mittel also eines grossen Teiles ihrer Wirkung berauben muss.

Wie sind nun aber nach dem Vorangegangenen die Bewegungen der Kristalle auf Quecksilber zu erklären?

An der Stelle der Oberfläche, auf der ein Kristall eines Oxydationsmittels, z. B. des Bichromats, liegt, wird das Quecksilber dauernd positiv geladen; es stellt dieses Stück Oberfläche also einen Ort kleinerer Oberflächenspannung dar, von dem aus eine lebhafte Strömung in der Quecksilberoberfläche, und zwar nach allen Seiten, nach den umliegenden Orten höherer Oberflächenspannung stattfindet. Für Reduktionsmittel kann das Umgekehrte, unter Umständen aber auch dasselbe gelten.

Es müsste ein merkwürdiger Zufall sein, wenn die Auflösung eines solchen Kristalles an allen Stellen gleichmässig erfolgte, wenn also auf die ganze Fläche, die er bedeckt, überall dieselben Mengen gelöstes Salz in der Zeiteinheit aufträfen, und nirgends ein Konzentrationsunterschied entstände. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich stets infolge grösserer Auflösungsgeschwindigkeit an einigen Stellen konzentriertere Lösung, als an anderen, ganz abgesehen von der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit an verschiedenen Flächen der Kristalle niederer

mit unedleren Metallen, am besten Eisen, berührt wird. Cuprion ist also gegen gewöhnliches Quecksilber ein zu schwaches, gegen mehr negativ geladenes ein genügend starkes Oxydationsmittel.

Symmetrie. Zwischen solchen Orten verschiedener Konzentration besteht aber ein Potentialgefälle und demgemäss auch ein Oberflächenspannungsgefälle im Quecksilber. Letzteres muss mithin auch unter dem Kristall hinwegströmen und nimmt dabei natürlich den Kristall mit. Daher rühren die ersten, geradlinigen Bewegungen; die Zickzackbewegungen würden dann durch Verschiebungen der Orte höherer Konzentration bedingt werden. Rotation wird schliesslich stets dann auftreten, wenn sich zwei diametral entgegengesetzte Orte höherer Konzentration unterstützen, oder wenn ein solcher Ort weit genug nach einem Ende des Kristalls zu liegt. An Stelle der von einem solchen Ort ausgehenden Strömung kann natürlich ebensogut die Resultante aus mehreren Strömungen gesetzt werden. Damit erklärt sich auch die Beobachtung Schaums, dass ein an zwei diametral entgegengesetzten Stellen freigelegter, im übrigen paraffinierter Kristall sofort rotiert.

So ist allerdings die Annahme einer Ungleichmässigkeit in der Auflösung der sich bewegenden Kristalle (mit Schaum) zur Erklärung des Schaumschen Phänomens notwendig, sie bedarf aber, wie ich dargetan zu haben glaube, zu einer wirklich befriedigenden Erklärung noch der Berücksichtigung der Elektrokapillaritätsverhältnisse.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 8. März 1906.

(Eingegangen: 13. März.)

ÜBER DIE DISSOCIATION GESCHMOLZENER KÖRPER.

Von R. Kremann.

Auf der Tagesordnung des VI. internationalen Kongresses für angewandte Chemie ist die „Dissociation geschmolzener Salze im allgemeinen“ zur Diskussion vorgeschlagen. Da es mir unmöglich ist, der freundlichen Einladung des Herrn Professors Nasini Folge zu leisten und mich mit einem obiges Thema betreffenden Vortrag zu beteiligen, so möchte ich an dieser Stelle kurz zur erwähnten Frage das Wort nehmen.

Als das für theoretische Untersuchungen geeignetste Analogon „geschmolzener Salze“ werden wir in der grossen Anzahl organischer „Molekularverbindungen“ zu sehen haben, wie sie Phenole mit Amidinen, Polynitrokörper mit Anilin oder Naphtalin u. a. m. geben. Infolge der relativ geringen Affinität der diese Verbindungen bildenden Einzelkomponenten sind dieselben im Schmelzfluss zu merklichem Betrag in die Einzelkomponenten gespalten.

Als äusseres Kriterium des Schmelzens unter Dissociation wird der Umstand gelten können,

dass Zusatz einer Komponente zur reinen dissociierenden Verbindung eine geringere Erstarrungs-, bzw. Gefrierpunktsdepression bewirken wird, als nach der Zahl der zugesetzten Mole zu erwarten wäre.

