

Platinelektroden, an denen die Reduktionswirkungen, wie bekannt, nicht eintreten.

Herrn Müllers Behauptung: „von einem kathodischen Potential des Bleies kann nicht die Rede sein“ (Z. f. Elektroch. 1907, 419) kann ich also als richtig nicht anerkennen.

Herrn Müllers Messung der Anodenpotentiale bei der Oxydation des *p*-Nitrotoluols bedarf ebenfalls der Richtigstellung. Hier erscheint mir nicht nur die Meßmethode ungeeignet, sondern es ist höchstwahrscheinlich nicht der Vorgang gemessen worden, dessen Messung beabsichtigt war. Wenn man nämlich in einen Elektrolyten, wie er von mir für die Heizversuche und von Müller für seine Messung verwendet wurde, eine mit Bleisuperoxyd überzogene Anode einhängt, so wird das  $PbO_2$  aufgelöst, im weiteren Verlauf wird das Blei angegriffen, und man erhält zwar Bleisulfat, aber keine Oxydationsprodukte des *p*-Nitrotoluols.

Nun hat Coehn keine Angaben über seinen Elektrolyten gemacht; vorläufig haben meine Versuche ergeben, daß man mit Gemischen aus Eisessig und verdünnter Schwefelsäure *p*-Nitrobenzoesäure erhält, aber daß immer noch nebenher ein Angriff der Anode erfolgte, so daß derzeit eine Messung des Potentials wenig Zweck hätte. Falls sich herausstellen sollte, daß am Platin das höhere Potential herrscht, so wäre dies nur ein erneuter Beweis, wie wenig es auf das Elektrodenpotential ankommt.

3. Um meine Auffassung von der Erhitzung überspannter Elektroden zu prüfen, habe ich untersucht, wie sich eine im stationären Wärmegleichgewicht befindliche Bleielektrode bei Vergiftung mit Kupfer verhält, und tatsächlich eine Temperaturabnahme gleichzeitig mit dem Verschwinden der Ueberspannung konstatiert.

Herr Müller sagt nun, mein Versuch, daß eine verkupferte Bleielektrode kälter sei

als eine nicht verkupferte, beweise nichts gegen seinen Satz: „Ein und dieselbe Elektrode ist um so kälter, je mehr sie überspannt ist“; denn ich hätte die Elektrode verändert. Es sei daher dieser Satz analysiert. Die Ueberspannung einer Elektrode im stationären Zustand ist eine Funktion von Stromdichte, Temperatur, Elektrolyt und Elektrodenmaterial.

Mit zunehmender Stromdichte nimmt die Ueberspannung zu. Herr Müller setzt offenbar identische Stromdichte voraus, da er sonst zu dem Schlusse käme, daß mit steigender Stromdichte sich die Elektrode abkühlt. Temperatur und Elektrolyt müssen von vornherein für den Beginn der Beobachtung gleich gewählt sein, sonst können wir die zwei supponierten Elektrolysen nicht miteinander vergleichen.

Eine Aenderung im Elektrodenmaterial schließt Herr Müller (Z. f. Elektroch. 1908, 431) von vornherein aus. Somit ist die Ueberspannung eindeutig definiert. Ein Satz, der sich mit der Veränderung dieser Größe beschäftigt, aber gleichzeitig supponiert, daß alle Bestimmungsstücke dieser Größe konstant bleiben, somit auch die Größe selbst, widerspricht sich jedoch.

Schließlich muß ich bemerken, daß Herr Müller mir Unrecht tut, wenn er (Z. f. Elektroch. 14 [1908], 429) sagt: „Seine Theorie, welche als Ursache der Ueberspannung einen Uebergangswiderstand annimmt.“ Das ist meines Erachtens in einer Entgegnung auf eine Arbeit, in der etwa 100 Messungen von Uebergangswiderständen wiedergegeben sind, und in der es ausdrücklich heißt: „Dieser Uebergangswiderstand absorbiert bis 0,08 Volt Spannung“<sup>1)</sup>, durchaus nicht angemessen.

