,656	1,19	11,67	1,06	11,54	—	—	—	—	—	—
18	0,00417	0,0228	0,026	0,645	1,18	11,67	1,03	11,52	—0,017	0,618	0,471	10,39	12450	22350
19	0,00326	0,0237	0,019	0,637	1,18	11,65	1,01	11,47	—	—	—	—	—	—
20	0,00227	0,0248	0,009	0,627	1,19	11,65	1,01	11,47	—0,035	0,600	0,491	10,41	11870	21930
21	0,00164	0,0255	—0,001	0,618	1,17	11,66	0,82	11,47	—	—	—	—	—	—
22	0,00119	0,0260	—0,011	0,608	1,16	11,63	0,94	11,41	—0,052	0,582	0,527	10,43	11040	21210
23	0,00073	0,0265	—0,023	0,595	1,17	11,63	0,96	11,42	—	—	—	—	—	—
24	0,00049	0,0268	—0,028	0,590	1,26	11,62	1,04	11,50	—	—	—	—	—	—
25	0,00025	0,0270	—0,039	0,579	1,38	11,74	1,15	11,61	—0,078	0,556	0,810	10,72	9840	19720
26	0,00012	0,0272	—0,046	0,573	1,56	12,04	1,35	11,73	—	—	—	—	—	—
Mittelwerte aus 3 bis 24:					1,18	11,65					0,522	10,42	11680	21730

Die Konstanten K_{25^0} für das Gleichgewicht der stromliefernden Reaktion, sowie die Konstanten k_{25^0} („elektrische Gleichgewichtskonstante“) ¹⁾ wurden nach der van't Hoff'schen Formel

$$F_o \pi = RT \ln k \frac{C_i}{C_o}$$

berechnet, indem einmal für $\frac{C_i}{C_o}$ das Verhältnis

der molekularen Konzentration der Salze, das andere Mal das Ionen-Konzentrationsverhältnis eingesetzt wurde. Die Ionen-Konzentrationen wurden aus den (nur von den Kaliumsalzen bekannten) Leitfähigkeiten abgeleitet, und können demgemäss nur annähernd richtig sein.

Die Konstanten stimmen aber unter sich weit besser, wenn das Molenvverhältnis eingesetzt wird, wie die Tabelle 1 zeigt. In diesem Falle weichen nur die Werte erheblich vom Mittel ab, welche an Lösungen erhalten wurden, in welchen die Normalität eines der Salze weniger als 0,0005 betrug, was nicht wunderbar ist. Bei der Berechnung der Mittelwerte wurden diese Beobachtungen daher ausgeschlossen. Setzt man für $\frac{C_i}{C_o}$ das Ionenverhältnis, so zeigen die Konstanten einen ausgesprochenen Gang. Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades wurden offenbar zu viele unzutreffende Voraussetzungen gemacht, beispielsweise über die Art des Zerfalles (es wurde angenommen, dass die Dissoziation nicht stufenweise erfolgt) u. s. w.

Das Schwanken für K_{50^0} ist bei den grösseren Fehlerquellen und bei der erheblichen Empfindlichkeit des Wertes K gegen kleine Unterschiede für Π (vergl. Beobachtung 13 und 14) in Betracht der Kleinheit der gemessenen Potentialdifferenzen erklärlich.

Kombiniert man zwei Pt -Elektroden in Ferri-Ferrosalz-Gemischen mit verschiedenem Konzentrationsverhältnis, so lässt sich (wenn man von der Flüssigkeitskette absieht) die Arbeitsleistung dieses Elementes auf osmotischem Wege zu

$$F_o \pi = RT \ln \frac{C_i}{C_o} \cdot \frac{C_o'}{C_i'}$$

ableiten ²⁾.

In der Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten π -Werte für einige Kombinationen der gemessenen Elektroden zusammengestellt.

Die Uebereinstimmung ist hier, wie nach den mitgeteilten Ergebnissen zu erwarten war, ebenfalls am besten, wenn das Molenvverhältnis der Berechnung zu Grunde gelegt wird.

Wenn die Wärmetönung für diese Art von Konzentrationsketten gleich Null wäre, beim Mischen der beiden Lösungen also keine Wärme-

Tabelle 2.

