

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

THE
ANNALEN. JOHN OBERLIN
LIBRARY

ANNALEN.
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26.

DER GANZEN REIHE 331. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ACHT FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

A. D. 1908

F

**5. Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung
durch den Strom und ihr elektromotorisches
Verhalten in galvanischen Ketten;
von F. Haber.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Karlsruhe.)

I. Einleitung.

Im folgenden sind in kurzer Darstellung Untersuchungen zusammengefaßt, welche ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt habe. Einiges davon ist bereits in chemischen Zeitschriften beschrieben worden, so daß es nur der Angabe der Ergebnisse an dieser Stelle bedarf, anderes ist noch nicht publiziert und zum Teil noch in Ausarbeitung begriffen. Dies gilt namentlich von dem letzten Abschnitte der vorliegenden Mitteilung, auf welchen ich besonders hinweisen möchte. Wenn ich trotzdem mit der Mitteilung nicht länger zögern möchte, so ist der Grund darin gelegen, daß die Herren Koenigsberger und Schilling¹⁾ auf diese Untersuchungen, von denen ich ihnen Kenntnis gegeben hatte, bereits in einer Abhandlung hingewiesen haben. Auch ist diese ihre Abhandlung in einem Punkte der Berichtigung bedürftig.

Als diese Untersuchungen im Jahre 1904 in Gemeinschaft mit St. Tolloczko begonnen wurden, lagen, von qualitativen Beobachtungen abgesehen, über die Elektrolyse im festen Zustande nur die Arbeiten vor, die von Warburg²⁾ und seinen Schülern über die Elektrolyse des Glases ausgeführt waren, sowie die daran sich unmittelbar anlehnenden Untersuchungen

1) J. Koenigsberger u. E. Schilling, Physik. Zeitschr. 10. p. 347. 1908.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 21. p. 622. 1884; E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. 32. p. 447. 1887; 35. p. 455. 1888; F. Tegetmeier, Wied. Ann. 41. p. 18. 1890; W. A. Schultze, Wied. Ann. 36. p. 661. 1889; Roberts-Austin, Engineering 59. p. 742. 1895.

über den Glimmer. Es schien zunächst von Interesse, einfache feste Verbindungen in kristallisiertem Zustande zu elektrolysieren, um die Natur der an den Elektroden auftretenden Produkte kennen zu lernen, und das Faradaysche Gesetz daran zu bestätigen. Weiterhin wurde angestrebt, den Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Veränderung und den Gegenkräften der Polarisation quantitativ festzustellen, wobei der Gedanke maßgeblich war, daß hier beim Umsatz zwischen festen Stoffen die Thomsonsche Regel mit erheblicher Annäherung zutreffend und Wärme und Arbeit einander soweit gleich sein würden, daß man die Polarisierungen, nach Feststellung der bei der Elektrolyse entstehenden Produkte, aus den Wärmetönungen berechnen könnte. Die elektrolytische Natur des Leitvermögens der benutzten Salze bildete eine Voraussetzung, ohne welche die angestrebten Ergebnisse offenbar nicht verwirklicht werden konnten. Denn bei metallischer Leitfähigkeit könnte eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes niemals gefunden werden, die auch mit gemischter metallisch-elektrolytischer Leitfähigkeit unverträglich erscheint.

II. Versuche über die Elektrolyse
festen Chlorbariums und Theorie fester Daniellscher Ketten
[in Gemeinschaft mit St. Tolloczko¹⁾].

Die Untersuchung richtete sich zunächst auf die Elektrolyse festen Ätznatrons unterhalb des Schmelzpunktes, wobei sich erwies, daß ein gutes elektrolytisches Leitvermögen des geschmolzenen und danach erstarrten Ätznatrons von unfesten Anteilen herrührte, welche gutleitende Stromkanäle abgaben.

Einen echten festen Elektrolyten fanden wir dann im Chlorbarium, welches meist 400°, gelegentlich aber fast 700° (nämlich bei 280° C.) unter seinem Schmelzpunkte untersucht wurde. Die Herren Koenigsberger und Schilling sprechen die Vermutung aus, daß dieses Salz unter den Versuchsbedingungen plastisch gewesen sei. Diese Vermutung ist vollkommen unzutreffend. Die kristalline Masse von geschmolzenem und danach 400° oder gar 700° unter seinen Schmelzpunkt ab-

1) F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. p. 407. 1904.

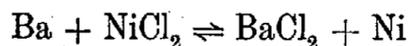
gekühltem Chlorbarium ist unplastisch und spröde. Ich habe mich jetzt nachträglich noch einmal davon überzeugt, indem ich das im Nickeltiegel eingeschmolzene Salz, in dessen Oberfläche die Lötstelle eines Le Chatelierschen Thermopaars beim Erstarren eingebacken war, in einer elektrisch geheizten Muffel bei verschiedenen Temperaturen auf seine Härte prüfte. Schon 300° unter dem Schmelzpunkt gab es mit dem Messer gekratzt sprödes Pulver. Daß ein solches Salz elektrolytisch leitet, erschien Tolloczko und mir keineswegs überraschend, sondern nach den vorhandenen älteren Angaben über das Leitvermögen fester Salze natürlich. Diese Auffassung der älteren Tatsachen teilt Hr. Koenigsberger nicht. Er sieht das elektrolytische Leitvermögen eines kristallisierten Salzes in Gemeinschaft mit Hrn. Schilling erst dadurch für erwiesen an, daß er einige Polarisationsbeobachtungen am festen Bariumsulfat bei 800° ausführen konnte. Hierin kann ich seiner Meinung nicht beitreten. Denn wenn es in dieser Sache eines Beweises bedurfte, so war derselbe durch die von Tolloczko und mir mitgeteilten Tatsachen zwingend erbracht.¹⁾

Die Elektrolyse des festen Chlorbariums wurde mit Nickel als Anode, mit Graphit oder Platin als Kathode ausgeführt. Die kathodische Salzmasse wurde in Wasser gelöst und der Gehalt der entstehenden Lösung an Bariumhydroxyd nach dem Auflösen bestimmt. Für je 96540 durchgesandte Coulombs mußte 1 g-Äqu. Bariumhydroxyd auftreten. Die Bestimmung ergab 94,8 Proz. der in dieser Weise theoretisch berechneten Menge. Sie kommt der quantitativen Ausbeute so nahe, als nach den Versuchsverhältnissen irgend erwartet werden konnte. Bei Zusatz von Bariumkarbonat zum Bariumchlorid entstand an der Kathode Kohlenstoff, dessen Menge in zwei Versuchen fast (91,8 Proz.) bzw. ganz (99,2 Proz.) gleich dem Betrage ge-

1) Das Schlußergebnis der Herren Koenigsberger u. Schilling, danach die Umkehr der Temperaturkoeffizienten und der Minimalwert des Widerstandes die metallische Leitfähigkeit im Gegensatz zur elektrolytischen kennzeichnen sollen, ist im Widerspruch mit zahlreichen Erfahrungen, welche dieselbe Eigentümlichkeit bei elektrolytischer Leitung ergeben haben. Man vgl. vornehmlich: The electrical conductivity of aqueous solutions von Arthur A. Noyes. Carnegie Institution of Washington Publication No. 63. 1907.

gefunden wurde, der sich nach dem Faradayschen Gesetz aus der durchgesandten Strommenge berechnet. Das Verfahren ist später von Max Mayer¹⁾ zur Darstellung völlig wasserstofffreien Kohlenstoffs in etwas größerem Maßstabe benutzt worden.

Wenn als Ergebnis der Elektrolyse festen Chlorbariums zwischen einer Nickelanode und einer unangreifbaren Kathode einerseits festes Nickelchlorid, andererseits festes Barium auftritt, so sollte man erwarten, daß nach Stromunterbrechung die der Reaktion



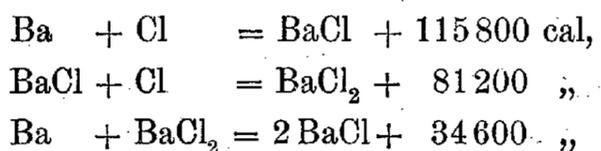
entsprechende Gegenkraft sich zeigt, die sich aus der Wärmetönung zu 2,65 Volt berechnet. Die Gegenkraft ist aber unmittelbar nach Stromunterbrechung größer und fällt, ohne in der Nähe von 2,65 einen Haltepunkt zu zeigen, auf 1,9 Volt, wo sie stationär wird. Ließen wir die Temperatur während des Stromdurchganges bis 280° hinabgehen, so konnten wir aber einen zweiten stationären Wert von 3,26 Volt finden, der sich eine Minute lang hielt, und dadurch — ebenso wie der Dauerwert bei 1,9 Volt — auf einen wohlcharakterisierten chemischen Vorgang als Quelle hinwies. Vom einen zum anderen Werte fällt die Kraft rasch ab. Das Mittel aus diesen beiden Werten beträgt 2,57 Volt und liegt dem aus der Wärmetönung für die oben formulierte Reaktion mittels der Thomsonschen Regel berechneten Werte von 2,65 Volt recht nahe. Dieser Sachverhalt ist einer einfachen Deutung fähig, wenn wir die durch chemische Beobachtungen von Guntz²⁾ erwiesene Tatsache heranziehen, daß Barium ein Subchlorid bilden kann. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen, welche zuerst Luther³⁾ angegeben hat, folgt nämlich dann, daß Barium im Zusammenwirken mit Bariumsubchlorid ein unedleres, Bariumsubchlorid im Zusammenwirken mit Bariumchlorid ein edleres Elektrodenpotential bedingen muß, als Barium im Zusammenwirken mit Bariumchlorid

1) M. Mayer, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1908.

2) M. Guntz, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 29. p. 490. 1903.

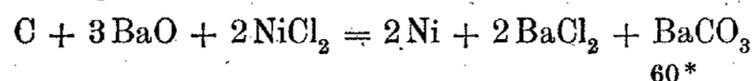
3) R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30. p. 661. 1899; 34. p. 488. 1900; 36. p. 391. 1901; vgl. dazu F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 7. p. 441. 1901.

hervorbringen würde, wenn diese beiden Substanzen ohne chemische Einwirkung aufeinander an der Elektrode bestehen könnten. Quantitativ verfolgt, lehrt die Überlegung, daß die realen Werte Barium–Bariumsubchlorid und Bariumsubchlorid–Bariumchlorid von dem der Verwirklichung nicht fähigen Werte Barium–Bariumchlorid gleichen Abstand nach beiden Seiten aufweisen müssen. Dies aber ist offenbar das zuvor geschilderte experimentelle Ergebnis. Sein Zustandekommen wird man sich so vorstellen mögen, daß an der Kathode Barium abgeladen wird, welches zunächst mit Bariumchlorid reagiert und dabei Bariumsubchlorid bildet. Geht diese Reaktion langsam, so besteht noch eine gewisse Zeit nach Stromunterbrechung Barium neben Bariumsubchlorid an der Kathode. Dieser Fall erscheint bei der niedrigen Temperatur, die relativ langsame Einwirkung von Barium auf Bariumchlorid bedingt, verwirklicht, und deshalb wird die hohe Gegenkraft bei 280° C. während einer Minute beobachtet. Sobald das Barium aber durch Umsetzung mit Bariumchlorid zu Bariumsubchlorid verschwunden ist, wird die Gegenkraft auf den edleren Wert herabstürzen müssen, der durch die Stoffe Bariumsubchlorid–Bariumchlorid bedingt ist. Unter der Voraussetzung, daß die Thomsonsche Regel mit genügender Genauigkeit gilt, lassen sich die anderweitig nicht bekannten folgenden Wärmetönungen ableiten.



Die Bildungswärme des Subchlorides und das Potential BaCl–BaCl₂ entspricht einem unedlen chemischen Verhalten des Subchlorides.

Bei Gegenwart von Bariumkarbonat ist das Bariumsubchlorid nicht die letzte Reaktionstufe, sondern der Umsatz des Subchlorides mit Bariumkarbonat zu Bariumoxyd Bariumchlorid und Kohlenstoff wird die stabilste letzte Stufe ergeben. Die Gegenkraft, die in diesem Falle als Endwert zu erwarten ist, berechnet sich mittels der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des Umsatzes



zu 1,6 Volt, während Werte von 1,5 bis 1,6 Volt als stationäre Dauerwerte in mehreren Fällen beobachtet wurden.

Die Vorstellung, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit einander praktisch gleich sind, hat Bodländer¹⁾ auf anderem Gebiete zu wichtigen Schlüssen benutzt. Negbaur²⁾ hat sie in einer Arbeit, welche Tolloczko und mir seinerzeit entgangen war, für den Fall Daniellscher Ketten mit festen Elektrolyten völlig unbrauchbar gefunden. Aber dieses Ergebnis beruhte, worauf Ostwald³⁾ alsbald hingewiesen hat, darauf, daß Negbaur unrichtige Literaturangaben über die Wärmetönungen heranzog. Einsetzung der berichtigten Werte stellt allerdings keine vollständige Übereinstimmung her. Doch ist zu bedenken, daß, wie Negbaur selbst betont hat, genaue Messungen bei seiner Anordnung Schwierigkeiten im Wege standen, die sich im unregelmäßigen Temperaturgang der Kräfte aussprachen. Die Widerlegung anderer Angaben Negbaur's findet sich in einem späteren Abschnitte dieser Mitteilung.

Wenn Wärme und Arbeit bei den „festen“ Reaktionen, wie wir sie kurz bezeichnen wollen, einander sehr nahe kommen, so besagt dies zunächst, daß in dem wohlbekannten Ausdruck für die isotherme Arbeitsfähigkeit A eines mit der Wärmetönung Q ablaufenden Prozesses

$$(1) \quad A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

das zweite Glied der rechten Seite klein ist. Bringt man dies auf die integrable Form

$$\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{Q}{T^2}$$

und stellt man Q gemäß dem Kirchhoffschen Satze von der Abhängigkeit der Wärmetönung von den spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe durch den Ausdruck dar

$$(2) \quad Q = Q_0 + \sigma' T + \sigma'' T^2 + \dots,$$

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 55. 1898.