Denn es liegt in der Schmelze ein Gleichgewicht vor zwischen dem undissociierten Stoff $\widehat{AB}$ und seinen Komponenten A und B :

Setzt man eine Komponente im Ueberschuss zu, dann wird ein Teil derselben verwendet, um undissociierte Verbindung zurückzubilden, da nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zu Gunsten undissociierter Verbindung verschoben wird.

Es wird demnach nur ein Bruchteil der zugesetzten Komponente als schmelzpunktniedrigender fremder Stoff wirken können.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Maximum des Schmelzdiagrammes wechselnder Gemische der beiden eine Verbindung liefernden Einzelkomponenten A und B , mehr oder weniger abgeflacht ist, je nach dem grösseren oder

geringeren Grad der Dissociation des Stoffes $\widehat{AB}$ in seinem Schmelzfluss.

Auf diesen Zusammenhang zwischen dem Dissociationsgrad und der Gestalt der Schmelzkurve ist neuerdings von Bakhuis Roozeboom und Aten hingewiesen worden¹⁾.

Ich hatte vor einiger Zeit versucht²⁾, die Gefrierpunktsdepression, wie sie beim Zusatz einer Einzelkomponente zu einer im Schmelzen dissociierenden Verbindung statthat, für eine Reihe verschiedener Dissociationsgrade zu berechnen. Wendet man nämlich das Massenwirkungsgesetz auf Gleichung (1) an³⁾, so lässt sich leicht, wie im folgenden ausführlicher gezeigt werden soll, die Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz der einen Komponente und damit die Zahl der schmelzpunktniedrigend wirkenden Moleküle berechnen.

Ich war damals zum Schluss gekommen, dass bei höheren Dissociationsgraden, theoretisch die Möglichkeit eintreten könnte, dass durch Zusatz einer Komponente zu einer im Schmelzfluss dissociierenden Verbindung die durch Gleichgewichtsverschiebung bewirkte Rückbildung undissociierter Verbindung, die durch Zusatz der Komponente bewirkte Gefrierpunktsdepression derart überkompensieren kann, so dass eine Schmelzpunkterhöhung durch Zusatz einer Komponente zu der im Schmelzen dissociierenden Verbindung eintreten würde.

Herr Bakhuis Roozeboom hatte die Liebenswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass auf diese Weise eine Schmelzpunkterhöhung nicht eintreten kann.

Der Grund dieses Trugschlusses war der, dass damals bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (1) die Konzentration der einzelnen Molekelarten, die sich am Gleichgewicht beteiligen, der absoluten Molenzahl gleichgesetzt wurde. Diese Näherung ist aber, wie eine erneute im folgenden mitgeteilte Umrechnung zeigte, nur bis zu Dissociationsgraden von 5%, höchstens 7% praktisch belanglos, führt aber bei höheren Dissociationsgraden zu erwähntem Trugschluss.

Ist x die Zahl der durch Dissociation der dissociierenden Verbindung entstehenden Mole einer Einzelkomponente, a die Zahl der Mole der im Ueberschuss zugegebenen Einzelkomponente und k die Gleichgewichtskonstante für

den betreffenden Dissociationsgrad, so lässt sich x für verschiedene Dissociationsgrade und verschiedene Werte von a nach der Gleichung:

$$\frac{x}{(100+x+a)} \cdot \frac{(x+a)}{(100+x+a)} = k \cdot \frac{(100-x)}{(100+x+a)} \quad (1)$$

Konzentration von A Konzentration von B Konzentration von $\widehat{AB}$

ermitteln. Mit Kenntnis der Werte von x , die in der im folgenden mitgeteilten Tabelle in der vierten Spalte verzeichnet sind, können wir auch die Zahl der in 100 Gesamtmolen erniedrigend wirkenden Mole (y in Spalte 5) berechnen, die nach Multiplikation mit der molaren Gefrierpunktsdepression, die Gefrierpunktsdepression in den einzelnen Fällen ergibt.