Zürich, Elektrochemisches und Physikalisch-Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

1) Z. f. Elektroch. 14, 324 (1908).

## DIE IONISATIONSKONSTANTEN DES ZWEITEN WASSERSTOFFIONS ZWEIBASISCHER SÄUREN.

Von Rud Wegscheider.

Die unter obigem Titel erschienene Abhandlung von Chandler<sup>1)</sup> veranlaßt mich zu drei Bemerkungen.

Die von Chandler (S. 710) aufgestellte Beziehung, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der einwertigen Ionen zweibasischer Säuren annähernd den Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden zweiwertigen Ionen proportional sind, ist schon früher von mir dargelegt und auch theoretisch gedeutet worden<sup>2)</sup>. Ich

habe das Verhältnis „zweiwertiges Ion : einwertiges Ion“ auf Grund der Zahlen von Bredig zu 1,81 berechnet, während Chandler für den reziproken Wert 0,595 (entsprechend dem Verhältnis 1,68) angibt. Der von mir berechneten Zahl liegen 31 Beobachtungen an einbasischen und 22 an zweibasischen Säuren zugrunde, während Chandler 10, bzw. 13 Beobachtungen benutzt hat.

Ferner hebt Chandler (S. 713) hervor, dass die von mir angegebene Methode zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante zweibasischer Säuren bei Säuren mit starker Dissoziation der

1) Journ. am. chem. soc. 30, 694 (1908).

2) Monatshefte f. Chemie 23, 608—610; Sitzungsber. der Wiener Akad., Abt. IIb, 111, 450—452 (1902).

zweiten Stufe genauer ist, als bei solchen mit schwacher, und daß meine Werte für Maleinsäure und Malonsäure zu hoch sind. Er hätte hinzufügen können, daß mir das nicht unbekannt war. Daß meine Berechnung der zweiten Konstante bei geringen Werten derselben unzuverlässig ist, habe ich scharf hervorgehoben (a. a. O., S. 640 — 642 bzw. 482 — 484) und demgemäß die Werte für Maleinsäure und Malonsäure in den Zusammenstellungen der Ergebnisse mit einem Fragezeichen versehen (S. 635, 641 bzw. 477, 483). Die Unzuverlässigkeit des Wertes für Malonsäure habe ich außerdem noch besonders hervorgehoben (S. 626 bzw. 468). Die Bemerkung Chandlers, daß meine Methode wahrscheinlich weniger genau sei als die, welche die sauren Salze benutzt, ist für Säuren mit starker Dissoziation der zweiten Stufe (und auf diese ist die Anwendbarkeit meiner Methode beschränkt) unzutreffend, soweit es sich um die Methode von Noyes-Smith handelt, wie ich bereits dargelegt habe (S. 642 — 647 bzw. 484 — 489). Ob die Methoden von McCoy<sup>1)</sup> genauer sind, könnte nur durch eine eingehendere

Untersuchung ihrer Fehlerquellen festgestellt werden.

Chandler hat ferner darauf hingewiesen (S. 707), daß das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten der Dibrombernsteinsäure nicht stark verschieden ist von dem gleichen Verhältnis bei der Bernsteinsäure. Dies ist ein Beleg für den von mir (S. 657 bzw. 499) auf Grund des Ostwaldschen Faktorengesetzes abgeleiteten Satz, daß bei allen symmetrischen Dikarbonsäuren mit gleicher Stellung der Carboxyle das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten denselben Wert hat. Für Monobrombernsteinsäure, die unsymmetrisch ist, trifft das nicht zu. Vielmehr ergibt sich aus Gleichung 32 und 34 meiner Abhandlung (S. 654 bzw. 496) unter Berücksichtigung von S. 656 (498) und bei Benutzung der von mir zusammengestellten Faktorentabelle<sup>1)</sup>, daß das Verhältnis bei der Brombernsteinsäure ungefähr 3,1 mal so groß sein muß, als bei der Bernsteinsäure; das ist in der Tat von Chandler (S. 706 — 707) annähernd gefunden worden.