2) W. Negbaur, Wied. Ann. 47. p. 27. 1892.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 128. 1893.

so erhält man bei Ausführung der Integration, indem man mit $f(v)$ eine Volumenfunktion bezeichnet,

$$(3) \quad A = Tf(v) + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - \dots$$

Da bei festen Stoffen, deren Kompressibilität sehr klein ist, die Volumengrößen, wenn feste Lösungen ausgeschlossen werden, isothermer Veränderung als praktisch unfähig gelten dürfen, so kann man dafür setzen:

$$(3a) \quad A = \text{const. } T + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 + \dots$$

Dies ist die von Tolloczko und mir näher diskutierte Formel. Auf die kürzeste Fassung gebracht, läßt sich unsere Erörterung im Zusammenhange mit früheren und späteren Behandlungen der Sache folgendermaßen darstellen. Man erhält, indem man in das Integral wiederum Q statt Q_0 mit Hilfe der vorangehenden Gleichung (2) einführt

$$A = \text{const. } T + Q - \sigma' T(1 + \ln T) - 2\sigma'' T^2 - \dots$$

Der Vergleich mit der Grundformel ergibt (da v nicht variabel ist, kann statt des partiellen der totale Differentialquotient stehen)

$$-\frac{dA}{dT} = S = -\text{const.} + \sigma'(1 + \ln T) + 2\sigma'' T + \dots$$

Helmholtz¹⁾ hat ohne die Einschränkung auf „feste“ Reaktionen die Möglichkeit erwogen, daß die Größe σ' und weiterhin die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte selbst den Wert Null besitzt und sich im Hinblick auf unsere unzureichende Kenntnis der Tatsachen in der Nähe des absoluten Nullpunktes mit der Bemerkung begnügt, daß das Produkt TS auf alle Fälle beim absoluten Nullpunkt den Wert Null annimmt. Tolloczko und ich haben für die „festen“ Reaktionen den Nullwert der Größe S beim absoluten Nullpunkt als wahrscheinlich bezeichnet, aber die Möglichkeit offen gelassen, daß dem auch anders sein könnte, vornehmlich, weil σ' vielleicht von Null verschieden ist. Ein solcher von Null verschiedener Wert von σ' ist gleichbedeutend mit einer Abweichung vom Koppischen Gesetz beim absoluten Null-

1) H. v. Helmholtz, *Wissensch. Abhandl.* Bd. II. p. 970 u. 971. Leipzig 1883.

punkt. Nernst¹⁾ hat die Anschauung, daß die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte für feste Reaktionen selbst gleich Null ist, axiomatisch ausgesprochen und sie als selbständiges Wärmetheorem seinen umfassenden und höchst bemerkenswerten Rechnungen über die Gasgleichgewichte zugrunde gelegt. Nach der Nernstschen Auffassung muß der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft fester Ketten auf das quadratische Glied und eventuell auf höhere Glieder der Gleichung (3a) zurückgeführt werden, da das erste und dritte Glied grundsätzlich Null sind. R. Lorenz und M. Katayama²⁾ leiten demgegenüber aus Messungen an zwei festen Daniellketten einen linearen Gang des Temperaturkoeffizienten ab. Indem sie diesen linearen Gang als Ausfluß des Koppschen Gesetzes bezeichnen, wollen sie wohl nur sagen, daß unter Voraussetzung der Gültigkeit des Koppschen Gesetzes der gefundene kleine Temperaturkoeffizient aus dem von Null verschiedenen Werte des ersten Terms der rechten Seite von (3a) sich herleitet. Als Beweis für die strenge Gültigkeit des Koppschen Gesetzes und damit als Beweis für den von Null verschiedenen Wert dieses Terms sind ihre Messungen unbeschadet ihrer sorgfältigen Ausführung nicht auf eine genügende Anzahl von Stellen genau. Tolloczko und ich haben bei einigen orientierenden Messungen an festen Daniellketten Schwierigkeiten gefunden, die Ketten genau zu reproduzieren und uns mit dem Nachweise begnügt, daß die beobachteten Kräfte der nach der Thomsonschen Regel berechneten Wärmetönung bis auf wenige hundertstel Volt entsprachen. Die Heranziehung kalorimetrischer Werte für die spezifischen Wärmen zur Prüfung des Koppschen Gesetzes bei sehr tiefen Temperaturen ist wegen Mangel ausreichenden Beobachtungsmaterials mißlich. Es läßt sich zurzeit kaum mehr sagen, als daß bei manchen Elementen, wie z. B. beim Blei, die spezifische Wärme bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs unter gewöhnlichem Druck sich wenig ändert, während

1) W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906. p. 1—40 und Experimental and Theoretical applications of Thermodynamics to Chemistry, New York 1907.

2) R. Lorenz u. M. Katayama, Zeitschr. f. phys. Chem. 62. p. 119. 1908.

sie bei anderen Elementen bei dieser tiefen Temperatur nur einen kleinen Bruchteil des Wertes beträgt, den sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzt.¹⁾

III. Elektrolyse von festen Alkalisalzen.

[Versuche von G. Birstein.²⁾

Die bei der Elektrolyse des Bariumchlorides aufgefundenen Erscheinungen hat Hr. Birstein bei der Elektrolyse des festen Chlorkaliums — rein bzw. im eutektischen Gemenge mit Chlornatrium — und des eutektischen Gemenges aus Chlornatrium und Soda verfolgt.

Die Elektrolyte waren in allen Fällen hart und nicht plastisch. Das reine Chlorkalium lieferte als Kathodenprodukt jene violette Salzmasse, die schon L. Wöhler und H. Kasarnowski³⁾ bei der Elektrolyse teilweise erstarrten Kaliumchlorides an kalten Stellen der Kathode erhalten haben. Sie löst sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu einer alkalischen Flüssigkeit, während sie gegen wasserfreien Alkohol beständig ist. Das eutektische Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lieferte an der Kathode die entsprechende gelbbraune Salzmasse, die man durch Einwirkung von Natrium auf Kochsalz erhält.⁴⁾ Das Verhalten gegen Wasser und Alkohol war dasselbe. Aus dem Gemenge von Kochsalz und Soda entstand an der Kathode bei der Elektrolyse Kohlenstoff. Die Elektrolyse des reinen Chlorkaliums im festen Zustande wurde so durchgeführt, daß 50 g des Salzes in einen Nickeltiegel eingeschmolzen und in die Mitte der Schmelze ein hohler Eisenzylinder gesenkt wurde, der durch rasches Durchsaugen von Luft gekühlt wurde. Die Schmelze erstarrte um den Eisenzylinder sofort, so daß kein Eisen in die Schmelze überging, welches nachher bei der Elektrolyse depolarisierte, was bei

1) J. Dewar, Chem. News 92, p. 181, findet für die Atomwärme des Diamants zwischen -188°C . und -252°C . den Wert 0,052 und für die Molekularwärme von Eis in demselben Gebiet $-2,63$.

2) Unpubliziert. Erscheint als Dissertation, Karlsruhe 1908.

3) L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 47, p. 333, 1905. Dasselbst findet sich die ältere Literatur über Subchloride.

4) Gelegentlich wurden vereinzelte blaue Partikeln, aber niemals dicht an der Kathode beobachtet.

Einsetzung ungekühlter Eisenkathoden in die Schmelze zu Störungen führte. Nachdem die ganze Masse erstarrt war, wurde bei 670° C. die Elektrolyse mit Benutzung des Nickel-tiegels als Anode bei einer Stromstärke von 10—12 Milliamp. unter 10 Volt Spannung während 80 Minuten ausgeführt, dann unter fortdauerndem Stromfluß auf 560° abgekühlt und nun nach Stromunterbrechung bei dieser Temperatur die Gegenkraft 41 Minuten lang verfolgt. Sie nahm räsich den Wert von 2,53 Volt an und behielt denselben als Mittelwert bei, indem sie langsam um ihn herumschwankte. Das reine Chlorkalium ist für eingehendere Untersuchungen der Gegenkräfte wenig geeignet, weil man einen erheblichen Strom nur bei einer Temperatur hindurchbringt, die dem Siedepunkte des Kaliums zu nahe liegt. Die eutektischen Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, sowie von Chlornatrium und Soda verhalten sich in dieser Hinsicht wesentlich günstiger, da man völlig zureichende Ströme (hundertstel Ampère) bei 10 Volt Spannung durch den Elektrolyten schicken kann, ohne die Temperatur von 550° zu überschreiten. Das Eutektikum Chlornatrium + Chlorkalium beginnt bei ca. 640° , das Eutektikum Chlornatrium + Natriumkarbonat bei ca. 620° zu schmelzen. Die Elektrolyse wurde teils in Tiegeln, die als Anode dienten, teils in V-förmigen Glasröhren ausgeführt. Bei den letzteren war zwecks Anbringung einer Hilfselektrode ein dritter Schenkel an dem Knie des Glasrohres angeschmolzen. Die Messung der Gegenkräfte erfolgte, ebenso wie bei den Versuchen mit dem reinen Chlorkalium, mittels eines Binanten-Elektrometers mit Spiegelablesung unter Gegenschaltung zweier Westonelemente ($2 \times 1,018$ Volt) zur Verminderung des Ausschlages. Es wurde nur auf die Dauerwerte der Polarisierung nach Stromunterbrechung Gewicht gelegt. Bei der Elektrolyse des Eutektikums aus Natriumkarbonat und Natriumchlorid entsprachen die Dauerwerte der Gegenkraft nach Stromunterbrechung mit befriedigender Annäherung den Beträgen, die sich aus der Thomsonschen Regel unter der Annahme berechnen, daß Kohlenstoff im Zusammenwirken mit Na_2O und Natriumkarbonat am einen Pol, das Kathodenmetall im Zusammenwirken mit seinem Chlorid am anderen Pol potentialbestimmend wirkt. Eine Ausnahme bildete in diesem festen Elektrolyten das Nickel, welches eine viel höhere Gegen-

kraft ergab, die man vermutungsweise auf die Bildung eines Superoxyds am Nickel zurückführen kann. Bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium verhielt sich das Nickel ebenso wie die anderen Anoden und Hilfsanoden und die beobachteten Gegenkräfte waren in allen Fällen rund um $\frac{1}{2}$ Volt kleiner, als sich nach der Thomson'schen Regel unter der Vorstellung berechnet, daß festes Natrium im Zusammenwirken mit Natriumchlorid an der Kathode, das Anodenmetall mit seinem Chlorür zusammen an der Anode potentialbestimmend wirkt. Man kann diesen Unterschied nicht gut darauf zurückführen, daß das Natrium, wenn es als solches an der Kathode vorhanden ist, sich im geschmolzenen Zustand befinden muß. Geschmolzenes und festes Natrium bedingen beim Schmelzpunkt, also bei 95°C ., dieselbe elektromotorische Kraft. Oberhalb des Schmelzpunktes ist das geschmolzene vom überhitzten festen Metall durch den kleineren Dampfdruck und dementsprechend durch die niedrigere elektromotorische Kraft unterschieden. Berechnet man das Verhältnis der Dampfdrucke des Natriums in überhitztem festem (p) und in geschmolzenem (p') Zustand für ungefähr die höchste bei den Messungen benutzte (absolute) Temperatur $T = 800$, indem man für den Schmelzpunkt in absoluter Zählung T' setzt, mit Hilfe der Formel

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

wo Q die Erstarrungswärme pro Grammatom und R die Gaskonstante im kalorischen Maß ist, und berechnet man weiter den Kraftunterschied geschmolzenen und festen Natriums für die Temperatur 800° absolut mit Hilfe der Formel

$$E = R T \ln \frac{p}{p'},$$

so findet man, daß die Schmelzwärme pro Grammatom $9,8 \text{ cal}$ betragen müßte, wenn der Kraftunterschied E bei der angegebenen Temperatur $\frac{1}{2}$ Volt betragen sollte. Eine so hohe Erstarrungswärme ist aber höchst unwahrscheinlich, da das so nahe verwandte Kalium nur eine Erstarrungswärme von $0,6 \text{ cal}$ besitzt. Ebenso wenig kommt man zu einer befriedigenden Deutung durch die Vorstellung, daß bei der

feinen Verteilung des Natriums in festem Kochsalz rund 10000 g-cal freie Energie verloren gehen kann. Wenn man also zugibt, daß für überhitztes festes Natrium die Thomsonsche Regel anwendbar wäre, so kann man der Vorstellung nicht gut ausweichen, daß die gelbbraune Salzmasse, die an der Kathode entsteht, Natrium nicht in freier, sondern in gebundener Form, also als Subchlorid enthält, und man muß den Unterschied von Beobachtung und Rechnung von $\frac{1}{2}$ Volt dem Unterschied der freien Energie der Systeme Natriumsubchlorid und Natrium-Natriumchlorid zuschreiben. Das Subchlorid wäre, was ganz im Einklang mit den chemischen Tatsachen steht, danach ein Stoff, der in seiner Oxydierbarkeit und sonstigem Verhalten dem Natrium noch recht nahe stände.

Die physikalischen Gesichtspunkte, welche vorzugsweise von Siedentopf¹⁾ und von The Svedberg²⁾ dafür geltend gemacht worden sind, daß die Färbung der farbigen Alkalimetallhaloide von Metallteilchen herrühren, stehen meines Erachtens keineswegs in ernstlichem Gegensatz zu der Vorstellung, daß in dem gelbbraunen Salz, das Hr. Birstein bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium erhalten hat, ein Subchlorid vorliegt. Solche optische Erscheinungen, wie sie Siedentopf und The Svedberg anführen, können gleich den lichtelektrischen Erscheinungen, die Giesel³⁾ zur Annahme der Gegenwart von Metall in den gefärbten Alkalimetallhaloiden führen, sehr wohl auf die Anwesenheit minimaler Metallmengen in der subchloridhaltigen Salzmasse zurückgehen, ohne daß in ihnen ein Grund läge, ein Subchlorid zu leugnen.⁴⁾ Insbesondere könnte man daran denken, daß ein Subchlorid, welches beim Erhitzen zerfällt, die Entstehung der Farbenreihe begünstigt, welche Siedentopf beschrieben hat, und deren von ihm gegebene Deutung durch feinverteilte Metallpartikel mir einleuchtend erscheint.⁵⁾

1) H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. 6. p. 855. 1905.

2) The Svedberg, Ber. d. d. Chem. Ges. 38 III. p. 3618. 1905.

3) F. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. 30. p. 156. 1897.

4) Zu dieser Auffassung sind Hr. Prof. L. Wöhler und ich bei mündlicher Besprechung des Gegenstandes gemeinsam gelangt.

5) Zu diesem Punkte teilt mir Hr. Prof. L. Wöhler mit, daß das analoge Silbersubfluorid, wie er mit G. Rodewald gefunden hat, oberhalb 90° C. in Ag und AgF zerfällt, unter 90° stabil ist.