Ein Beispiel möge die Art der Berechnung erläutern: Betrachten wir z. B. eine Verbindung, die im Schmelzfluss zu 10% in ihre Komponenten gespalten ist, dann können wir die Gleichgewichtskonstante k_{10} für den Dissociationsgrad von 10% berechnen nach:

$$\frac{10}{110} \cdot \frac{10}{110} = k_{10} \frac{90}{110} \quad (2)$$

(10 Zahl der durch Dissociation entstandenen Mole der Einzelkomponenten, 90 Zahl der Mole undissociierter Verbindung und 110 Zahl der Gesamtmole) k berechnet sich zu 0,0101.

Es ist also der Schmelzpunkt einer solchen Verbindung gegenüber dem Fall erniedrigt, wenn sie undissociiert schmelzen würde. Denn es wirken von 110 Gesamtmolen 20 Mol schmelzpunktniedrigend, wenn der Dissociationsgrad 10% beträgt, von 100 Gesamtmolen also 18,18 Mol. Setzen wir nun zu 100 Mol der Verbindung, die im Schmelzfluss dissociiert, a Mol (z. B. $a = 6$) der einen Komponente, so erhält man, der Bruttozusammensetzung nach, ein Gemenge von 94,36 Molekülprozenten der Verbindung und 5,66 Molekülprozenten der einen Komponente: Die Erstarrungspunktdepression entspricht jedoch nicht einer Aenderung der Zusammensetzung um 5,66 Mol, sondern, wie schon erwähnt, einer kleineren, da ein Teil des Zusatzes dazu verbraucht wird, um, dem Massenwirkungsgesetz gehorchend, undissociierte Verbindung zurück zu bilden.

Die Zahl der Mole nichtdissociierter Verbindung ist nun $100 - x$, die Zahl der Mole der Komponente, von der ein Ueberschuss von 6 Mol vorhanden ist $(x + 6)$, die der anderen Komponente x die Zahl der Gesamtmole $(100 + x + a)$. Die Gleichung (2) geht über in:

$$\frac{x}{100+x+6} \cdot \frac{x+6}{100+x+6} = k_{10} \frac{(100-x)}{(100+x+6)}$$

$$= 0,0101 \frac{(100-x)}{(100+x+6)}$$

woraus x zu 7,72 sich berechnet.

1) Statt $x \cdot (x + a) = k(100 - x)$.

1) Z. f. physik. Chemie **53**, 449 (1906).

2) Monatsh. f. Chemie **25**, 1215 (1906).

3) Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf so konzentrierte Systeme, wie das vorliegende, ist natürlich nicht theoretisch einwandfrei. Das günstige Resultat, das die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes am Estrifikationsgleichgewicht, gleichfalls ein konzentriertes System, ergab, lässt auch in diesem Falle die Anwendung wenigstens näherungsweise erlaubt erscheinen.

Von nichtdissociierter Verbindung sind dann 92,18 Mol, von der einen im Ueberschuss vorhandenen Komponente $7,72 + 6 = 13,72$, von der anderen 7,72 vorhanden. Die Zahl der Gesamtmole ist nun 113,72. In 100 Gesamtmolen wirken nun 18,73 Mol schmelzpunkterniedrigend.

Kennt man nun den Wert der molaren Gefrierpunktsdepression Δ , so ist der Schmelzpunkt der Verbindung vom Dissociationsgrad 10 % durch Zusatz von 6 Molen der Einzelkomponente um $(18,73 - 18,18) = 0,55 \Delta^0$ erniedrigt. In gleicher Weise kann man die Rechnung anstatt für Zusatz von 6 Mol, für solchen von 12, 20, 35 und 50 Mol und für eine Reihe von verschiedenen Dissociationsgraden durchführen. Die folgende Tabelle gibt die Rechenergebnisse wieder. Für einen bestimmten Dissociationsgrad D (Spalte 1 der folgenden Tabelle) ergibt sich für $a = 0$ die Gleichgewichtskonstante k (Spalte 2), unter deren Kenntnis die Werte von x für eine Reihe von Werten von a (Spalte 3) nach obiger Gleichung berechnet werden können. Die so erhaltenen Zahlen von x sind in der Spalte 4 der folgenden Tabelle eingetragen. Die Zahl der unter gegebenen Umständen von 100 Gesamtmolen schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole y gibt die folgende Spalte 5 wieder. Vergleicht man die korrespondierenden Werte von y in dieser Tabelle mit jenen der loc. cit. mitgeteilten Tabelle, so findet man, dass bei Dissociationsgraden von 5 und 10 % die Werte fast gar nicht oder nur wenig differieren. Bei höheren Dissociationsgraden zeigt sich ein Unterschied, indem die Werte von y mit steigenden Werten von a langsam, aber stetig zunehmen, im Gegensatz zur früher mitgeteilten Tabelle, in der die Werte von y bei geringen Werten von a abnahmen, um bei höheren wieder zu steigen.