1) Journ. am. chem. soc. 30, 688 (1908).

1) Monatshefte für Chemie 23, 290, oder Sitzungsber. der Wiener Akad., Abt. IIb, III, 70 (1902).

## VORSCHLÄGE FÜR DIE FESTLEGUNG VON BEGRIFFEN UND EINHEITEN.

### I.

Wir veröffentlichen nachstehend einige in zweiter Lesung gefaßte Beschlüsse des A. E. F. (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen, vergl. Z. f. Elektroch. 13, 352). Die Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und Leser unserer Zeitschrift werden gebeten, etwaige Äußerungen zu den Beschlüssen bis zum 1. Dezember 1908 an die Geschäftsstelle der Gesellschaft, Leipzig, Mozartstraße 7, einzusenden.

### I. Begriffsbestimmung für Potential, Potentialdifferenz, Elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz.

#### Definitionen und Leitsätze.

(Die gewählten Formelzeichen sind nur vorläufig eingesetzt.)

1. Zwischen den Punkten *A* und *B* besteht eine elektrische Spannung  $P_{AB}$ , wenn die Arbeit  $\epsilon \cdot P_{AB}$  aufgewendet werden muß, um die Elektrizitätsmenge  $\epsilon$  von *B* nach *A* zu schaffen.

Die elektrische Spannung  $P_{AB}$  ist demnach ihrem Zahlenwerte und ihrem Vorzeichen nach gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von *B* nach *A* zu schaffen.

Ist die Größe dieser Arbeit von dem Wege zwischen *A* und *B* abhängig, so ist der Weg anzugeben.

Die Spannung bezieht sich immer auf zwei Punkte.

2. Ist die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von dem Punkte *B* zu dem Punkte *A* zu schaffen, ihrer Größe nach von dem Wege zwischen *A* und *B* unabhängig, so bezeichnet man die Spannung auch als Potentialdifferenz  $\Delta_{AB}$  zwischen *A* und *B*.

3. Der Minuend der Potentialdifferenz ist das Potential von *A*, der Subtrahend das Potential von *B*. Das Potential der Erde wird in der Regel gleich null gesetzt. Demnach ist unter dem Potential *V* eines Punktes schlechthin seine Potentialdifferenz gegen die Erde zu verstehen.

Es ist aber zu beachten, daß das Potential in mehrfach zusammenhängenden Räumen oft vielwertig ist und daß in Wirbelfeldern überhaupt kein Potential besteht.

Das Potential bezieht sich immer auf einen Punkt, die Potentialdifferenz auf zwei Punkte.

4. Unter der Spannungsdifferenz  $P_1 - P_2$  ist die Differenz zweier Spannungen zu verstehen. Sie bezieht sich immer auf vier Punkte.

5. Unter elektromotorischer Kraft (EMK) versteht man die Fähigkeit eines Systems (einer Elektrizitätsquelle), Spannungen zu erzeugen. Die EMK wird gemessen durch die Spannung zwischen den Enden der offenen Elektrizitätsquelle.

Sofern es sich um die in einem geschlossenen Kreise induzierte EMK handelt, denke man sich den Kreis aufgeschnitten und die Spannung längs der unendlich kurzen Verbindungslinie zwischen den Enden gemessen.

Bei diesen Definitionen ist angenommen, daß das ursprünglich vorhandene elektrische Feld durch die hinzugedachte positive Einheit der Elektrizitätsmenge nicht verändert wird.

Erläuterungen von H. Görges und H. Rubens.

Eine Größe, die in der Technik meistens „Spannung“ oder „Spannungsdifferenz“, mitunter auch „Potential“ genannt wird, ist in der Praxis vollkommen unentbehrlich, da man es in den Anwendungen