Auf der anderen Seite ist nicht zu verkennen, daß bei dem Birsteinschen Falle der Schluß von der gegen die Thomsonsche Regel bestehende Abweichung von $\frac{1}{2}$ Volt auf die Existenz und elektromotorische Wirksamkeit eines Subchlorides nicht zwingend ist, selbst wenn man berücksichtigt, daß im Vergleichsfalle der Elektrolyse des Eutektikums von Kochsalz und Soda eine solche Abweichung nicht besteht. Eine vollständige Sicherheit würde man gewinnen, wenn man den Temperaturgang der Gegenkraft und mit seiner Hilfe die Wärmetönung des kraftliefernden Vorganges genau feststellte. Einer solchen genauen Feststellung der Wärmetönung aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturgange steht aber in dem von Hrn. Birstein studierten Fällen die Schwierigkeit entgegen, daß die Kräfte nicht genau reproduzierbar sind, sondern bei öfterer Wiederholung des Versuches um mehrere hundertstel Volt verschieden sich zeigen. Es handelt sich offenbar um eine Unsicherheit der Einstellung, welche dadurch bedingt ist, daß Nebenvorgänge, wie z. B. Einwirkung von Luftsauerstoff den an der Elektrode maßgeblichen umkehrbaren Vorgang bald in etwas kleinerem, bald in etwas größerem Maße störend beeinflussen. Die Folge ist, daß man bei dem Versuch, die Temperaturkoeffizienten der Gegenkräfte zu messen, auf Schwierigkeiten stößt, indem man einen durch den Temperaturfall hervorgerufenen Gang beim Rückwärtsdurschreiten des Temperaturintervalles eventuell nicht mehr findet. Wenn die Dauerwerte innerhalb 0,1 Volt bei verschiedenen Versuchen bei gleicher Temperatur verschieden ausfallen, so sind scheinbare Temperaturgänge der Gegenkraft in demselben Betrage ohne weiteres verständlich. Soweit diese Schwierigkeiten sich durch sorgfältige Untersuchungen überwinden lassen, ist Hr. Birstein darüber weggekommen. Insbesondere hat er bei Messung gegen Ag-AgCl (fest) als Hilfselektrode die annähernde Unabhängigkeit der Gegenkraft von einem Temperaturfall von mehreren hundert Grad (bis ca. 230° C.), sowohl bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium, als bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Soda glaubhaft machen können. Damit gewinnt die Vorstellung von dem als Subchlorid gebundenen Zustand des Natriums bzw. des

Kaliums eine gute Stütze. Immerhin ist anzuerkennen, daß der Beweis nicht ganz so stark erscheint, wie im Falle des Bariumsubchlorides, wo die Beobachtung zweier Haltepunkte in der Kurve des zeitlichen Abfalls der Gegenkraft und die Lage dieser Haltepunkte gegen den aus der Wärmetönung berechneten Wert ein Entscheidungsmerkmal zugunsten der Subchloridannahme abgeben, das mit der chemischen Tatsache, die zugunsten des Bestehens eines Bariumsubchlorides spricht, sehr befriedigend zusammentrifft.

Folgende Tabelle von Dauerwerten ist den Birsteinschen Messungen entnommen. Das sehr umfangreiche Zahlenmaterial findet man in der Dissertation. Die gegen Kupfer gemessenen Werte zeigen sich auffällig abhängig von der Temperatur, was vielleicht damit zusammenhängt, daß das Kupfer zwei Chlorierungsstufen zu bilden vermag. Daß Kupferchlorür an der Anode angenommen ist, entspricht dem analytischen Befund nach dem Abkühlen der benutzten Zellen, der Kupferchlorür neben kleinen Mengen Chlorid ergab. Daß sowohl beim Kupferchlorür als beim Silberchlorid der Schmelzpunkt dieser Salze bei einigen Messungen überschritten war, erscheint unerheblich, da nach denselben Überlegungen, die zuvor für das Natrium angegeben wurden, die im Maximum 100° betragende Schmelzpunktsüberschreitung nur eine unerhebliche Verminderung der Kraft verschulden kann. Die Schmelzwärme des AgCl beträgt nach Lorentz 4,4 Cal, die Schmelzwärme für Cu_2Cl_2 , über die mir keine Angabe bekannt ist, dürfte nicht wesentlich davon abweichen.

Wenn die Versuche des Hrn. Birstein in der Frage der Alkalimetallsubchloridbildung keine volle Entscheidung bringen, so lehren sie jedenfalls in den Alkalisalzen mehrere 100° unter ihrem Schmelzpunkte echte feste Elektrolyte kennen, bei deren Zersetzung durch den Strom Gegenkräfte auftreten, welche mit der Wärmetönung der elektrolytischen Veränderung durch die bekannten thermodynamischen Beziehungen verknüpft sind. Eine der dabei auftretenden Erscheinungen ist von selbständigem Interesse. Bei der Messung derselben polarisierten Anode in dem eutektischen Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium gegen Silber in festem Silberchlorid und gegen Silber in festem Silbersulfat wurde nämlich der Kraftunter-

Elektrolyt Eutektikum aus	Gemessen gegen	Anzahl der Versuche	Temp. in ° C.	Gegenkraft in Volt	Wert nach Thomsons Regel	Für die Rechnung benutzte Bildungswärme
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$	Nickelanode	10	400—497	3,08—3,20 ¹⁾	2,28	$\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} - \frac{3}{4}\text{Na}_2\text{O} - \frac{1}{2}\text{NiCl}_2$
"	Kupferanode	7 ³⁾	372—508	2,56—2,42 ²⁾	2,44 (2,35) ⁵⁾	" " " "
"	Ag in AgCl als Hilfselektrode	13	383—518	2,44—2,63 ¹⁾	2,64	" " " "
"	Eisenanode					1
ClK + ClNa	Nickelanode	3	526—570	2,17—2,18	2,61	$\text{NaCl} - \frac{1}{2}\text{NiCl}_2$
"	Kupferanode	3	450—540	2,15—2,30 ³⁾	2,71 (2,80) ⁵⁾	" — CuCl
"	Silber in AgCl als Hilfselektrode	4	410—525	2,41—2,50	2,96	" — AgCl
"	Silber in Ag_2SO_4 als Hilfselektrode					1

1) Die Kraft zeigt in dem angegebenen Temperaturintervall keine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte liegen regellos verteilt.

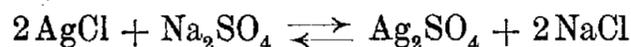
2) Die Kraft fällt mit steigender Temperatur.

3) Zwei weitere Versuche bei 518° und 524° gaben 2,28 bzw. 2,23 Volt.

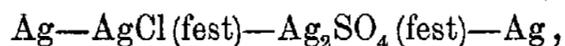
4) Berechnung für $\frac{1}{2}\text{CuCl}_2$ statt für CuCl liefert 2,78 Volt.

5) Die Bildungswärme von CuCl wird von Thomson und Berthelot verschieden angegeben.

schied gefunden, welcher sich nach der Thomsonschen Regel aus der Reaktion



berechnet. Auf der anderen Seite ergibt eine einfache Überlegung, daß die Kraft der Kette



wenn die Salze sich nicht gegenseitig in festem Zustande lösen, den Wert Null haben muß, was durch die Beobachtung bestätigt werden konnte. Die darin gelegene Besonderheit hat mich zu den im letzten Abschnitt geschilderten Untersuchungen und Überlegungen geführt, welche einen, wie ich glaube, unerwarteten Aufschluß über die zwischen festen Elektrolyten bestehenden elektrischen Kräfte gewähren.

IV. Gasketten mit festen Elektrolyten.

[Versuche in Gemeinschaft mit A. Moser¹⁾, G. Foster²⁾,
F. Fleischmann.³⁾]

Die Erfahrung, daß die festen Elektrolyte sich wie die geschmolzenen oder gelösten verhielten, leitete zu dem Versuche, Gasketten mit festen Elektrolyten herzustellen. Als feste Elektrolyte wurden dabei Glas und Porzellan verwandt, die auf beiden Seiten platinirt oder vergoldet und mit Stromzuführungsdrähten aus demselben Metall wie die Belegung ausgerüstet waren. Mit solchen Porzellan- und Glaszellen ließen sich nun zunächst Gaskonzentrationsketten messen, indem auf die eine Belegung dauernd Sauerstoff oder Luft wirkte, während auf die andere Seite entweder feuchter Wasserstoff von wechselndem Wasserstoffpartialdruck und konstantem Wasserdampfpartialdruck oder Sauerstoff in wechselnder Verdünnung mit Stickstoff zur Einwirkung gelangte. Die Änderung E der elektromotorischen Kraft bei Vertauschung des Sauerstoffs mit

1) F. Haber u. A. Moser, Zeitschr. f. Elektroch. 11. p. 593. 1905.

2) F. Haber u. G. W. Foster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 289. 1906.

3) F. Haber u. Fleischmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 245. 1906. Hierzu vgl. man F. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 356. 1906 und 57. p. 170. 1908 sowie W. H. Patterson, Phil. Mag. (6) 13. p. 181. 1907.

dem Partialdruck p gegen Sauerstoff mit dem Partialdruck p' ist theoretisch

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{p}{p'}$$

Für Wasserstoff von wechselndem Partialdruck ist bei konstantem Wasserdampfdruck

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{p'}$$

entsprechend der Zweiwertigkeit des Wasserstoffmoleküls und der Vierwertigkeit des Sauerstoffmoleküls.

Zwei Tabellen, welche die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung zeigen, sind beigelegt.

I. Wasserstoffkonzentrationsketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elek- troden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
470	22,85	0,093	0,099	Pt	Glas
472	24,12	0,099	0,101	Au	"
560	47,65	0,138	0,138	Pt	"
572	24,12	0,116	0,115	Au	"
860	11,04	0,111	0,116	Pt	Porzellan
860	11,77	0,123	0,119	Au	"
1000	11,04	0,134	0,130	Pt	"
1105	8,77	0,122	0,127	Pt	"

II. Sauerstoffkonzentrationsketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elek- troden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
460	51,9	0,059	0,062	Pt	Glas
475	51,9	0,058	0,063	Au	"
560	49,5	0,069	0,069	Pt	"
572	51,9	0,075	0,072	Au	"
860	71,5	0,101	0,103	Pt	Porzellan
860	51,0	0,090	0,094	Au	"
1000	38,7	0,100	0,099	Pt	"

An Stelle der Konzentrationsketten kann man mit Hilfe dieser Anordnung ebensogut chemische Ketten messen, indem

man die Differenz zwischen Sauerstoff- bzw. Luftbeladung einerseits und Beladung mit feuchtem Wasserstoff andererseits feststellt.¹⁾ Die folgende Tabelle sei wiedergegeben, welche unter ber. die Werte enthält, die sich mit Hilfe unserer Kenntnis der Dissoziation des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen und der spezifischen Wärmen von H_2 , H_2O und O_2 berechnen, während die beobachteten Werte daneben stehen. Wie bei den Betrachtungen über die freie Energie der festen Ketten können wir die freie Energie der Gasreaktionen, die wir in den Glas- und Porzellanzellen messen, durch die Gleichung (3) darstellen, indem wir hier, wo es sich um die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen handelt, an Stelle der Funktion $f(v)$ nicht eine Konstante, sondern eine zusammengesetzte Variable erhalten, in welche wir zwecks bequemeren Vergleiches mit der Beobachtung die Partialdrucke statt der Konzentrationen, die zunächst darin auftreten, einführen können. Wir erhalten dann

$$A = T \left(\text{const.} - R \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) + Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 + \dots$$

Der Partialdruck des Wasserdampfes war unter den Versuchsbedingungen für die Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode gleich. Der aus den angewandten Partialdrucken berechnete Wert des Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ ist in der Tabelle bei jedem Versuche angegeben. Der Spielraum, der bei berechneten Werten gelassen ist, schreibt sich von der Unsicherheit her, welche wir hinsichtlich der Konstanten und der Werte σ_p' und σ'' noch zu verzeichnen haben. Wegen der näheren Erläuterung dieser Punkte, sowie wegen mannigfaltiger in Betracht kommender experimenteller Einzelheiten, muß auf die Originalarbeit bzw. auf die ausführlichere zusammenfassende Darstellung in meiner

1) Ich bin später darauf aufmerksam geworden, daß man bereits vor langer Zeit elektromotorische Kräfte auf den beiden Seiten eines erhitzten Glases beobachtet hat, das chemisch verschiedene Gase trennte. Aber Gaugain (Compt. rend. 37. p. 584. 1853), der diese rein qualitativen Experimente beschreibt, gibt ausdrücklich an, daß Stickstoff und Wasserstoff gleich wirken, so daß jede Möglichkeit wegfällt, seine Beobachtungen in einen näheren Zusammenhang mit den meinen zu bringen.

Schrift Thermodynamics of Technical Gas-Reactions verwiesen werden.¹⁾

Sauerstoff-Wasserstoffketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elek- troden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
460—470	0,0282	1,164	{ 1,168 bis 1,174	Pt	Glas
473—480	0,0282	1,165	{ 1,167 bis 1,173	Au	„
560	0,0274	1,143	{ 1,162 bis 1,157	Pt	„
570—580	0,0321	1,151	{ 1,151 bis 1,156	Au	„
860	0,0387	1,087	{ 1,098 bis 1,104	Pt	Porzellan
860	0,0448	1,097	{ 1,105 bis 1,111	Au	„
1000	0,0345	1,052	{ 1,080 bis 1,089	Pt	„

Ich habe früher gleichzeitig mit den Herren Nernst und v. Wartenberg²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß der thermodynamische Wert der Knallgaskette bei 25° mit dem bekannten Wert der Groveschen Kette bei dieser Temperatur nicht übereinstimmt³⁾ und die bestehende Differenz von 80 Millivolt vermutungsweise auf eine Oxydation des Platins zurückgeführt. Die Erkenntnis, daß die Grovesche Kette keine reversible Knallgaskette darstellt, weil an ihrer Sauerstoffelektrode eine chemische störende Veränderung eintritt, macht den Umstand wichtig, daß wir, wie die vorstehende Tabelle lehrt, leicht mit festen Elektrolyten bei erhöhter Temperatur die thermodynamischen Werte erreichen und also reversible Wasserbildung verwirklichen können. Von besonderem Belange scheint mir zu sein, daß sich mit festem Glas als Elektrolyt auch die umkehrbare Verwandlung des CO mit O₂ zu

1) London 1908.

2) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Göttinger Nachr. 1905. p. 35.

3) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905. Vgl. die Diskussion Zeitschr. f. Elektrochem. 11. p. 835. 1905.

CO₂ durchführen ließ, indem das sonst elektromotorisch unwirksame CO bei der erhöhten Temperatur sich wirksam zeigte. Die Übereinstimmung zwischen den thermodynamischen Werten und der Beobachtung bei dieser Kohlenoxydzelle geht aus folgendem Beispiel hervor:

An der Sauerstoffelektrode wirksam		An der CO-Elektrode wirksam		Elektromotorische Kraft
O ₂	94,6	CO ₂	97,9	
N ₂	5,4	CO	1,6	gef. 1,011
		N ₂	0,5	

Die Berechnung ist auch hier mit Hilfe der durch Nernst und v. Wartenberg festgestellten Werte der Kohlensäure-dissoziation bei höherer Temperatur erfolgt.

