

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

[urn:nbn:de:bsz:31-274735](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274735)

III, 146

Birstein, Gust.
(1909)

(T.H. 2233)



Beitrag zur Elektrolyse
der
Alkalisalze im festen Zustande.

Dissertation

zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
der
Technischen Hochschule „Friedericiana“ zu Karlsruhe

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Gustav Birstein
aus Brest-Litowsk.

Referent: **Prof. Dr. F. Haber.**

Korreferent: **Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.**

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1908.

MÜNCHEN 1909

Druck Bickels Söhne, Lindwurmstrasse 30.

III. 146

Beitrag zur Elektrolyse
der
Alkalisalze im festen Zustande.

Dissertation

zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
der
Technischen Hochschule „Friedericiana“ zu Karlsruhe

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Gustav Birstein
aus Brest-Litowsk.

1947. S. 157

MÜNCHEN 1909

Druck Bickels Söhne, Lindwurmstrasse 30.

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Meinen lieben Eltern
in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Das Gebiet der Elektrolyse der festen Stoffe hat nach verschiedener Hinsicht erhebliche theoretische Bedeutung. Zunächst belehrt uns das Studium der hierher gehörigen Erscheinungen über die Art der Elektrizitätsleitung in festen Stoffen und trägt dadurch zur Bereicherung unserer Vorstellungen über die Struktur der Materie im festen Zustande bei. Auch ist die Natur dieses Leitvermögens darum von Interesse, weil feste stromdurchflossene Leiter bei hoher Temperatur als Lichtquelle dienen (Nernstlampe). Weiter bietet sich dabei die Möglichkeit, Reaktionen zu studieren, welche im gelösten Zustande durch die Mitwirkung des Lösungsmittels, in geschmolzenem durch die höhere Temperatur und Diffusion verdeckt werden. Schliesslich treten die Verhältnisse zwischen Reaktionsenergie und Wärme bei der Elektrolyse der festen Stoffe in ihrer einfachsten Form hervor. Die besondere Stellung, welche die festen Systeme in der Energetik einnehmen, hat ihre Gründe erstens darin, dass bei den festen Reaktionen die Einflüsse der veränderlichen Konzentrationen, d. h. die Massenwirkungen, entfallen; zweitens darin, dass für ein gegebenes System fester Atome die spezifische Wärme, mindestens in erster Annäherung, unabhängig ist von der Anordnung dieser Atome zu Molekülen. (Gesetz von Neumann & Kopp.)

Dadurch fällt, wiederum mindestens in erster Annäherung, der Einfluss der spezifischen Wärmen auf die Reaktionsenergie weg. Durch diese Umstände lässt sich die allgemeine Gleichung:

$$A = Tf(v) - T \int \frac{Q}{T^2} dT, \text{ } ^1)$$

wo A die Reaktionsenergie, Q die Wärmetönung bei der Temperatur T und $f(v)$ eine Volumenfunktion bedeuten, auf eine sehr vereinfachte Form bringen, worauf wir noch bei näherer Betrachtung der oben angedeuteten Standpunkte zurückkommen werden.

Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen.

Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie erfolgen; letzteres wird als metallisches, ersteres als elektrolytisches Leitvermögen bezeichnet. Während über die Natur der metallischen Leitfähigkeit uns noch wenig bekannt ist, ist dagegen der Mechanismus der elektrolytischen Leitfähigkeit, durch ihre Zerlegung nach zwei Faktoren — dem Dissociationsgrad und der Reibung der Ionen aufgeklärt worden, sodass die Fähigkeit eines Stoffes elektrolytisch zu leiten immer eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und negativ geladene Teilchen voraussetzt. Zum Unterscheiden der elektrolytischen Leitfähigkeit von der metallischen sind folgende Kriterien benutzt worden: Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur, die Lichtabsorption, bzw. die dadurch nach dem Kirchhoffschen Gesetze bedingte Lichtemission des leitenden Stoffes und, schliesslich, das Auftreten von chemischen Umsetzungen und Polarisationskräften bei Anwendung von Gleichstrom.

¹⁾ Haber, Thermodynamik techn. Gasreakt. S. 23.