Elektroden	π_{25^0}		π_{50^0}	
	ber. aus Ionenverhältnis	gefunden	ber. aus Molverhältnis	gefunden
3-22	0,158	0,177	0,170	0,190
5-20	0,120	0,135	0,136	0,150
7-18	0,089	0,098	0,100	0,114
9-16	0,052	0,057	0,059	0,066

tönung infolge Dissoziationsänderung u. s. w. aufträte, so müsste nach der Helmholtz'schen

Gleichung $F_o \pi = q + F_o T \frac{d\pi}{dT}$ die Beziehung

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}$$

gelten, die E. M. K. also proportional der absoluten Temperatur sein. In erster Annäherung ist dies der Fall, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Elektroden	Π_{25^0}	Π_{50^0}	
		gefunden	berechnet
3-22	0,181	0,190	0,196
5-20	0,135	0,150	0,146
7-18	0,098	0,114	0,106

In der Tabelle 1 sind die Wärmetönungen Q für die Reaktion

$Hg + Fe Cy_6''' + Cl' \rightarrow Fe Cy_6'''' + Hg Cl$ (fest) und q für die Reaktion

eingetragen, wie sie sich nach der Helmholtz'schen Formel berechnen. Vergleicht man die Mittelwerte mit den Zahlen, welche sich nach der van't Hoff'schen Formel

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

ergeben, so findet man gute Uebereinstimmung: Nach der Helmholtz'schen Formel berechnet:

$$Q = 11680 \quad q = 21730$$

Nach der van't Hoff'schen Formel berechnet:

$$Q = 11580 \quad q = 21670$$

II. Messungen an Sulfit-Sulfatgemischen.

Um festzustellen, ob auch solche Elektroden, bei denen das Oxydations- und das Reduktionsmittel nichtisomere ¹⁾ Ionen bilden, die angeführten Gesetzmässigkeiten erkennen lassen, haben wir die Potentiale von Natriumsulfit-Kaliumsulfatgemischen gemessen.

Die Einstellung der Elektroden bot grosse Schwierigkeiten; am besten gelang dieselbe, wenn man die Elektroden längere Zeit in konzentrierter Sulfitlösung stehen liess und dann unter Luftabschluss in die Messflüssigkeit ein-

1) Vergl. K. Schaum, diese Zeitschr. 5, 316 (1899).

2) K. Schaum, Marburger Sitzungsberichte 1898, 59; diese Zeitschr. 5, 316 (1899).

1) Als „isomer“ sollen solche Ionen aufgefasst werden, welche sich nur durch die Zahl der elektrischen Ladungen unterscheiden.

führte. Zu diesem Zwecke konstruierten wir uns eine Taucherglocke aus Blech und Glas, welche einen Tubus zum Einsetzen eines neunfach durchbohrten Gummipropfens trug. Dieser enthielt die Elektroden, das Zuleitungsrohr für Stickstoff u. s. w.; auf einem Einsatz im Thermostaten befanden sich das Gefäß mit der Einstell- sowie dasjenige mit der Messflüssigkeit; durch Heben und Verschieben der Glocke war ein Uebertragen der Elektroden aus einem Gefäß in das andere in Stickstoffatmosphäre leicht möglich.