Es sei bemerkt, daß diese Kette, welche den Verbrennungsvorgang im Prinzip elektromotorisch realisiert, bei Temperaturen oberhalb 550° sich nicht gut einstellt. Es ist deshalb bisher die Untersuchung oberhalb des Siedepunktes des Schwefelphosphors nicht zu einem Erfolge gelangt.

V. Elektrolyse des Porzellans.

(Versuche von A. Rieff und P. Vogt).

Der Charakter des elektrolytischen Leitvermögens geht bereits bei Glas und Porzellan aus der Ausbildung dieser Kräfte auf beiden Seiten platinieren oder vergoldeten Glases hervor. Sofern ein Zweifel sein sollte, ist ihm beim Glase durch die wohlbekannte Untersuchung von Warburg¹⁾ der Boden entzogen worden. Das elektrolytische Leitvermögen des Porzellans haben die Herren A. Rieff und P. Vogt²⁾ in meinem Institut zum Gegenstand besonderen Beweises gemacht, indem sie Rosesche Tiegel aus unglasiertem Berliner Porzellan zwischen Elektroden aus geschmolzenem Zinn bei Temperaturen zwischen 800° und 1200° C. der Elektrolyse unterwarfen und nach verschiedenen Methoden die in die kathodische

1) E. Warburg, l. c.

2) A. Rieff u. P. Vogt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. p. 154. 1908.

Zinnmasse übergegangenen Porzellanbestandteile qualitativ und quantitativ untersuchten. Die Veränderung, welche das Porzellan bei der Elektrolyse erlitt, wurde auch direkt durch Analyse desselben festgestellt. Die umfangreichen Versuche führten zu einer so genauen Bestätigung des Faradayschen Gesetzes, wie sie nach der Natur der analytischen Aufgabe nur erwartet werden konnte. Die numerischen Ergebnisse, auf welche verwiesen sei, führen zu dem Schlusse, daß sich das Aluminiumsilikat, welches die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, bis 900° C. wie ein nicht leitendes Lösungsmittel verhält, in welchem die Alkalisilikate in fester Lösung vorhanden sind. Die Alkalimetallionen wandern unter der Wirkung des elektrischen Stromes von der Anoden- nach der Kathodenseite und diese Wegwanderung ruft eine Verarmung der anodischen Grenzschicht an Alkalimetall hervor, welche eine große Erhöhung des Leitungswiderstandes veranlaßt. Besteht die Anode aus geschmolzenem Zinn, so bildet sich auf der Anodenseite eine Art Zinnglasur. Die kathodischen Erscheinungen lassen sich am übersichtlichsten dahin beschreiben, daß Legierungen von Zinn und Alkalimetall als Kathodenprodukte auftreten, die auf das Porzellan chemisch durch doppelte Umsetzung einwirken, so daß eine erhebliche Mannigfaltigkeit von Porzellanbestandteilen in das kathodische Zinn gelangt. Oberhalb 900° tritt anscheinend ein mit der Temperatur wachsendes Eigenleitvermögen des Aluminiumsilikates zu dem Leitvermögen der in fester Lösung befindlichen Alkalisilikate hinzu.

VI. Kräfte an der Berührungsstelle fester Elektrolyte, sowie fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen.

[In Gemeinschaft mit R. Beutner.¹⁾]

Im III. Abschnitte wurde am Schlusse auf einige Beobachtungen hingewiesen, welche darauf hinleiten mußten, die zwischen festen Elektrolyten auftretenden Kräfte näher zu studieren. Die Überlegungen, zu welchen ich dadurch veranlaßt worden bin, und die Versuche, welche zu ihrer Bestätigung angestellt worden sind, erfahren zweckmäßigerweise eine Darstellung von einem Punkte aus, welcher beim ersten

1) Man vgl. R. Beutner, Dissertation Karlsruhe 1908.

Anblick mit der Sache nicht unmittelbar verknüpft erscheint, nämlich ausgehend von den Überlegungen, welche W. Nernst in einer Abhandlung über die Löslichkeit von Mischkristallen vorgetragen hat. Nernst¹⁾ stellt dort den Satz auf, daß jedes Ion, wie jede andere Molekül-gattung, einen spezifischen Teilungskoeffizienten besitzt. In dem einfachen Falle, daß sich ein positives und ein negatives Ion zwischen zwei Phasen verteilt, und daß der Teilungskoeffizient für beide verschieden ist, müssen elektrische Ladungen zwischen den beiden Phasen auftreten. „Die bekannten Gesetze der Anordnung elektrostatischer Ladungen führen dann zu dem Endergebnis, daß sich im Innern der beiden Phasen keine freie Elektrizität befindet, oder daß mit andern Worten die Ionen in beiden Phasen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sind, und daß an ihrer Berührungsstelle sich eine elektrostatische Doppelschicht ausbildet.“ Im Anschlusse daran entwickelt Nernst die Gleichungen für die Kraft an der Berührungsstelle eines Mischkristalles, gebildet aus einem binären Salze als Lösungsmittel und aus einem gleichen als gelöstem Stoffe, in Berührung mit seiner flüssigen Lösung.²⁾

Diese Nernstschen Ausführungen ergeben, wenn wir sie auf die Berührungsstelle eines binären festen elektrolytisch leitenden Salzes mit seiner gesättigten Lösung anwenden,

$$(1a) \quad E = RT \ln c_{An.} - \text{const.}_{An.}$$

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. p. 140. 1892.

2) Qualitativ ist die Nernstsche Vorstellung der spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen oft in Erörterungen über die Kräfte an der Oberfläche kolloidal in Elektrolyten verteilter Stoffe verflochten worden. Der von Leonor Michaelis (Zeitschr. f. Elektrochem. 14. p. 353. 1908) soeben unternommene Versuch einer quantitativen Behandlung ist in den zwei Hauptpunkten unrichtig. Erstens verstößt die Vorstellung, daß der Elektrolyt in Berührung mit festem Bodenkörper fortdauernd an beiden Ionen ungesättigt ist, so daß fortdauernd Ionen sich lösen und undissoziiertes ausfällt, gegen den zweiten Hauptsatz. Die drei Teilungskoeffizienten der beiden Ionen und des undissoziierten Salzes bestimmen Salzgehalt, Dissoziationsgrad und Kontaktpotential der gesättigten Lösung gegen den Bodenkörper ohne solchen Widerspruch. Zweitens sind irrtümlich die Beweglichkeiten, mit denen die Ionen unter der Wirkung der angelegten Spannung von der Grenze ins Innere der Lösung bzw. umgekehrt wandern, mit der relativen Masse vertauscht, in der sie durch die Grenze treten.

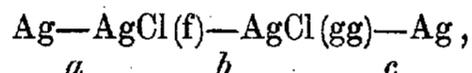
und

$$(1b) \quad E = -RT \ln c_{\text{Kat.}} + \text{const.}_{\text{Kat.}},$$

wo \ln den natürlichen Logarithmus, $c_{\text{An.}}$ und $c_{\text{Kat.}}$ die Konzentrationen des Anions und Kations und E das Kontaktpotential darstellt, welches in beiden Ausdrücken naturgemäß identisch ist, da beide gleichzeitig an derselben Stelle erfüllt sind. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ionen dem Gasgesetz ($p v = RT$) folgen, und daß nur isotherme Änderungen zugelassen werden. Ferner sind die Ionen einwertig angenommen. Ist eines oder beides mehrwertig, so tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus. Beispielsweise ist die Kraft an der Berührungsstelle festen Chlorsilbers gegen seine gesättigte Lösung

$$(2) \quad E = RT \ln c_{\text{Cl}} - \text{const.}_b = -RT \ln c_{\text{Ag}} + \text{const.}_b.$$

Diese Ableitung der Ausdrücke (1) und (2) aus dem Nernstschen Satze von den spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen ist dem Einwand zugänglich, daß die Existenz dieser spezifischen Teilungskoeffizienten experimentell nicht sicher gestellt ist. Es wird deshalb ein anderer Ableitungsweg vorzuziehen sein, welcher nur gesicherte Voraussetzungen, nämlich den zweiten Hauptsatz und die Nernstsche Theorie der der elektromotorischen Kraft an der Einzelelektrode benutzt. Wir betrachten die Kette



indem wir den festen Zustand mit (f), den gesättigt gelösten mit (gg) kennzeichnen. Wir setzen voraus, was weiterhin noch experimentell gezeigt wird, daß Chlorsilber in festem Zustand elektrolytisch leitet. In dieser Kette bestehen drei Unstetigkeitsstellen, die durch die Buchstaben a , b und c gekennzeichnet sind. Diesen drei Unstetigkeitsstellen entsprechen die Potentialdifferenzen E_a , E_b , E_c . Wir beweisen zunächst, daß diese zusammen den Wert Null ergeben, also

$$(3) \quad E_a + E_b - E_c = 0.$$

Wenn dem nicht so wäre, so würde bei einer Verbindung der Silberelektroden ein Strom fließen und freie Energie geleistet werden, ohne daß eine freiwilligen Verlaufes fähige Verände-

rung in der Kette stattfindet. Eine einfache Überlegung ergibt, daß z. B. der Stromfluß, wenn er im Innern der Kette von rechts nach links mit positiver Richtung stattfindet, lediglich die Folge hat, daß pro 1 F an der Grenze der gesättigten Lösung bei c die Masse $(1 - m)$ g-Äq. AgCl ($m =$ Überföhrungszahl des Kations) entsteht und ausfällt, während sie an der anderen Grenze, nämlich bei b , verschwindet und entweder aus dem festen zusammenhängenden Chlorsilber oder aus Anteilen dieses Salzes, welche als Bodenkörper in der gesättigten Lösung anwesend zu denken sind, durch Nachlieferung ersetzt wird. Außerdem wird 1 g-Äq. Silber von der einen zur anderen Elektrode gebracht. Das Resultat besteht also lediglich in einer Ortsverschiebung festen Chlorsilbers und festen Silbers und kann nicht die Quelle freier Energie bilden. Diese Überlegung gilt auch, wenn die gesättigte Lösung des Chlorsilbers ein gleichioniges Salz enthält, wenn sie also z. B. eine gesättigte Lösung in 0,1 n. Chlorkalium oder in 0,1 n. Silbernitrat darstellt. Nur wird in diesem Falle, weil die Ionen des zugesetzten Salzes den Stromtransport in der Lösung vermitteln, die Masse von $(1 - m)$ bzw. von m g-Äq. des zugesetzten Salzes bei c bzw. b auftreten und bei b bzw. c verschwinden. Eine solche Entmischung einer homogenen Lösung aber geschieht weder freiwillig, noch erreicht sie bei reversiblen Ablauf und beliebig großem Volumen einen endlichen Wert.

Man kann auch zur Ableitung die Überlegung benutzen, daß der Dampfdruck des Chlorsilbers über dem zusammenhängenden festen Salz und über der gesättigten Lösung, in der sich Chlorsilber als Bodenkörper befindet, identisch ist.

Nun muß die Kraft, welche an der Beröhrungsstelle reinen festen Chlorsilbers mit reinem Silber sitzt, notwendig bei konstanter Temperatur so lange konstant bleiben, als wir nicht der Betrachtung fremde äußere Kräfte, etwa einen veränderlichen auf das Chlorsilber wirkenden Druck zulassen. Damit folgt

$$(4) \quad E_a = \text{const.}_a.$$

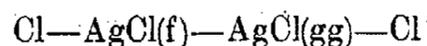
Aus der bekannten osmotischen Theorie von Nernst wissen wir aber, daß für die Kraft E_c die Beziehung gilt:

$$E_c = -RT \ln c_{Ag} + \text{const.}_c,$$

aus welcher in Verbindung mit (4) und (3) folgt:

$$E_b = - R T \ln Ag + \text{const.}_b$$

Ebenso könnten wir die andere Teilform von (1) bzw. (2) aus (3) mit Hilfe der Nernstschen Formel für die Potentialdifferenz an der Grenze einer Elektrode gegen den Elektrolyten ableiten, indem wir uns vorstellen, daß das Chlor in einer metallischen Modifikation zu Gebote stände, so daß wir es an Stelle des Silbers für die beiden Elektroden der Kette



benutzen könnten. Es würden dann dieselben Überlegungen gelten. Auch geht diese zweite Teilform

$$E_b = + R T \ln c_{\text{Cl}} - \text{const.}_b$$

aus der ersten dadurch hervor, daß wir den Satz von van't Hoff-Reicher benutzen

$$c_{\text{Cl}} \cdot c_{\text{Ag}} = K,$$

wo K das Löslichkeitsprodukt bedeutet und mit Hilfe dieses Ausdruckes die Konzentration der Silberionen durch K und durch die Konzentration der Chlorionen ausdrücken.

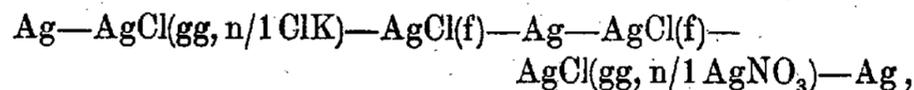
Es wird der besonderen Hervorhebung nicht bedürfen, daß alle diese Betrachtungen für isotherme Verhältnisse allein Geltung beanspruchen. Es geht dies mit aller Schärfe aus den Grundannahmen hervor, welche von Nernst bei der Ableitung für die Kraft E_b gemacht worden sind.

