

Tabelle 4.

Versuch Nr.	100 ccm wässriger Lösung enthielten	Sie wurden gegeben zu 100 ccm wässriger Lösung, welche enthielten	Gebildetes Bromoform in Gramm	Diesem entspricht Br_2 in Gramm	Dem Bromat entsprach Br_2 in Gramm	Prozent Br_2 verschwunden		
						zur Bromoformbildung	zur Bromatbildung	unbekannt
26	12,5 g KBr + 11,13 g Br_2	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 10 ccm Aceton	5,18	9,83	0,79	88,32	7,09	4,59
27	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 10 ccm Aceton	12,5 g KBr + 11,13 g Br_2	1,12	2,13	7,73	19,13	69,45	11,42
28	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3	12,5 g KBr + 10,93 g Br_2 + 10 ccm Aceton	1,96	3,71	6,62	33,94	60,5	5,47
29	12,5 g KBr + 10,93 g Br_2	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 20 ccm $\frac{1}{1}$ n. $NaOH$	5,04	9,57	0,167	87,53	1,53	10,92

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Im Cu-Coulometer niedergeschlagen Cu in Gramm	Entspricht Bromoform bei 100% Stromausbeute in Gramm	Entspricht Bromat-O bei 100% Stromausbeute in Gramm	Gefunden Bromoform in Gramm	Gefunden Bromat-O in Gramm	Das ist		
						Prozent Bromoform	Prozent Bromat-O	Prozent Verlust
30	2,08	2,766	0,538	2,184	0,0417	78,9	7,7	13,4
31	2,58	3,43	0,650	2,52	0,080	77,5	12,3	10,2

gefügt wurde. Nachdem dieses geschehen, wurde das Bromoform nach zwölfstündigem Stehen der Reaktionsmasse im Scheidetrichter getrennt, die überstehende Lösung zu 500 ccm verdünnt und in einem aliquoten Teil das Bromat bestimmt. Hypobromit war nicht vorhanden. Danach wurden 100 ccm dieser Lösung abdestilliert und das noch übergelassene Bromoform zur ersten Portion gefügt. Die angeführten Bromoformausbeuten stellen, da sie auch nur aus dem Volumen des unter Wasser befindlichen Produktes unter Annahme des spezifischen Gewichtes 2,8 berechnet wurden, Maximalwerte dar. Es ist als sicher anzunehmen, dass die Resultate von der Geschwindigkeit des Zutropfens mehr oder weniger beeinflusst werden.

Für unsere Betrachtungen ist der in der letzten Vertikalreihe unter „unbekannt“ verzeichnete Verlust von Wichtigkeit, welcher zeigt, dass die rein chemische Einwirkung von Brom auf Aceton nicht lediglich unter Bromoform- und

Bromatbildung erfolgt, sondern dass auch hier Oxydation oder anderweitige Bromierung nebenhergeht.

8. Unsere mitgeteilten Versuche haben eine sichere Entscheidung über die Natur der bei der Bromoformbildung auftretenden Stromverluste nicht erbringen können. Nur so viel glauben wir festgestellt zu haben, dass diese nicht allein in einer neben der Bromoformbildung einhergehenden Erzeugung von Bromat begründet sind, wie man a priori annehmen könnte. Auch beim Arbeiten mit Diaphragma treten — wenn man nicht auf Brombromoform hinarbeitet — solche Verluste auf, welche sich durch die gleichzeitige Bromatbildung nicht allein erklären lassen. So ergaben zwei nach den Angaben von Coughlin (siehe S. 412) mit Diaphragma durchgeführte Versuche die in Tabelle 5 vermerkten Resultate.

Dresden und Berlin, im Mai 1904.

(Eingegangen: 19. Mai.)

FEHLERQUELLEN BEI BESTIMMUNG DES ELEKTRISCHEN WIDERSTANDES VON BLEISUPEROXYD.

Von *Franz Streintz*.

Vor kurzem wurde von P. Ferchland eine Bestimmung des Leitvermögens von PbO_2 in dieser Zeitschrift mitgeteilt¹⁾ Zur Untersuchung

dienten auf elektrolytischem Wege hergestellte massive Cylinder von 0,35 bis 0,36 cm Durchmesser und 1 bis 6 cm Länge, die mittels einer Schraube zwischen zwei starken, mit Blei überzogenen Kupferplatten zusammengepresst

1) P. Ferchland, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 670 (1903).

worden waren. Der spezifische Widerstand $10^4 \sigma$ ergab sich aus zwei Messungen zu 29,9 und 37 Ohm.

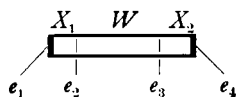
Herr Ferchland ging von der Erwartung aus, dass das feste Material zuverlässigere Ergebnisse liefern werde, als das von mir untersuchte, gepresste Pulver, dessen Dichte von der Entfernung der Teilchen vom Pressstempel abhängig ist. Diese Erwägung hatte mich gleichfalls bestimmt, meine ersten Versuche mit festem Material zu machen¹⁾. Allein ich habe mich bei MnO_2 , PbS und auch bei PbO_2 bald überzeugt, dass der Druck einer Schraube sich ganz ungleichmässig auf das Innere eines massiven Stückes verteilt, so dass schon bei mässigen Drucken sichtbare Sprünge eintreten. Bei der Sprödigkeit dieser Metallverbindungen ist anzunehmen, dass feine, für das Auge nicht wahrnehmbare Risse schon viel früher eintreten werden. Diese erzeugen Kontaktfehler, die den spezifischen Widerstand grösser erscheinen lassen.