Die Anwendung der richtigen Gleichung (2) zeigt also, dass die seiner Zeit vermutete Schmelzpunkterhöhung in dissociierenden Stoffen durch Zusatz einer Komponente nicht eintreten kann. Als Beispiele der Methode der Ermittlung des Dissociationsgrades geschmolzener Verbindungen, wählte ich die Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure. Es sei nun der Dissociationsgrad dieser beiden Verbindungen unter Zugrundelegung der neuen Tabelle berechnet.

Wie auseinandergelegt wurde, ist der Schmelzpunkt einer solchen Verbindung durch die durch Dissociation entstandenen, also schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole der Einzelkomponenten gegenüber dem Fall erniedrigt, wenn die Verbindung nicht dissociiert schmelzen würde. Durch Zusatz von a Molen der Einzelkomponente wird der Gefrierpunkt nun um einen Wert $(y_a - y_0)\Delta$ herabgesetzt, wenn y_a die Zahl der schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole nach

D	k	a	x	y	δ
5	0,002 51	0	5,00	9,52	—
		2	4,16	9,71	0,06
		6	2,96	10,95	0,40
		12	2,00	14,04	1,26
		20	1,40	18,77	2,58
		35	0,92	27,10	4,90
10	0,010 1	0	10,00	18,18	—
		6	7,72	18,73	0,19
		12	6,15	20,57	0,67
		20	4,80	23,72	1,54
		35	3,34	30,24	3,36
		50	2,72	36,30	5,06
15	0,023 0	0	15,00	26,09	—
		2	14,22	26,20	0,03
		6	12,73	26,50	0,11
		12	10,94	27,67	0,41
		20	9,17	29,77	1,00
		35	7,17	34,70	2,40
20	0,041 6	0	20,00	33,34	—
		6	17,79	33,61	0,08
		12	15,95	34,31	0,28
		20	13,99	35,81	0,70
		35	11,37	39,44	1,69
		50	9,55	43,31	2,78
25	0,066 65	0	25,00	40,00	—
		6	22,90	40,22	0,05
		12	21,20	40,48	0,24
		20	19,03	41,77	0,49
		35	15,67	44,03	1,12
		50	14,02	47,61	2,11
30	0,098 9	0	30,00	46,16	—
		6	28,00	46,27	0,03
		12	26,25	46,67	0,15
		20	24,21	47,45	0,36
		35	21,13	49,50	0,93
		50	18,79	51,90	1,60
35	0,139 7	0	35,00	51,85	—
		6	33,16	51,97	0,03
		12	31,48	52,25	0,12
		20	28,59	53,29	0,40
		35	26,34	54,35	0,70
		50	23,85	56,31	1,24
50	0,333 4	0	50,00	66,67	—
		6	48,55	66,70	0,01
		12	47,19	66,84	0,05
		20	45,48	67,07	0,09
		35	42,53	67,70	0,28
		50	39,98	68,40	0,49

Zusatz von a Molen der einen Komponente im Ueberschuss, y_0 die Zahl der in der reinen Verbindung schmelzpunkterniedrigenden Mole, und Δ die molare Gefrierpunktsdepression in der Verbindung vom fraglichen Dissociationsgrad bedeutet.

Theoretisch richtiger wäre die Anwendung der Formel, wie sie für konzentriertere Lösungen gilt:

$$-\ln x = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right).$$

Allein die Unkenntnis des Wertes T_0 , des Schmelzpunktes ohne Dissociation macht ihre Anwendung so schwierig, dass im Hinblick auf die relativ geringe Aenderung der Zahl der schmelzpunktniedrigend wirkenden Mole beim Zusatz der einen Komponente in erster Annäherung die Gültigkeit der van't Hoff'schen Formel angenommen werden soll¹⁾.