Die voranstehenden Überlegungen ziehen wir in die Form des folgenden Satzes zusammen: *Indem wir zwischen eine Metallelektrode und die gesättigte Lösung eines Salzes dieses Metalles eine Schicht desselben Salzes in fester elektrolytisch leitender Form bringen, spalten wir die Potentialdifferenz in zwei Teile, von denen der eine — isotherm konstante — an der Grenze des Metalles gegen den festen Elektrolyten, der andere — isotherm variable — an der Grenze des festen Elektrolyten gegen die gesättigte Lösung seinen Sitz hat.*

Es ist mir nicht bekannt, daß man die Kräfte an der Grenzstelle fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen zum Gegenstand experimentellen Nachweises gemacht hätte. Solche Potentialdifferenzen treten nicht hervor, wenn wir Salz in

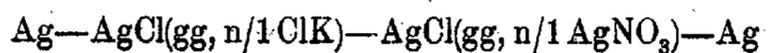
Lösung bringen oder durch Verdunsten abscheiden, weil das undissoziierte kräftefrei durch die Grenze fest/gesättigt gelöst verkehrt. Wir können dies auch dahin fassen, daß die Abscheidung äquivalenter Mengen Anionen und Kationen, die mit dem Auskristallisieren verbunden ist, gleichbedeutend damit ist, daß ein gleiches Quantum positiver und negativer Elektrizität die Grenze passiert, womit notwendig verknüpft ist, daß die elektrische Gesamtarbeitsleistung für den Durchgang durch die elektrostatische Doppelschicht Null wird. Diese Arbeitsleistung und mit ihr die Potentialdifferenz tritt erst in die Erscheinung, wenn entweder nur positiver oder nur negativer Strom durch die Grenze fest/gesättigt-gelöst geht, oder wenn die Doppelschicht beim Durchpressen gesättigter Lösung durch die poröse Masse des festen Salzes verschoben wird. Im letzteren Falle ist ein Strömungsstrom zu erwarten, bei welchem die zutretende Flüssigkeit das auf der Seite des Salzes und die ablaufende das auf der Seite der Lösung in der Doppelschicht bestehende Ladungsvorzeichen tragen wird.

Ich habe geglaubt, mich von dem Bestehen dieser Kräfte um der Folgerungen willen, die ich aus ihnen auf die festen Ketten ziehen wollte, überzeugen zu müssen und dazu die folgende Überlegung angestellt. Denke ich mir die folgende Kette

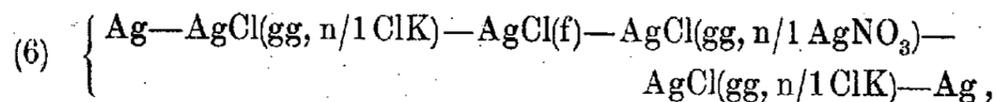


so muß diese Kette nach den vorgebrachten Überlegungen die Kraft Null haben und sie muß die Kraft Null behalten, wenn man das Silberstück in der Mitte entfernt, da die auf beiden Seiten desselben gegen die festen Chlorsilberschichten bestehenden Kräfte offenbar identisch sind. Folglich muß die Anordnung

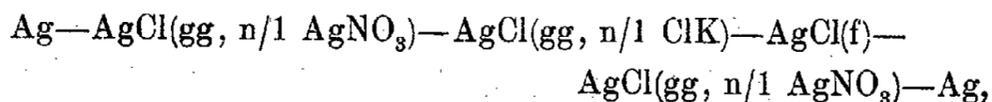
(5) $\text{Ag—AgCl}(gg, n/1 \text{ClK})\text{—AgCl}(f)\text{—AgCl}(gg, n/1 \text{AgNO}_3)\text{—Ag}$ die Kraft Null haben, solange das mittlere Stück festen Chlorsilbers die beiden Lösungen trennt. Sobald aber diese trennende Schicht durchbrochen wird, muß die Kraft den wohlbekannten und von Null erheblich verschiedenen Wert der Konzentrationskette



annehmen. Andererseits müssen wir voraussehen, daß wir diesen Wert der Konzentrationskette ohne Durchbrechung der trennenden Chlorsilberschicht finden, wenn wir die folgende Anordnung wählen



oder

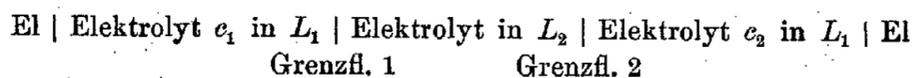


während eine Durchbrechung der festen Chlorsilberschicht in diesem Falle die Kraft Null ergeben wird. In allgemeiner Fassung lassen sich diese Überlegungen folgendermaßen geben: Zwei isotherme gesättigte Lösungen des Salzes MS im gleichen Lösungsmittel, deren Konzentration an M und S' Ionen durch Zusatz gleichioniger Salze (MS_1 bzw. M_1S) ungleich gemacht ist, weisen an der Berührungsstelle nur die kleinen vom Beweglichkeitsunterschied der Ionen herrührenden Kräfte auf. *Trennen wir aber diese beiden gesättigten Lösungen durch eine Schicht des elektrolytisch leitenden festen Salzes MS in wasserundurchlässiger Form, so nehmen sie dieselbe Potentialdifferenz*

$$E = RT \ln \frac{c'_M}{c''_M} = RT \ln \frac{c''_{S'}}{c'_{S'}}$$

(bei mehrwertigen Ionen tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus) an, als wenn wir sie durch eine Schicht des Metalls M oder durch eine Schicht des als Elektrodensubstanz gedachten Säurerestes S getrennt hätten.¹⁾

1) Es sei hier der Nernst-Riesenfeldschen Konzentrationsketten gedacht (Drudes Annalen 8. p. 606 1902), welche nach folgendem Schema gebaut sind:



Im Lösungsmittel L_2 stellt sich zufolge des Verteilungsgleichgewichts an beiden Grenzflächen eine ungleiche Salzkonzentration her. Denkt man sich die Endelektroden in diese Grenzschichten des Lösungsmittels L_2 getaucht, so daß sie sich ganz darin statt in L_1 befinden, so hat man eine gewöhnliche Konzentrationskette im Lösungsmittel L_2 vor sich, deren Kraft sich beim Werte n_2 der Überführungszahl in L_2 und bei den

Im Falle des Chlorsilbers ist es vergleichsweise leicht, zusammenhängende Schichten durch Schmelzen und Erstarren zu erhalten, welche so rißfrei sind, daß sie kein Wasser hindurchlassen. Es wurde z. B. so verfahren, daß Chlorsilber in einem V-förmigen Glasrohre in einem Chlorstrome eingeschmolzen wurde und darin unter Chlorgas erstarrte. Dann wurde in den einen Schenkel 0,01 n. Silbernitratlösung gegeben, in welcher Sättigung an Chlorsilber durch eine Spur Chlorkalium bewirkt war, während in den anderen Schenkel mit Chlorsilber gesättigte halbnormale Chlorkaliumlösung gefüllt wurde. Das Leitvermögen der Anordnung reichte aus, um mit Hilfe eingesenkter Silberdrähte schon bei gewöhnlicher Temperatur am Binantenelektrometer gut meßbare Effekte zu erhalten. Um zufällige Ungleichheiten zu beseitigen, wurde die Kette zunächst kurz geschlossen und dann längere Zeit beobachtet. Die Kraft betrug 0,01 Volt, war also praktisch gleich Null, wie es die im voranstehenden entwickelte Theorie verlangt.

Die beim Durchbruch der Chlorsilberschicht zu gewärtigende Kraft der gewöhnlichen Konzentrationskette von 0,44 Volt wurde andererseits mit großer Annäherung bei verschiedenen Versuchen unabsichtlich gefunden, wenn es zufällig nicht gelungen war, das Chlorsilber als zusammenhängende, das Rohr völlig

Werten π_1 und π_2 der Dampfdrucke des gelösten Elektrolyten links von Grenzfläche 1 und rechts von Grenzfläche 2 ohne weiteres gleich dem Riesenfeldschen Wert

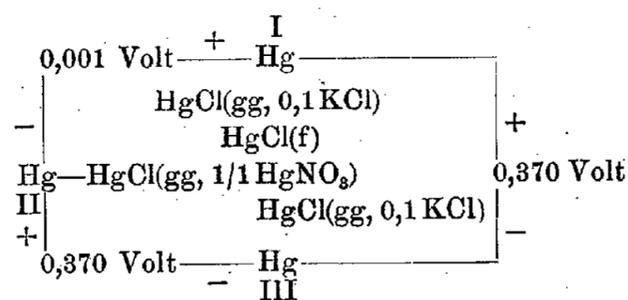
$$A = (1 - n_2) \frac{RT}{m} \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$$

ergibt, wenn man bedenkt, daß beim Bestehen des Verteilungsgleichgewichts die Dampfdrucke des gelösten rechts und links von jeder der beiden Grenzflächen gleich sein müssen.

Mit Hilfe des Satzes, daß zwei gleiche Elektroden in zwei im Verteilungsgleichgewicht stehenden isothermen Lösungen eines und desselben Salzes die Kraft Null gegeneinander haben folgt das von Riesenfeld auf anderem Wege gewonnene Resultat, daß dieselbe Formel die Kraft darstellt, wenn die Elektroden in L_1 tauchen. Man sieht, daß diese Ketten von den oben im Texte behandelten prinzipiell verschieden sind, obgleich sie mit ihnen den Umstand gemeinsam haben, daß die beiden wässrigen Lösungen durch ein verschiedenes Medium getrennt sind. Denn sie beruhen auf der Gehaltsungleichheit der Grenzschichten des Zwischenmediums L_2 , während diese Ungleichheit bei den im Text beschriebenen Ketten nicht vorhanden ist.

erfüllende Masse zu erhalten. Auch davon habe ich mich überzeugt, daß, wenn bei einem Exemplare die Chlorsilberzwischen-schicht völlig rißfrei ausgefallen und deswegen die Kraft der Kette (5) der Erwartung gemäß gleich Null (bzw. in Rücksicht auf geringe Zufälligkeitsunterschiede, die sich bei diesen Ketten nicht so leicht völlig vermeiden lassen wie bei Ketten, die nur gutleitende Lösungen und Metalle verwenden, annähernd gleich Null) war, Zuschaltung von $\text{AgCl}(\text{gg}, n/1 \text{ClK})$, also Herstellung der Kette (6), die erwartete Kraft der Konzentrationkette annähernd genau (0,41 Volt) wieder erscheinen ließ.

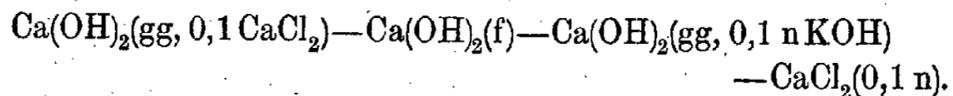
Bei anderen Salzen ist es nicht leicht, die zusammenhängenden rißfreien Schichten durch Schmelzen und Erstarrenlassen zu erhalten. Deshalb wurde z. B. für die Verwendung von Kalomel und von Kalkhydrat der Weg besprochen, daß Pastillen aus diesen Stoffen unter hohem Drucke gepreßt und diese Pastillen dann mit einem Gemisch von Vaseline und Paraffin getränkt wurden, wodurch sie wasserundurchlässig werden, ohne das Leitvermögen einzubüßen, welches sie zuvor durch Pressung erworben haben. Kittet man solch eine Kalomelpastille mit Paraffin an das Ende eines Glasrohres, welches man danach mit $\text{HgCl}(\text{gg}, 1/1 n \text{HgNO}_3)$ füllt, und senkt man das Rohr in ein Gefäß, welches mit $\text{HgCl}(\text{gg}, 0,1 n \text{KCl})$ gefüllt ist, so hat man eine Anordnung vor sich, die mit Hilfe zweier Quecksilberelektroden, ebenso wie die Kette (5) mit Hilfe zweier Silberelektroden, bei gewöhnlicher Temperatur gemessen werden kann. Vor der Messung muß man durch Ankratzen der Pastille (mit einem Stück Quarz) auf beiden Seiten dafür sorgen, daß sie eine benetzbare Oberfläche gegen die angrenzenden Flüssigkeitsschichten gewinnt. Folgende Messungen seien angeführt:



Diese Werte wurden mit Hilfe der aus dem vorstehenden Schema ersichtlichen Elektroden I, II, III wiederholt hinter-

einander ohne Veränderung der Kette gemessen. Die Kräfte zwischen II und III und zwischen I und III sollten theoretisch gleich, die Kraft zwischen I und II sollte Null sein. Wie man sieht, trifft dies mit einer Annäherung zu, welche wir im Hinblick auf die mit der Messung dieser Zellen verbundene experimentelle Schwierigkeit wohl als vorzüglich bezeichnen dürfen.

Als ein weiteres Beispiel sei die Anordnung genannt



Mit Hilfe zweier in die Endlösungen dieser Kombination gesenkten Dezinormalelektroden fand sich die Kraft von 0,054 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Konzentrationen der Kalkionen rechts und links von der Kalkpastille theoretisch berechenbaren Betrage.

Es sei noch angemerkt, daß sich durch vielfache Hintereinanderschaltung solcher Kombinationen aus Lösungen und festen Salzen mit nur zwei Endelektroden beliebig hohe Kräfte erreichen lassen müssen. Diese Folgerung tritt bei „festen“ Ketten im folgenden erneut auf, wo sie experimentell geprüft worden ist und deshalb ausführlicher geschildert wird.

Die Betrachtung der voranstehenden Ketten würde nicht in den Zusammenhang dieser Arbeit gehören, wenn sich nicht gerade an sie die Möglichkeit knüpfte, zu den Kräften theoretisch überzugehen, welche zwischen festen Elektrolyten ihren Sitz haben. Dabei wollen wir zunächst Löslichkeit im festen Zustand (Mischkristallbildung) für ausgeschlossen ansehen. Um den Übergang zu vollziehen, denken wir uns eine Lösung gesättigt an Silbersulfat und gleichzeitig an Silberchlorid. In diese Lösung tauchen wir ein Stück festen Chlorsilbers so ein, daß ein Teil außerhalb der Lösung und unbenetzt bleibt. Dasselbe machen wir mit einem Stück festen Silbersulfates. Thermodynamisch haben wir ein stabiles System vor uns, nämlich die gemeinsame gesättigte Lösung zweier Salze, die nicht miteinander zu reagieren und nach unserer Voraussetzung nicht Mischkristalle zu bilden vermögen. Nach den früheren Ausführungen sitzen an der Berührungsstelle der Salze gegen die gesättigte Lösung die Kräfte

$$E_b = - RT \ln C_{\text{Ag}^+} + \text{const.}_b$$

bzw.

$$E_{b'} = -RT \ln C_{Ag} + \text{const.}_{b'}$$

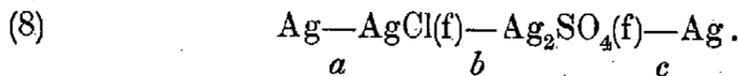
so daß ihre Differenz beträgt

$$E_b - E_{b'} = \text{const.}_b - \text{const.}_{b'}$$

Wir denken uns nun die herausragenden Enden der beiden Salzstücke miteinander in Berührung gebracht, was ohne endlichen Arbeitsaufwand möglich ist. Gibt man zu, daß dadurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört wird, so folgt alsbald, daß an der Berührungsstelle der beiden festen Salze eine Kraft auftreten muß, welche der Differenz $E_b - E_{b'}$ entgegengesetzt gleich ist. Denn anderenfalls würde durch die Berührung Stromfluß auftreten, und es könnte Arbeit gewonnen werden. Wir erhalten also, indem wir diese an der Grenze der beiden festen Salze bestehende Kraft mit E_{ff} bezeichnen

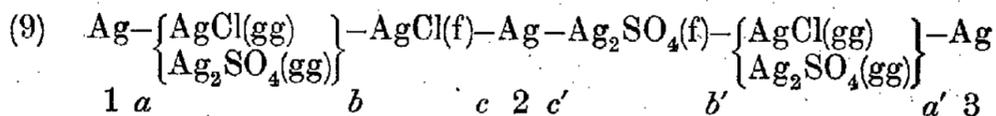
$$(7) \quad E_{ff} = E_b - E_{b'}$$

Diese Folgerung können wir prüfen, indem wir die feste Kette aufbauen



Für diese Kette läßt sich mit Hilfe der früheren Überlegungen, wie alsbald näher gezeigt wird, beweisen, daß die Differenz der Kräfte, welche an den beiden Stellen a und c ihren Sitz haben, dem Werte $E_b - E_{b'}$ in (7) gleich sein muß und mit Hilfe von (7) ergibt sich daraus, daß die Kette (8) den Wert Null der elektromotorischen Kraft besitzt. Derselbe Schluß ergibt sich aber auch unabhängig von den bisher vorgebrachten Überlegungen aus einer thermodynamischen Betrachtung. Die beiden Überlegungen, die sich stützen, sind folgende.