Das Potential der Sulfatlösung zeigte sich innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Verdünnung, sowohl mit Wasser wie auch mit Sulfatlösung. Als wir — um etwaige Spuren von Sauerstoff unschädlich zu machen — der Versuchsflüssigkeit einige Tropfen Benzylalkohol zusetzten¹⁾, fanden wir eine grosse Beeinflussung des Sulfatpotentials durch den Zusatz von Sulfatlösung. Unglücklicherweise blieb bei unseren ersten Versuchen die analoge Beeinflussung des Sulfatpotentials bei der Verdünnung mit Wasser aus, wohl infolge eines konstanten Elektrodenfehlers. Wir schlossen daraus dass der Benzylalkohol die Herstellung des Gleichgewichtes an der Elektrode beschleunige, und glaubten, diese Annahme um so mehr machen zu können, als eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung erhalten wurde²⁾. Nachdem aber zahlreiche weitere Messungen gezeigt haben, dass sich bei der Wasserverdünnung des Sulfats unter Zusatz von Benzylalkohol ein ähnliches Kurvenbild ergab, wie bei der Verdünnung mit Sulfatlösung, können wir unsere frühere Auffassung nicht mehr aufrecht erhalten. Ueber die Wirkungsweise des Benzylalkohols vermögen wir nichts Sicheres zu sagen; jedenfalls spielt das eigene Reduktionspotential desselben, welches stärker ist als das des Sulfats (bei gleicher Alkalinität der Lösung), keine Rolle; auch ist die unserer früheren Auffassung entgegengesetzte Annahme, dass der Benzylalkohol die Einstellung des Sulfatpotentials verzögere, nicht sehr wahrscheinlich, da er das bereits eingestellte Potential zunächst wieder nach der Kupferseite verschiebt.

Auf die Mitteilung der zahlreichen Messungen³⁾ verzichten wir, da sich keine einheitlichen Gesichtspunkte aus denselben ergeben; bemerkt sei noch, dass unter gänzlich gleichen Bedingungen angestellte Versuchsreihen häufig

erhebliche Abweichungen voneinander zeigen. Diese Thatsachen beweisen aufs neue, dass es meist sehr schwierig ist, die Potentiale solcher Reduktions-, resp. Oxydationsmittel zu messen, welche nichtisomere Ionen bilden, vielmehr unter Mitwirkung der Ionen des Wassers reagieren. Die Umkehrbarkeit der Elektroden mit derartigen Gemischen ist dementsprechend auch viel schwerer zu untersuchen¹⁾. Wir haben versucht, aus Luthers²⁾ Messungen an sauren Chromat-Chromi-Ionengemischen, die eventuelle Umkehrbarkeit festzustellen; schaltet man nämlich zwei derartige Elektroden, welche sich nur durch die verschiedene Konzentration der Wasserstoffionen unterscheiden, gegeneinander, so gilt, wie leicht ersichtlich, die Gleichung

$$3F_0\pi = RT \ln \frac{C_H^8}{c_H^8};$$

die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen π -Werten ist eine sehr geringe, was jedoch in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung nichts gegen die Umkehrbarkeit beweist.

Die Potentialbildung an *Pt*-Elektroden in Oxydations-, resp. Reduktionsmitteln kommt nach der zuerst von Nernst³⁾ ausgesprochenen Auffassung durch Reaktion der wirksamen Ionen mit den Ionen des Wassers und dadurch erfolgende Beladung der Elektrode mit Sauerstoff, resp. Wasserstoff zu stande. Möglicherweise spielt aber auch ein direkter Ladungsaustausch zwischen den Ionen und der Elektrode eine Rolle; vornehmlich könnte man dies bei solchen Stoffen annehmen, welche isomere Ionen bilden; vielleicht wäre es zweckmässig, an nichtwässrigen Lösungen entsprechende Untersuchungen auszuführen. In absolutem Alkohol beeinflussen sich nach unseren Versuchen Ferri- und Ferrocyanonionen; doch sind Messungen in diesem Lösungsmittel nicht einwandfrei.

Für die rechnerische Behandlung der Frage ist es natürlich einerlei, ob man die Potentialbildung durch Gasbeladung oder durch direkten Ladungsaustausch hervorgerufen ansieht, wovon man sich leicht durch Ansatz der Gleichgewichtsbeziehungen u. s. w. überzeugen kann⁴⁾.

Marburg a. L., Chemisches Institut.

(Eingegangen: 12. April.)

1) Vergl. Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 493 (1898).

2) Diese Zeitschr. 7, 483 (1901).

3) Vergl. R. von der Linde, Dissertation, Marburg a. L., 1902.

1) Vergl. z. B. Crotogino, l. c.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 653 (1899).

3) Theoret. Chemie, 3. Aufl., 673, vergl. dazu Fredenhagen, l. c.; Nernst und Lessing, Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen, 1902, 146; Chem. Centralbl. 1902, II, 240.

4) Vergl. K. Schaum, Marburger Sitzungsberichte 1902, 21.