Wir wollen also annehmen, dass die Gefrierpunktsdepression Δ , wie sie durch 1 Mol eines inerten Stoffes hervorgerufen wird, auch dann gilt, wenn die wenigen Mole der einen

Komponente mehr die Schmelzpunktserniedrigung hervorrufen. Für Phenol-Anilin ergab sich $\Delta = 0,278^\circ$. Trägt man nun die Zusammensetzung eines Gemenges der Verbindung (in unserem Falle Phenol-Anilin) und der einen Komponente (Anilin), wie es bei steigendem Zusatz von a -Molen der letzteren zu 100 Mol der Verbindung erhalten wird, als Abscissen, die

1) Herr Bakhuis Roozeboom hatte die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, dass Herr van Laar mit der Berechnung einer theoretisch einwandfreien Formel beschäftigt ist. Es soll später versucht werden, diese auf meine Versuchsergebnisse anzuwenden.

Molekülprozent der Verbindung Phenol-Anilin	Erstarrungspunkt	δ
100,0	31,0	—
86,9	30,8	0,2
73,8	29,8	1,2
58,5	27,7	3,3

zugehörigen Gefrierpunktsdepressionen, wie sie in der Tabelle in Spalte 6 als δ verzeichnet sind, als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurvenschar, von der jede einzelne Kurve einem ganz bestimmten Dissociationsgrad entspricht (Fig. 92).

Mischungen von Phenol-Anilin und Anilin zeigen die in der obenstehenden Tabelle angegebenen Erstarrungspunkte.

Diese experimentell festgelegten Punkte sind in der Figur mit o eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, fallen sie in die Kurve, die einem Dissociationsgrad von 25% entspricht. Wir können also schliessen, dass die Verbindung in der Schmelze zu 25%

in ihre Komponenten gespalten ist, während die Ermittlung nach der alten Tabelle den nicht allzu sehr verschiedenen Wert von 20% ergeben hatte.

In ganz analoger Weise ergibt sich der Dissociationsgrad der Verbindung Phenol-Pikrinsäure. Der Wert Δ hatte sich hier zu $0,404^\circ$ ergeben. Der Verlauf der theoretischen Kurven für Dissociationsgrade von 30 und 35% ist durch Fig. 93 gegeben.

Mischungen von Phenol und Phenol-Pikrinsäure gaben folgende Erstarrungspunkte (siehe untenstehende Tabelle).

Die experimentell festgelegten Punkte sind wiederum in der Figur mit o eingetragen. Sie fallen ganz mit der Kurve, die einem Dissociationsgrad von 35% entspricht, zusammen. Die Verbindung dürfte in der Schmelze also diesen Dissociationsgrad besitzen. Die Ermittlung nach der alten Tabelle ergab etwa 27%. Zerfällt eine Verbindung in der Schmelze jedoch in n Molekül der einen Komponente A und in m Moleküle der anderen Komponente B, dann gibt beim

Molekülprozent der Verbindung Phenol-Pikrinsäure	Erstarrungspunkt	δ
100,0	84,5	—
86,7	84,3	0,2
81,7	84,0	0,5
75,0	83,5	1,0
67,0	82,8	1,7

Zusatz von a Mol der Komponente A das Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$\left(\frac{x+a}{100+x+a}\right)^n \left(\frac{x}{100+x+a}\right)^m = \frac{k(100-x)}{100+x+a}$$

Beim Zusatz der Komponente B die Gleichung:

$$\left(\frac{x+a}{100+x+a}\right)^m \left(\frac{x}{100+x+a}\right)^n = \frac{k(100-x)}{100+x+a}$$

Diese Werte der Dissoziationsgrade sind jedoch alles in allem als Näherungswerte zu betrachten, wie auch Herr Bakhuis Roozeboom mir gegenüber brieflich betonte und worauf auch von mir seiner Zeit loc. cit. hingewiesen wurde, da ja die Grundsätze der Berechnungen nur annähernd Gültigkeit haben. Es wurde die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes sowie der

van't Hoff'schen Formel für konzentriertere Lösungen angenommen, und vorausgesetzt, dass A und B keine Änderungen der Molekulargrösse mit steigender Konzentration erfahren und die Verbindung, wie sie sich im festen Zustand ausscheidet, auch die einzige ist, die in Lösung besteht. Man wird deshalb zwar in Schmelzen organischer Stoffe auf diesem Wege, infolge der relativen Einfachheit bei diesen Stoffen, ein ungefähres, sich von der Wirklichkeit nicht allzuweit entfernendes Bild des Dissoziationsgrades im Schmelzfluss erhalten. Eine Uebertragung der Methode auf andere Systeme dürfte jedoch kaum zu einwandfreien Resultaten führen.