Erstens folgt aus der Betrachtung der Kette



an der Hand früherer Ausführungen, daß zwischen den Silberstücken 1 und 2 ebenso wie zwischen den Silberstücken 2 und 3 und somit zwischen 1 und 3 die Kraft Null ist. Sodann

leuchtet unmittelbar ein, daß die Kräfte bei a und a' identisch sind und sich wegheben. Mithin ist die Kraftdifferenz an den Stellen b und b' entgegengesetzt gleich der Kraftdifferenz an den Stellen c und c' . Die Kraftdifferenz an den Stellen c und c' ist aber identisch mit derjenigen, welche in der Kette (8) an den Stellen a und c sitzt, für welche wir damit den Wert $E_b - E_{b'}$ gewinnen. Damit aber erhalten wir aus (7) den Wert Null für die Gesamtkraft der Kette (8). Diese Überlegung besagt, daß in der Kette (9) die Gesamtkraft den Wert Null behält, wenn wir das Silberstück 2 entfernen, und die festen Salze in unmittelbare Berührung setzen, indem an der dadurch neu geschaffenen Berührungsstelle dieselbe Kraft sitzt, welche zuvor, verteilt auf die beiden Seiten des Silberbleches, das die Salze trennte, in der Kette vorhanden war.

Andererseits überlegen wir, daß beim Stromflusse durch die Kette (8) weder die Menge des Chlorsilbers, noch die Menge des Silbersulfates sich zu ändern vermag, sondern daß in ihr lediglich eine Übertragung des Metalles vom einen zum anderen Pol stattfinden kann, welche als reine Ortsverschiebung ohne Arbeitsleistung oder -gewinn möglich ist. Damit ist der Nullwert dieser Kraft unabhängig abgeleitet.

Wir haben damit das Spannungsgesetz für feste Elektrolyte bewiesen.

Die Zusammenfassung dieser Überlegungen führt zu dem Schlusse, daß an der Berührungsstelle zweier fester elektrolytisch leitender Salze desselben Metalles, welche bei der Auflösung dasselbe Kation geben, eine elektromotorische Kraft sitzt, die der Differenz der Kräfte gleich ist, welche festes Metall gegen diese seine beiden Verbindungen bei derselben Temperatur aufweist. *Insofern die Kraft, welche an der Berührungsstelle festen Metalles gegen ein festes elektrolytisch leitendes Salz dieses Metalles sitzt, von der chemischen Verschiedenheit des Metalles im freien festen Zustande und im festen gebundenen Zustande herrührt, können wir die Kraft an der Grenze zweier festen Salze auf den Bindungsunterschied des Metalles an dem einen und anderen Säurerest (Unterschied der Affinität) zurückführen.*

Es wurde früher ausgeführt, daß die Kraft an der Grenzstelle der gesättigten Lösung gegen das Salz die Auffassung

des festen Salzes im Falle des Chlorsilbers als Silberelektrode oder als Chlorelektrode erlaubte. Die voranstehenden Schlüsse wurden mit Hilfe der Auffassung als Silberelektrode abgeleitet. Benutzen wir die Auffassung als Chlorelektrode, so gewinnen wir hinsichtlich zweier elektrolytisch leitender Salze mit demselben Säurerest, die bei der Auflösung dasselbe Anion liefern, dasselbe Resultat. *Wir schließen, daß an ihrer Berührungsstelle eine elektromotorische Kraft sitzt, welche vom Bindungsunterschied des Säurerestes an das eine oder andere Metall herührt, und der Differenz der Kräfte gleich ist, welche der als Elektrodensubstanz gedachte Säurerest gegen das eine und andere feste Salz betätigen würde.*

Wir haben bisher Löslichkeit im festen Zustande, also Mischkristallbildung, ausgeschlossen. Die Thermodynamik fordert nun, daß alle Stoffe ineinander mindestens unendlich wenig löslich sind. Denken wir, daß die beiden Salze nur praktisch ineinander unlöslich sind, so erscheint die feste Kette (8) in einem neuen Lichte. Wenn nämlich $\text{AgCl}(f)$ jene verschwindende Menge $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ enthält, welche Sättigung bei praktischer Unlöslichkeit herbeiführt, und umgekehrt $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ jene zur Sättigung erforderliche verschwindende Menge $\text{AgCl}(f)$, so folgt alsbald, daß der Gesamtdampfdruck und die Partialdampfdrucke von $\text{AgCl}(f)$ und $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ sowohl über der einen als über der anderen Salzmasse gleich sind.¹⁾ Dies ist offenbar derselbe thermodynamische Schluß, mit dem wir folgern, daß für Äther gesättigt an Wasser, in Berührung mit Wasser gesättigt an Äther, der Gesamtdruck und die Partialdrucke identisch sind. Aus der Gleichheit der Drucke folgt der Nullwert der Kraft der Kette (8). Aber es folgt daraus nicht die Gleichheit der Kräfte an den beiden Stellen *a* und *c* in dieser Kette. Für den Grenzfall unendlich kleiner gegenseitiger

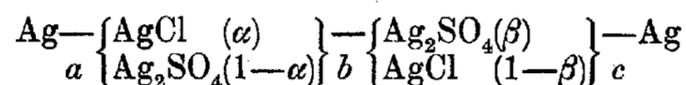
1) Diese Partialdampfdrucke sind selbstverständlich von *endlicher* Größe zu denken. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß man für Ketten vom Typus $\text{Ag}-\text{AgCl}(f)-\text{AgCl}(gg)-\text{Ag}$ einen endlichen Dampfdruck des Wassers über $\text{AgCl}(f)$ und eine unendlich kleine Löslichkeit von Wasser in $\text{AgCl}(f)$ anzunehmen befugt ist, womit die Möglichkeit entfällt, gegen die zuvor vorgebrachten Ableitungen etwa die Abegg-Johnson'schen Resultate (Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 455. 1908) geltend zu machen.

Löslichkeit folgt im Gegenteil, daß die Kräfte bei a und c und folglich bei b ebenso groß sind wie bei Unmischbarkeit, da ein unendlich kleiner Zusatz von AgCl zum Ag_2SO_4 und umgekehrt keine endliche Veränderung des endlichen Kraftunterschiedes bewirken kann. Um zu endlichen Löslichkeiten überzugehen, denken wir die beiden Salze AgCl und Ag_2SO_4 in festem Zustande so dissoziiert, daß die an den Grenzen a und c sitzenden Kräfte nach der Nernstschen Formel durch die Konzentrationen der Silberionen in den beiden Salzen und die Lösungstension des Silbers ausgedrückt werden. Ob diese Dissoziation wirklich besteht, oder ob nur eine entsprechende Dissoziationsfähigkeit vorliegt, ist unerheblich. Doch gewinnt die Darstellung an Einfachheit, wenn wir wirkliches Bestehen der Dissoziation annehmen. Eine solche Dissoziation kann dann durch den Zutritt des anderen Salzes in fester Lösung nur unter der Bedingung merklich modifiziert werden, daß die Silberionen, welche dem als fester Lösungsbestandteil zutretenden Salze entstammen, einen merklichen Bruchteil der vorhandenen bilden, so daß die Anzahl der Ionen sich durch Massenwirkung erheblich ändert. So lange die gegenseitige Löslichkeit *unter dieser endlichen Grenze* bleibt, kann die Kraft an den Elektroden bei a und c sich nicht erheblich dadurch ändern, daß wir AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl verwenden. Sie kann also, wenn sie bei Verwendung reiner Stoffe merklich verschieden war, nicht gleich werden und folglich kann die Kraft bei b dadurch nicht verschwinden.

Wir bezeichnen den Zusammensetzungsunterschied von AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und von Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl als Mischungslücke. Denken wir die Mischungslücke isotherm immer kleiner und kleiner werdend und stets an der einen Silberelektrode bei a in der festen Kette (8) die gesättigte feste Lösung von AgCl in Ag_2SO_4 und an der andern bei c die gesättigte feste Lösung von Ag_2SO_4 in AgCl , so müssen notwendig die Kräfte bei a und bei c gleich werden, wenn die Mischungslücke und damit der Unterschied zwischen den beiden Elektrodensystemen verschwindet. Gleichzeitig wird dann die Kraft bei b Null.

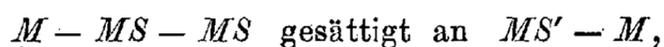
Wir gewinnen damit die Vorstellung der elektromotorischen

Bedeutung der Mischungslücke, die wir noch durch folgende Betrachtung verdeutlichen. Wir denken uns eine Kette

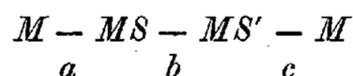


in der alle Stoffe fest sind und die beiden Salzsichten je eine einheitliche Phase (Mischkristall) bilden, deren Zusammensetzung durch die Verhältnisse α und $1-\alpha$ bzw. β und $1-\beta$ definiert ist. Wir nehmen zunächst an, daß die Mischungsreihe lückenlos ist, dann haben wir eine Helmholtz-Nernst'sche Kette, deren Kraft wir aus dem Dampfdruckunterschied der Salze links und rechts oder aus den osmotischen Drücken der Silberionen in Verbindung mit den Überführungszahlen berechnen können. Wir nehmen jetzt statt dessen an, daß die beiden Salzsysteme die Zusammensetzung der Grenzgemische darstellen, welche an den beiden Seiten der endlichen Mischungslücke stehen. Dann sind die Partialdampfdrucke über ihnen gleich und die Gesamtkraft der Kette Null. Dieser Nullwert wird aber nicht durch Gleichheit der Kräfte bei a und c und den Nullwert bei b , sondern dadurch zustandekommen, daß die Kraft bei b der Differenz der Kräfte bei a und c entgegengesetzt gleich ist. Denke ich mir die Mischungslücke isotherm veränderlich, so wird die Kraft bei b als Funktion dieser Veränderung darzustellen sein. Ich habe aber bisher keine Überlegung gefunden, welche eine sichere Angabe des Ganges dieser Funktion erlaubte.

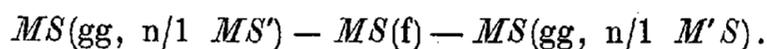
Bei der voranstehenden Überlegung ist angenommen, daß innerhalb der einzelnen festen Phasen keine Unterschiede der Konzentration vorhanden sind. Diese Voraussetzung wird im allgemeinen nicht erfüllt sein, wenn wir zwei feste Elektrolyte, die Mischkristalle bilden können, miteinander in Gestalt der reinen Verbindungen in Kontakt bringen, denn in diesem Falle wird sich alsbald an der Berührungsfläche gegenseitige Sättigung einstellen, während die im festen Zustande besonders große Trägheit der Diffusion eine entsprechende Veränderung der tieferen Schichten nicht rasch zustande kommen lassen wird. Denken wir uns ein festes Salz MS , in welchem ein anderes MS' löslich ist, in der folgenden Anordnung als Elektrolyt benutzt



so werden zwischen den Elektroden Kräfte auftreten, welche ganz analog denen sind, die wir zwischen zwei Wasserstoffelektroden beobachten, von denen die eine in Wasser oder verdünnte Säure, die andere in konzentriertere Säure taucht. Diese Kräfte werden aus den Dampfdrücken und den Überführungszahlen, sofern diese Größen experimentell zugänglich sind, berechnet werden können. Für die im Fortgang dieser Mitteilung behandelten Ketten besitzen diese Kräfte nur die Bedeutung sekundärer Störungen. Sie werden mit sich bringen, daß in der Anordnung



die Gesamtkraft nicht genau Null ist, sofern die in reiner Form verwendeten Stoffe MS und MS' sich an der Berührungsfläche gegenseitig lösen, da dann E_b nicht gleich sondern $\cong E_a - E_c$ sein wird. Entsprechende Verhältnisse werden bei den im folgenden beschriebenen Ketten mit mindestens vier festen Salzen an jeder Berührungsstelle zweier Salze denkbar sein. Die Beobachtung, welche im allgemeinen gute Annäherung an die Thomsonsche Regel ergibt, läßt schließen, daß die Mischkristallbildung an den Grenzflächen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle spielt. Übrigens sind diese Überlegungen mit geringer Modifikation auch für die Ketten zu beachten, deren wesentlicher Teil die Anordnung ist



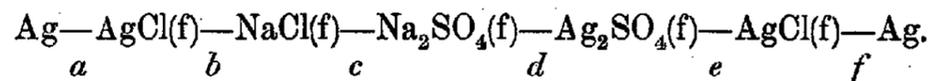
Indem $MS(\text{f})$ etwa mit MS' oder mit $M'S$ auf der einen und mit $M'S$ auf der anderen Seite Mischkristalle bildet, kommt eine Verschiedenheit innerhalb der Phase $MS(\text{f})$ zustande. Es lagern sich dann über die zuvor bei der Besprechung dieser Ketten dargelegten Kräfte die Nernst-Riesenfeldschen Kräfte über, die wir anmerkungsweise erwähnt haben. Die mitgeteilten Beispiele lassen erkennen, daß wir auch hier im allgemeinen von dieser Verwicklung werden absehen dürfen.

Da die Löslichkeit Temperaturfunktion ist, so werden, wie noch angemerkt sei, diese sekundären Einflüsse bei verschiedenen Temperaturen ungleich ausgebildet sein.