Ich habe daher auf die Untersuchung fester Metallverbindungen verzichtet. Mitbestimmend war freilich auch der Umstand, dass eine grosse Reihe von Verbindungen nur in der Form von Pulvern vorkommt.

Unerlässlich ist es aber in beiden Fällen, die an der Grenzfläche von Metall und Verbindung auftretenden, bedeutenden Uebergangswiderstände zu beseitigen. Das ist nur möglich, wenn man an Stelle von zwei Zuleitungen deren vier anbringt. Durch eine passende Anordnung, z. B. in der Wheatstoneschen Brücke, lässt es sich erreichen, dass man neben dem wahren Widerstand zwischen zwei mittleren (parasitischen) Elektroden auch ein Maass für die Uebergangswiderstände erhält, die zwischen je einem der platinirten Pressstempel und einer mittleren Elektrode vorhanden sind.

Ich habe in meiner Mitteilung²⁾ diese Widerstände für Bleisuperoxyd nicht besonders angegeben, will es aber nunmehr an der Hand des Versuchsprotokolles nachtragen.

Die Superoxydsäule war 1,49 cm lang und hatte einen Querschnitt von 0,0276 qcm. Im



Abstände von 1 cm befanden sich die parasitischen Elektroden (e_2 , e_3), beide aus Platin, dazwischen lag der zu prüfende, übergangsfreie Widerstand W . Rechts und links schlossen sich die Widerstände X_1 und X_2 an, die mit den

platinirten Pressstempeln (e_1 , e_4) in Verbindung standen.

Es ergab sich unmittelbar nach dem Zusammendrücken des Pulvers im Hartgummicylinder für:

$$X_1 = 0,0105 \text{ Ohm,}$$

$$W = 0,00810 \text{ „}$$

$$X_2 = 0,0268 \text{ „}$$

und 14 Stunden später:

$$X_1 = 0,0111 \text{ Ohm,}$$

$$W = 0,00834 \text{ „}$$

$$X_2 = 0,0267 \text{ „}$$

Aus dem Werte für W ergibt sich für $10^4 \sigma = 2,23$ Ohm unmittelbar, 2,30 Ohm nach 14stündiger Pressung.

Ohne Anwendung der parasitischen Elektroden hätte sich ein Widerstand ($X_1 + W + X_2$) von 0,0454, bzw. 0,0461 Ohm ergeben, woraus sich, mit Rücksicht darauf, dass die Säulenlänge 1,49 cm betrug, ein spezifischer Widerstand von 8,5 Ohm berechnet. In dieser Zahl sind also über 6 Ohm Uebergangswiderstand enthalten!

Eine geringe Annäherung an die Ferchlandschen Zahlen von 30 Ohm ist somit erreicht. Die restlichen 21 Ohm sind wohl gleichfalls auf das Konto der Uebergangswiderstände zu buchen. Herr Ferchland hat Bleizuleitungen verwendet; es ist ihm leider eine Bemerkung entgangen, die ich in der Einleitung der ersten Mitteilung gemacht habe. Sie soll im Wortlaut wiedergegeben werden:

„Endlich spielt auch die Natur des Metalles, aus dem die Zuleitungen bestehen, eine maassgebende Rolle. So fand P. Schoop, um ein wichtiges Beispiel herauszugreifen, dass Bleisuperoxyd ein schlechter Leiter sei. Die Substanz war durch Bleiplatten mit dem Messinstrumente verbunden. Dolezalek hat aber beobachtet, dass an der Berührungsfläche des Superoxyds mit der Bleiplatte, die mit dem positiven Pol verbunden war, ein grosser Uebergangswiderstand auftritt, der sein Entstehen der Bildung von Bleioxyd durch Abgabe von Sauerstoff von seiten des Superoxyds verdankt.“

Herr Ferchland ist von der richtigen Voraussetzung ausgegangen, dass die kleinere Zahl den Vorzug verdient. Das Superoxyd ist die einzige gut leitende Bleisauerstoffverbindung, sämtliche übrigen sind schlechte Leiter, auch das Superoxydhydrat ($H_2 Pb O_3$) nicht ausgenommen. Stellt man daher Superoxyd auf elektrolytischem Wege an einer Platinanode her, wie das bei meinem Versuche geschehen ist, so wird für dasjenige Produkt Anspruch auf Reinheit erhoben werden können, das das beste Leitvermögen besitzt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die von mir gefundene Zahl von 2,23 Ohm erst eine obere Grenze des Widerstandes darstellt.

(Eingegangen: 20. Mai.)

1) F. Streintz, Ann. d. Physik 3, 3 (1900).

2) F. Streintz, ebenda 9, 860 (1902).