Graz, im März 1906.

(Eingegangen: 14. März.)

ÜBER DAS JOD-POTENTIAL UND DAS FERRI-FERRO-POTENTIAL.

Von *W. Maitland* (Carnegie Research Fellow)¹⁾.

(Aus der anorganisch- und physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Breslau.)

Smale²⁾ hat zuerst das Jodpotential annähernd bestimmt, dann haben Küster und Crotochino³⁾ eingehende Messungen darüber angestellt und fanden z. B. für eine jodgesättigte 1 n. KJ -Lösung an Pt -Elektrode gegen 1 n. KCl -Kalomel-Elektrode

$$\epsilon_c = -0,279 \text{ Volt,}$$

einen Wert, der auch von Boericke⁴⁾ bestätigt wird. Das Normal-Potential des Jods kann, wie Haber⁵⁾ ausführt, in zweierlei Weise definiert werden:

1. A_1 für Jodsättigung und $(J') = 1n$,
2. A_2 für den fingierten Wert der Konzentration $(J_2) = 1 \text{ Mol/Liter}$ und $(J') = 1n$.

Da das Potential (25°) von den beiden Grössen (J_2) und (J') nach der Formel abhängt:

$$\epsilon_c = A + 0,02955 \log \frac{(J_2)}{(J')^2} \quad (1)$$

und Jodsättigung bei 25° $(J_2) = 0,00134 \text{ Mol/Liter } H_2O$ beträgt, so würden sich die Werte A_1 und A_2 unterscheiden um

$$\begin{aligned} A_2 - A_1 &= 0,02955 \log \frac{1}{0,00134} \\ &= 0,0849 \text{ Volt} \end{aligned} \quad (2)$$

Zum Vergleich mit den Potentialen der anderen Halogene muss dieser Unterschied beachtet werden. Wenn man deren Neutralkonzentration in der von der Natur gegebenen

Sättigungskonzentration (Cl_2 für 1 Atmosphäre Partialdruck, Br_2 für Sättigung) benutzt, so ist der Normalwert A_1 zu benutzen; wenn man dagegen überall die, eventuell fingierte Normalität 1 des freien Halogens in der Lösung zu Grunde legt, so ist für Jod A_2 maassgebend.

Für Berechnungen ist A_1 einzusetzen, wenn man mit (J_2) die Konzentration des freien Jods in Bruchteilen der Sättigung (s. Spalte IVa von Tabelle 1) angibt, dagegen A_2 , wenn man mit (J_2) die absoluten Konzentrationen (s. Spalte IV von Tabelle 1) bezeichnet.

Die Messungen von Crotochino haben sowohl für (J') , als für (J_2) -Variation die Formel (1) der Nernst'schen Theorie bestätigt. Die varierten J_2 -Konzentrationen wurden von ihm durch Berechnung mittels der Jakowkinschen Trijod-Ion-Dissociationskonstante gewonnen.

I. Jodpotentiale.

Wir haben in der folgenden Tabelle 1 noch einige analoge Messungen angestellt, in denen die Konzentration (J_2) (Spalte IV, resp. IVa) in bekannter Weise durch Verteilungsversuche gemessen wurde. Die Konzentrationen (J') (Spalte VIII) wurden gewonnen, indem von der angewandten Konzentration des KJ (Spalte II) die in Trijodid übergeführte Menge (d. h. titrierbares Jod [Spalte III] — freies Jod [Spalte IV]) abgezogen wurde und die Ionisationsgrade (Spalte VII) als gleich denen der jodfreien KJ -Ausgangslösung nach den Leitfähigkeitsdaten gesetzt wurden; die Fehler dieser Annäherungsannahmen sind ohne Gewicht für die Potentialberechnung.

- 1) Für die Zeitschrift redigiert von R. Abegg.
- 2) Ostwald Zeitschr. **14**, 590 (1894).
- 3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 84 und **24**, 247.
- 4) Z. f. Elektroch. **11**, 57 (1905).
- 5) Z. f. Elektroch. **7**, 104 (1901).