Die Leitungsfähigkeit aller Metalle für die Elektrizität nimmt mit wachsender Temperatur ab; dagegen bei wässrigen Elektrolytlösungen und geschmolzenen Salzen nimmt sie mit steigender Temperatur zu. Da indes in beiden Fällen zur Zeit mehrfache Ausnahmen von der allgemeinen Regel bekannt sind, so ist dieses Kriterium nicht allgemein gültig. Wenn die metallische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nahezu proportional der absoluten Temperatur abnimmt, so ist zu erwarten, dass sie bei sehr tiefen Temperaturen ausserordentlich stark zunimmt und in der Nähe des absoluten Nullpunktes unendlich gross wird. Die Untersuchungen von Wrublewski¹⁾, Dewar und Fleming²⁾, die sich bis zu der mit einem Platinthermometer gemessenen Temperatur von -230°C erstreckten, bildeten in der Tat die wichtigste Stütze dieser Anschauung. Indessen ist von Holborn³⁾ durch Vergleich des Platinwiderstandes mit Wasserstoff und Stickstoffthermometern gezeigt worden, dass der Widerstand des Platins bei niederen Temperaturen viel weniger abnimmt als bei höheren, so dass er nicht gegen Null konvergiert. Ob diese starke Verringerung des Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen zu einer Zeichenänderung desselben führt, so dass die Widerstand/Temperatur Kurve ein Minimum aufweist, lässt sich aus Mangel an genauem experimentellen Material nicht mit Sicherheit behaupten, obwohl zur Zeit viele Physiker an diese schon von Lord Kelvin ausgesprochene Ansicht sich anschliessen. Auch bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen sind Abweichungen bekannt: Kohle, welche in ihren verschiedenen Formen den Strom metallisch leitet, Silicium, Selen zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur⁴⁾. Allerdings verliert dadurch das Steigen des Widerstandes mit der Temperatur als Kennzeichen der metallischen

¹⁾ Wied. Ann. 26, 27, 1885

²⁾ Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. IV S. 356

³⁾ Holborn Ann. d. Phys. 6, 242, 1901

⁴⁾ Handbuch d. Phys., Winkelmann Bd. IV, S. 380—383.

Leitfähigkeit ihren absoluten Charakter. Andererseits darf man nicht vergessen, dass die analoge Regelmässigkeit, welche für die Elektrolyte in entgegengesetzter Richtung beobachtet wurde, auf einem ausgedehnten Beobachtungsmaterial beruht, das zumeist den wässerigen Elektrolytlösungen zukommt. Wasser aber nimmt in Bezug auf die Fähigkeit elektrolytisch leitende Lösungen zu bilden, sowie auf die Einfachheit und Durchsichtigkeit der allgemeinen Beziehungen (Kohlrausch's Gesetz, Theorie von Arrhenius) eine besondere Stellung ein. In Schwefeldioxydlösungen von 0^0 , zum Beispiel, bewegen sich die Temperaturkoeffizienten verschiedener Salze zwischen $+0,44$ und $-0,35$ (während im Wasser fast für alle Elektrolyte ca. $+0,02$). Dass aber auch bei wässerigen Lösungen solcher Elektrolyte, die eine positive Dissociationswärme aufweisen, negative Temperaturkoeffizienten vorkommen, darf ihrer Abhängigkeit wegen, sowohl von der Änderung des Dissociationsgrades wie auch von der Änderung der Beweglichkeit nicht überraschend sein¹⁾. Die Zunahme des elektrolytischen Leitvermögens mit der Temperatur schreibt sich daher, dass die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur wächst. Wenn aber die elektrolytische Dissociation mit steigender Temperatur, wie es z. B. bei der Phosphorsäure, unterphosphoriger Säure²⁾ Kupfervitriollösung³⁾ o—Nitrobenzoesäure und Bromzimmersäure der Fall ist, zurückgeht, so kann die Abnahme der Ionen einen grösseren Einfluss üben, als die Zunahme ihrer Beweglichkeit, so dass das elektrolytische Leitvermögen mit steigender Temperatur fällt. Eine Umkehrung dieser Überlegung lässt sich bei metallisch leitenden Stoffen anstellen, wenn man ihre Leitfähigkeit den freien negativen Elektronen zuschreibt und eine Abdissociation derselben, die mit der Temperatur, entsprechend dem Vorzeichen und der Grösse der damit ver-

¹⁾ Sack, Wied. Ann. 43, 212, 1891

²⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch, 4, 96, 1889

³⁾ Sack, Wied. Ann. 43, 212, 1891.