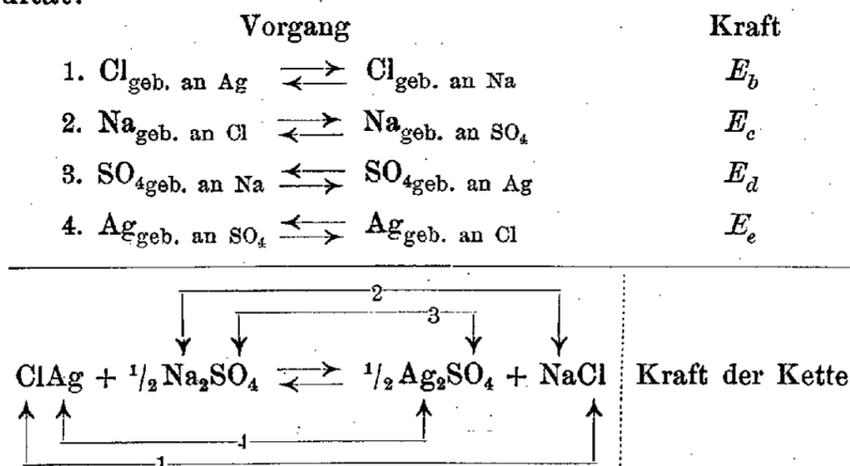
Ich möchte nicht versäumen, hinzuzufügen, daß außer Mischkristallbildung auch Doppelsalzbildung zwischen Salzen

möglich und oft genug beobachtet ist. In diesem Falle bildet das Doppelsalz ein neues selbständiges Individuum, welches als selbständiges Salz zu behandeln ist.

Kehren wir nach diesem Exkurs zu dem Gange unserer früheren Überlegung zurück, so erkennen wir, daß wir die Möglichkeit gewonnen haben, Ketten aus festen Salzen aufzubauen, in denen sich die freie Energie chemischer Reaktionen **ohne Mitwirkung an den Elektroden sitzender Kräfte** betätigt. Ein Beispiel einer solchen Anordnung liefert die Zusammenstellung



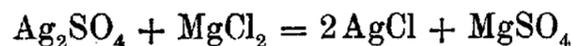
Die an den Stellen *a* und *f* lokalisierten Kräfte heben sich offenbar hinweg. Hinsichtlich der vier anderen Kräfte erhalten wir durch Einzeldarstellung und Zusammenfassung folgendes Resultat:



Greifen wir nun hier auf den Satz zurück, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit nicht weit abweichen, so gelangen wir zu dem Schlusse, daß die Kraft solcher Ketten sich mit Annäherung aus der Thomsonschen Regel wird berechnen lassen. Setzen wir diesen Zusammenhang zunächst voraus, so können wir die Auswahl passender Kombinationen von Metallsalzen auf Grund einer Tabelle der Wärmetönungen leicht treffen. Eine solche Tabelle für die Sulfate und Chloride ist im folgenden nach der Zusammenstellung bei Landolt-Börnstein-Meyerhoffer gegeben:

Für 2 Äquiv.	Sulfat in Cal	Chlorid in Cal	Differenz in Cal
Lithium	334	188	146
Natrium	328	195	133
Kalium	344	211	133
Calcium	318	169	149
Strontium	330	184	146
Barium	340	196	144
Magnesium	302	151	151
Zink	230	97	133
Cadmium	222	93	129
Mangan	250	112	138
Ferro		82	
Cupri	182	51	131
Cupro		64	
Silber	167	59	108
Mercuro	175	62	113
Mercuri	165	53	112
Thallo	221	89	132
Blei	216	82	134

Greifen wir irgend zwei Paare aus dieser Tabelle heraus, so gibt uns der Unterschied der in der letzten Kolumne angeführten Zahlen die Wärmetönung der zwischen diesen beiden Salzpaaren ablaufenden Reaktion. Den größten Wert erhalten wir, wenn wir das Paar Magnesiumsulfat/Magnesiumchlorid mit dem Paare Silbersulfat/Silberchlorid kombinieren. Dem ersten Paar entspricht der Wert 151 000 g-cal, dem zweiten der Wert 108 000 g-cal, so daß dem Umsatz beider Paare, d. h. der Reaktion



die Wärmetönung $151\,000 - 108\,000 = 43\,000$ g-cal, und folglich nach der Thomsonschen Regel die Kraft von rund 0,9 Volt entspricht. Bei den meisten Kombinationen ist die Kraft, wie man an der Hand der Tabelle durch leichte Rechnung feststellt, recht klein und diejenigen Salze, welche die erheblichen Kräfte geben, sind wegen ihrer chemischen Eigenschaften vielfach unbequem zu behandeln.

Statt von den Bildungswärmen können wir auch von den Lösungswärmen ausgehen, indem wir erwägen, daß in unendlich verdünnter und darum völlig dissoziierter Lösung die Systeme $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ und $2\text{AgCl} + \text{MgSO}_4$ völlig identisch sind, indem sie sich aus denselben freien Ionen Ag^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- zusammensetzen. Die Wärmetönung der festen

Reaktion muß also gleich sein der Wärme, welche man erhält, wenn man die Lösungswärmen von Ag_2SO_4 und von MgCl_2 zu den Fällungswärmen von 2AgCl und von MgSO_4 addiert. Die entsprechenden Werte sind nach der Literatur

Ag_2SO_4	-	4,5	}	Lösungswärmen
MgCl_2	+	35,9		
2AgCl	+	31,8	}	Fällungswärmen, d. h. negativ genommene Lösungswärmen
MgSO_4	-	20		
43,2 cal				

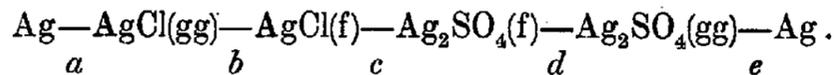
Die Wärmetönung der festen Reaktion, die wir messen, ist also der Unterschied der Lösungswärmen der festen Reaktionsteilnehmer.

Es ist auch möglich aus den Lösungsverhältnissen die Kräfte der in Rede stehenden festen Ketten zu berechnen. Denken wir uns eine äußerst verdünnte Lösung (Grenzlösung), welche die vier freien (einwertigen) Ionen $M \cdot - M_1 \cdot - S' - S_1'$, in gleicher Konzentration enthält, während die undissoziierten Anteile der vier Salze $MS - MS_1 - M_1S - M_1S_1$ wegen der praktisch vollständigen Dissoziation vernachlässigt werden können, so vermögen wir auf zwei isotherm reversibeln Wegen von dem festen Salzpaar $MS + M_1S_1$ zu dieser Grenzlösung überzugehen. Entweder lösen wir je 1 Mol. MS und M_1S_1 in ihren respektiven gesättigten Lösungen und lassen dann je 1 Mol. aus jeder der gesättigten Lösungen in die Grenzlösung übergehen oder wir vollziehen erst den Umsatz zu M_1S und MS_1 in der festen Kette und verfahren dann ebenso mit M_1S und MS_1 wie zuvor für MS und M_1S_1 angegeben. Damit ergibt sich die freie Energie der festen Kette gleich dem Ausdrucke $A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S}$, wo A die osmotische Arbeit bedeutet, die wir aus der reversibeln Übertragung des als Index beigesetzten Moles in die Grenzlösung isotherm gewinnen. Gehorchen die Ionen dem Gasgesetz ($p v = RT$) und sind $\alpha', \alpha'', \alpha''', \alpha''''$ die Dissoziationsgrade der gesättigten Lösungen. so betragen jene Arbeiten

$$A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S} = 2RT \ln \frac{\alpha' C_{MS} \cdot \alpha'' C_{M_1S_1}}{\alpha''' C_{M_1S} \cdot \alpha'''' C_{MS_1}}$$

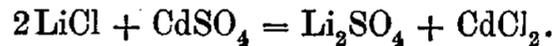
Dabei ist C_{MS} die Konzentration der gesättigten Lösung an dem Salz MS .

Auch die Kraft an der Berührungstelle zweier fester Elektrolyte MS und MS' ist osmotisch darstellbar, wie am Beispiel der folgenden Kette gezeigt sei:

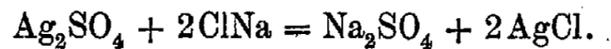


Wir setzen zur gesättigten Chlorsilberlösung solange Chloride oder Silbersalze, bis die Kraft bei b verschwindet. Ebenso setzen wir zur gesättigten Silbersulfatlösung solange Sulfate oder Silbersalze, bis die Kraft bei d verschwindet. Dann ist die Kraft bei c gleich der Differenz der Kräfte bei a und e . Diese Differenz aber ist nach der Nernstschen Theorie der Einzelpotentiale ohne weiteres osmotisch auszudrücken.

Es wurde zunächst untersucht:

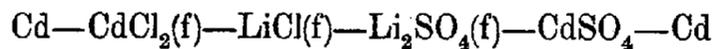


Für diese Anordnung finden wir aus der Tabelle den Wert der Wärmetönung $146\,000 - 129\,000 = 17\,000$ g-cal, entsprechend 0,37 Volt nach der Thomsonschen Regel. Ferner wurde studiert



Für diese Anordnung folgt aus der Tabelle der Wert der Wärmetönung zu 25 000 g-cal, entsprechend 0,54 Volt. Der wesentliche Unterschied beider Ketten ist darin zu sehen, daß die erste im Gegensatz zur zweiten kein edles Metall aufweist. Indem beide die Theorie bestätigen, zeigen sie, daß ein Einwand nicht in Betracht kommt, den man gegen die mit Silbersalzen gebildete Anordnung erheben könnte. Man könnte nämlich annehmen, daß die Silbersalze von Spuren reduzierten Metalles durchsetzt seien, und daß diese bis an die Grenze der Nachbarsalze im Silbersalz vordringenden Metallpartikeln auf eine freilich nicht ganz klare Art das Zustandekommen der Kräfte bedingten.

Die Beobachtungen an der Cadmiumsalzkette wurden mit der Anordnung



ausgeführt. Cadmium wurde aus käuflichem reinen Metall zu Platten gepreßt. Die vier anderen Salze wurden in Pulverform als reinste Handelspräparate verwandt, und zwar Lithiumchlorid,

nachdem es im Chlorwasserstoffstrom geschmolzen, im Exsiccator erkaltet und dann ganz rasch gepulvert war. Die Pulverschichten wurden in einer starken Pastillenpresse aufeinander gepreßt, dann das ganze System zwischen einem Quarzstück und einem Messingstück mit Messingschrauben zusammengeklemmt. Das Messingstück samt den Schrauben und dem daran anliegenden Pol der Zelle wurde geerdet. Der andere isolierte Pol wurde an ein Binantenelektrometer nach Dolezalek gelegt, dessen Ausschlag mittels des Cadmiumnormalelementes geeicht war, und nach jeder Messung gleich der Nullage kontrolliert wurde.

Die Anordnung wurde in Luftbäder gesenkt, von denen das eine 125° C., das andere 235° C. zeigte. Der von der Zeit unabhängige Ausschlag entsprach

bei 125° C.	0,42 Volt,
„ 235° C.	0,41 „

Der berechnete Wert von 0,37 Volt, welcher der Thomson'schen Regel entspricht, wurde bereits früher erwähnt.

Nach der Benutzung wurde die Zelle geöffnet. Die Salze waren durchaus weiß. Das Cadmiummetall hatte sich offenbar unter der Wirkung des Luftsauerstoffes stellenweise mit einer gelben Oxydhaut bedeckt, die aber auf der dem Salz zugewandten Seite des Metalles gering war, und nur spurenweise in die unmittelbar anliegenden Cadmiumsalzschichten hineingriff.

Mit der Silberzelle wurden zahlreiche Messungen gemacht. Die Salze wurden sowohl als gepreßte Pulver als auch in Form von aufeinander geschmolzenen Stücken verwandt. Das besonders leicht reduzierbare Chlorsilber wurde bei einer Anzahl von Versuchen im Chlorstrom zuvor geschmolzen.

Das Temperaturbereich, welches studiert wurde, reichte von 100° C. bis zum Siedepunkte des Schwefels. Bei der hohen Temperatur des siedenden Schwefels, bei welcher Chlorsilber seinem Schmelzpunkt sehr nahe ist, war die Kraft 0,56 bis 0,58 Volt. Eine so hoch erhitzte Kette zeigte beim Abkühlen erhebliche Abnahme der Kraft, z. B. auf 0,53 Volt bei 239°. In der Nähe von 230° wurde die Kraft bei verschiedenen Exemplaren der Zelle zwischen 0,52 und 0,54 Volt beobachtet. Der Temperaturkoeffizient erwies sich bei den verschiedenen Exemplaren etwas verschieden, aber stets klein, außer in dem

Erweichungsgebiet des Chlorsilbers, was schon Tolloczko und ich früher als möglich bezeichnet hatten.

Die Kraft war, wie die entwickelte Theorie verlangt, nicht verschieden bei

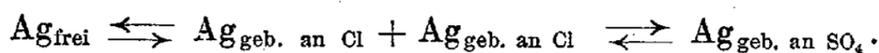
(+)Ag—AgCl(f)—Ag₂SO₄(f)—Na₂SO₄(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(—)
(gef. 0,52 Volt bei 250° C. und 0,52₅ Volt bei 310° C.) und bei der einfacheren und darum meist benutzten Anordnung

(+)Ag—Ag₂SO₄(f)—Na₂SO₄(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(—)

entsprechend dem Umstande, daß der in der Kette stattfindende Umsatz in beiden Fällen der gleiche ist. Dieser Schluß läßt sich auch damit begründen, daß nach der voranstehenden Theorie die Kraft

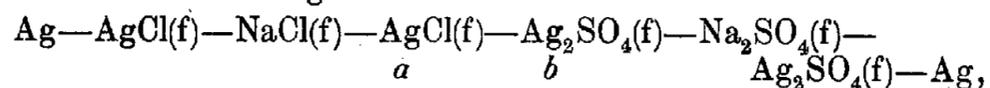


gleich ist der Summe der Kräfte

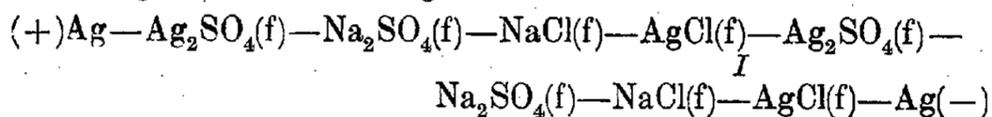


Der Umstand, daß die Kräfte dieser Ketten nicht an den Elektroden, sondern an der Berührungsstelle der festen Salze ihren Sitz haben, erlaubt uns ohne Änderung der Elektroden lediglich durch andere Anordnung und Zahl der Salzsichten, die sich zwischen ihnen befinden, die Kraft zu Null zu machen oder ins beliebige zu steigern. Hierin kommt die besondere Natur dieser Ketten sehr klar zum Ausdruck. Denn bei Ketten, bei welchen die Kräfte an den Berührungsstellen der Elektroden mit dem Elektroyten ihren Sitz haben, kann man die Kraft nicht verdoppeln, ohne die Anzahl dieser Berührungsstellen zu verdoppeln, was mit der Vermehrung der Anzahl der Elektroden auf das Doppelte für jede Verdoppelung der Kraft gleichbedeutend ist.

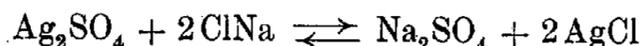
Die Anordnung



welche sich durch Einschiebung des Salzpaares *a*, *b* von der Kette unterscheidet, über deren Messung früher berichtet wurde, lieferte Kräfte von weniger als 0,01 Volt, sowohl bei 220° C. als bei 275° C. und bei 342° C. Auf der anderen Seite ergab die Anordnung

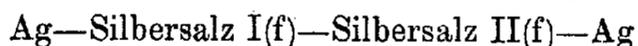


bei 310° C. 1,07 Volt. Wir erkennen alsbald, daß diese letzte Kette durch Einschiebung einer Silberplatte an der Stelle *I* in ein System zweier mit Hilfe metallischer Elektroden hintereinander geschalteter Ketten übergehen würde, in deren jeder der Umsatz

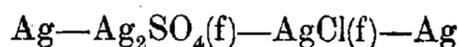


beim Durchgange von 2 *F* sich verwirklichte. Die Weglassung der Silberplatte läßt, wie man leicht erkennt, die Tatsache bestehen, daß sich beim Durchgang von 2 *F* der eben formulierte chemische Umsatz zweimal vollzieht, so daß im ganzen 2 Mole Silbersulfat und 4 Mole Kochsalz sich umsetzen. Die Weglassung der Silberplatte an der Stelle *I* läßt also den Vorgang und die aus ihm erfließende Kraft unberührt und demgemäß haben wir das Doppelte der Kraft, die wir an der einfachen Zelle konstatiert haben. Was aber die Anordnung anlangt, welche unmittelbar zuvor besprochen wurde, und bei welcher sich die Kraft kleiner als 0,01 Volt ergab, so lehrt eine einfache Betrachtung, daß die an den Berührungsstellen lokalisierten Kräfte sich paarweise fortheben, und daß der Umsatz in dieser Anordnung beim Stromfluß Null ist, womit der Nullwert der Gesamtkraft seine Erklärung findet.

Der Nullwert der Kraft in der Anordnung

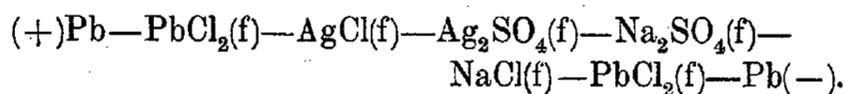


ist bereits in einem Falle von Katayama¹⁾ konstatiert worden. Ich füge einen anderen Fall bei, welcher in der Anordnung



gegeben ist. Diese Kette gab zwischen 200 und 400° die Kraft Null.

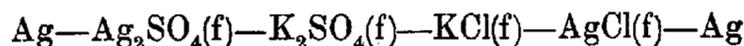
Es ist leicht zu sehen, daß man mit diesen Ketten die mannigfaltigsten Anordnungen ausführen kann. Beispielsweise kann man den Umsatz der Silber- und der Natriumsalze ohne alle Silberelektroden realisieren, z. B. in der Kette



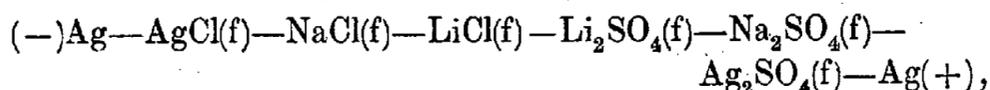
Die Kette ergab die Kraft 0,49 Volt bei 210° C. und 0,495 Volt

1) M. Katayama, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 566. 1908.

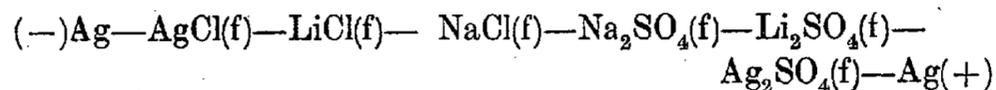
bei 310° C. Andererseits wurde mit Kalisalzen statt mit Natronsalzen und Silberelektroden, also in der Anordnung



0,49 bei 288° Volt gefunden, während die Thomsonsche Regel 0,54 Volt liefert. Die relativ größte Abweichung von der Thomsonschen Regel ergab die Kette



für welche bei 200—310° 0,695 Volt gemessen wurde, während die Reaktion $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{LiCl} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgCl}$ 0,82 Volt nach der Thomsonschen Regel voraussehen läßt. *Allgemein ist bei diesen Anordnungen zu beobachten, daß die Kraft an der Berührungsstelle zweier Salze, die weder den Säurerest noch das Metall (Anion bzw. Kation) gemeinsam haben, theoretisch unbestimmt ist, während andererseits solche Salze, welche denselben Bestandteil, d. h. den Säurerest (Anion) oder das Metall (Kation) mit beiden Nachbarsalzen teilen, auf den Umsatz beim Stromfluß durch die Kette ohne Einfluß sind und die Kraft der Kette nicht beeinflussen, sofern sie nicht durch Einwirkung auf die Nachbarsalze (Doppelsalz- oder Mischkristallbildung) störende Nebenerscheinungen bewirken (Zwischenelektrolytregel).* So sind im letztangeführten Beispiel die Natriumsalze Zwischenelektrolyte. Stellt man hingegen die Natrium- und Lithiumsalze um, so werden letztere Zwischenelektrolyte und die Kette

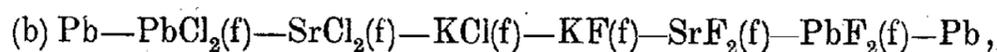
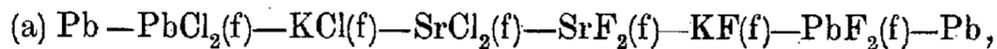


zeigt wieder zwischen 210° und 270° 0,52 Volt bis 0,53 Volt, gleich als wenn die Lithiumsalze in ihr fehlten.

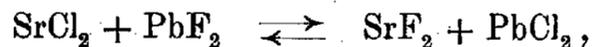
Negbaur (l. c.) hat geglaubt, auf Grund von Messungen an inkonstanten Ketten eine Wiedemannsche Anschauung bestätigen zu können, nach der alle diese festen Ketten die Wärmetönung und die Kraft Null haben sollten. Die Beobachtungen an inkonstanten Ketten waren für diesen Beweis offenbar nicht geeignet und die hier vorgebrachten Überlegungen und Resultate machen ein näheres Eingehen auf die Negbaurschen Ausführungen entbehrlich. Ein Negbaursches Resultat, welches derselbe als besonders sicher bezeichnet, hat

mich längere Zeit bedenklich gemacht. Negbauer berichtet nämlich, daß er in zwei Fällen durch Einschiebung eines am Umsatz unbeteiligten Salzes in eine feste Daniellsche Kette eine Kraftänderung von erheblichem Betrage erhalten hat. In- dessen sind beide Fälle so gewählt, daß Doppelsalz- und Mischkristallbildung möglich ist und somit sekundäre Ursachen das quantitativ auffallende Resultat verschuldet haben mögen.

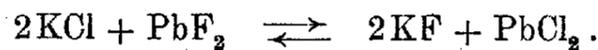
Als Bestätigung der Zwischenelektrolytregel und zugleich als Erläuterung sekundärer Störungen, welche auftreten können, erscheint noch eine Gruppe von Messungen von Interesse, die zudem durch den Umstand bemerkenswert ist, daß sie zeigt, wie *bei ungeänderten Elektroden durch Änderung der Reihenfolge der Elektrolyte das Vorzeichen der Kraft umgekehrt werden kann*. Betrachten wir die beiden Ketten



so erkennen wir, daß sie hinsichtlich der Enden identisch sind und sich nur dadurch unterscheiden, daß sie dieselben festen Elektrolyte in der Mitte in anderer Reihenfolge enthalten. Durch die veränderte Reihenfolge aber wird bedingt, daß bei (a) die Kaliumsalze, bei (b) die Strontiumsalze Zwischen- elektrolyte sind. Die Kette (a) verwirklicht den Umsatz



die Kette (b) hingegen



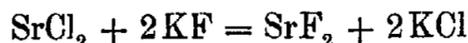
Von diesen beiden Vorgängen verläuft aber der erste von links nach rechts, der zweite von rechts nach links mit positiver Wärmetönung. Wir werden also erwarten, daß die Kette (a) am linken Ende negativ, die Kette (b) am linken Ende positiv ist. Dies trifft in der Tat zu. *Die Umstellung der Salze zwischen den symmetrischen Elektroden bewirkt also, daß sich mit dem Vorzeichen der Wärmetönung zugleich das der elektromotorischen Kraft umkehrt*. Der numerische Wert der Wärmetönungen beider Reaktionen ist nicht sehr gut bekannt. Nach den Daten in Landolt - Börnstein - Meyerhoffers Tabellen ist zu schließen, daß die Zahlenwerte in beiden Fällen von 14000 g-cal nicht sehr verschieden sind, was 0,3 Volt nach der Thomsonschen

Regel entspricht. Gefunden wurde (das Vorzeichen bezieht sich auf das linke Ende)

(a) bei ca. 280° C.: $-0,25_5$ Volt

(b) „ „ „ : $+0,22_3$ „ .

Wir werden erwarten die Differenz dieser Werte also 0,48 Volt an einer Kette zu beobachten, in welcher sich die Differenz beider Vorgänge, also die Reaktion



abspielt. Eine solche Kette ist

(c) $^+\text{Ag}-\text{AgCl}(f)-\text{KCl}(f)-\text{KF}(f)-\text{SrF}_2(f)-\text{SrCl}_2(f)-\text{AgCl}(f)-\text{Ag}^-$.

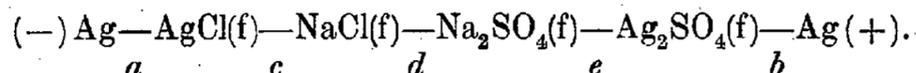
Mehrere Versuche ergaben bei 160° und 310° 0,44 Volt und 0,45 Volt, was dem berechneten Werte recht nahe kommt. Weiter werden wir erwarten, daß die Weglassung der Zwischen-elektrolyte die Kräfte (a) und (b) ungeändert läßt. Die Weglassung der Strontiumsalze bei (b) hatte in der Tat den erwarteten Erfolg. Denn jetzt fand sich bei 310° und bei 263° $+0,23$ Volt und bei 210° C. $+0,22$ Volt. Die Weglassung der Kaliumsalze bei (a) lieferte bei 210° und 260° $-0,30$ und bei 160° $-0,29$ Volt, also eine kleine Abweichung in der dem Wert der Kette (c) entgegengesetzten Richtung. Die Aufklärung dieser kleineren Abweichungen bildet eine selbständige Aufgabe, die noch der Lösung harret. Es erscheint berechtigt ihnen untergeordnete Bedeutung beizulegen.

Es bleibt noch übrig, der Hilfsmessungen zu gedenken, welche die Natur des Leitvermögens der benutzten Salze betrafen.

Es wurden Pastillen von Silbersulfat, Silberchlorid, Kalhydrat, Kalomel, Cadmiumchlorid und Cadmiumsulfat gepreßt, dann zwischen Platinelektroden einer Spannung von 10 Volt ausgesetzt und die dadurch hervorgebrachte Polarisation am Binantenelektrometer nach Stromunterbrechung gemessen. Um denkbare Täuschung durch die Kapazität der Anordnung zu verhindern, wurde die Zelle einen Moment kurz geschlossen, ehe die Polarisation beobachtet wurde. Die ziemlich beständigen Polarisationen betragen für Ag_2SO_4 0,38—0,58 Volt bei 302—332° C., für AgCl 0,35—0,68 Volt bei 320° C., für CdSO_4 0,7—0,93 Volt bei 316° C. und für CdCl_2 0,2—0,5 Volt

bei 319° C., für Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur 0,3 bis 0,8 Volt, für Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur 0,60—0,82 Volt. Sie kehrten sich stets mit Umkehr der Stromrichtung um. Zwischen Silberplatten erwiesen sich die Silbersalze bei analogen Kontrollmessungen unpolarisierbar. Das elektrolytische Leitvermögen der Natriumsalze geht aus den Messungen von Hrn. Birstein hervor, von denen in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit gehandelt ist.

Im Anschluß an diese Hilfsmessungen, deren Ausführung Hrn. E. Heller zu danken ist, der auch an einer Anzahl der anderen Beobachtungen sich beteiligt hat, wurde die Frage einer vorläufigen Prüfung unterzogen, wie sich solche feste Ketten gegen äußere Kräfte verhielten. Dazu wurde die Anordnung benutzt



Sie wurde bei 290° einer Spannung von 110 Volt ausgesetzt, welche entgegen der Kraft der festen Kette 2¹/₂ Stunden einen Strom hindurchtrieb, der anfangs 20 · 10⁻⁶ Amp. betrug und auf 30 · 10⁻⁶ Amp. stieg. Nach Stromabschaltung und rasch vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft der Kette 0,67 Volt, während sie vor der Polarisation 0,54 Volt betragen hatte, Die Kraft fiel anfangs rasch, dann immer langsamer und war in 2 Stunden auf 0,56 Volt gesunken. Polarisation im anderen Sinne bei derselben Temperatur und während derselben Zeit ließ Ströme durch die Zelle gehen die anfangs 18 · 10⁻⁶ Amp. betrug und auf 40 · 10⁻⁶ Amp. wuchsen. Nach Stromunterbrechung und vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft 0,49 Volt und wuchs erst schnell und dann langsam binnen einer Stunde auf 0,55 Volt. Beachtet man, daß nach den Hilfsmessungen die Kontaktstellen *a* und *b* an den Elektroden unpolarisierbar sind, so erscheinen diese Beobachtungen recht bemerkenswert. Zwar reichen sie nicht aus, um die Polarisierbarkeit der Unstetigkeitsstellen *c*, *d*, *e* zu beweisen, aber sie legen diese Möglichkeit nahe, deren Beweis zu interessanten weiteren Schlüssen führen würde.

(Eingegangen 29. Juni 1908).