knüpften Wärme, veränderlich ist, annimmt. Wenn bei einem Metalle im allgemeinen die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur fällt, so wird man darin eine abnehmende Beweglichkeit der Elektronen mit der Temperatur erkennen; wird diese durch eine Zunahme der Elektronendichte mit steigender Temperatur überkompensiert, so wird sich die Abnahme in eine Zunahme verwandeln. Diese Betrachtungen sind von Königsberger¹⁾ in letzter Zeit vielfach verfolgt worden. Es hat sich indessen dabei kein Weg gezeigt um über die Natur der metallischen Leitung aus dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens zu erschliessen, da ein Leitfähigkeitsmaximum, wie es Herr Königsberger schliesslich als charakteristisch für die metallische Leitung ansieht, bei der elektrolytischen Leitfähigkeit ebenfalls nicht ausgeschlossen ist. Die entsprechende Temperatur lässt sich sogar in einzelnen Fällen aus der Arrhenius'schen Beziehung,

$$A_t = A_1 e^{-Ct} (1 + at)^2 \text{ bestimmen, wo}$$

A_t — die molekulare Leitfähigkeit

C — die Konstante der Reaktionsisochore

a — den Temperaturkoeffizienten der Reibung, d. h. den Temp.-Koef. der molekul. Leitf. für äusserste Verdünnung

A eine Konstante bedeuten.

Diese Funktion hat ein Maximum wenn

$$(1 + at) C = a.$$

In der Tat besitzt das Leitvermögen der unterphosphorigen Säure ein Maximum bei etwa 54° , dasjenige²⁾ der Phosphorsäure, ein solches bei etwa 74° , der Kupfervitriollösung bei 95° ⁴⁾, 0,1n. Chlornatriumlösung und 0,1n. Chlorkaliumlösung zwischen 281° und 306° ⁵⁾.

¹⁾ Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik IV B. Heft 2 S. 198

²⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch. 4, 96 1889

³⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch. 4, 96 1889

⁴⁾ Sack Wied. Ann. 43, 212, 1891

⁵⁾ Noyes und Coolidge, Ztschr. f. phys. Ch. Ostwalds Jubelband, 46, 1903 S. 366.

Ein relativ scharf ausgesprochenes, entgegengesetztes Verhalten der Kurven-Leitfähigkeit/Temperatur scheint mir zwischen metallisch und elektrolytisch leitenden einheitlichen Stoffen am Schmelzpunkt hervorzutreten. Beim Festwerden von Quecksilber tritt z. B. eine bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Das Leitvermögen für das feste Hg beim Schmelzpunkt ist etwa viermal so gross, als für das flüssige, unmittelbar vor dem Erstarren. Auch beim Festwerden von geschmolzenem Kalium, Natrium, Zinn, Blei und Cadmium wird wie bei Quecksilber der Widerstand sprunghaft geringer¹⁾. Dagegen bei den zusammengesetzten festen Stoffen, die schon unterhalb ihres Schmelzpunktes ein Leitvermögen besitzen, tritt beim Schmelzpunkte sprunghaft eine Änderung in entgegengesetzter Richtung ein, sodass das Leitvermögen im festen Zustande sogar der Grössenordnung nach von dem im geschmolzenen Zustande verschieden ist. Auch diejenigen nichtmetallischen Elemente, bei denen die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, und die chemisch dadurch ausgezeichnet sind, dass sie in einigen allotropen Modifikationen vorkommen, zeigen beim Schmelzen eine Zunahme des Leitvermögens. Geschmolzener Phosphor leitet besser als fester: dasselbe gilt auch für den oktaedrischen Schwefel.

Das zweite Kriterium der optischen Lichtabsorption²⁾ beruht auf dem inneren Zusammenhang, welcher zwischen den optischen und elektrischen Erscheinungen durch die elektromagnetische Lichttheorie geschaffen wurde.

Nach der Maxwell'schen Theorie ergibt sich die Beziehung

$$n^2 \varrho = \delta T, \text{ wo}$$

n — den Brechungsindex, ϱ — den Absorptionsindex
 δ — die Leitfähigkeit nach elektrostatischem Maasse und
 T die Schwingungszahl bedeuten.

¹⁾ Winkelmann, Handbuch d. Phys. Bd. 4, S. 365

²⁾ Ztschr. f. Elektroch. II, 1900 S. 41 Nernst, Theoret. Chem. 1907, S. 402.

Nun ist für die Lichtschwingungen $T = 2.10^{-15}$. Ist nun die elektrische Leitfähigkeit so gross, wie z. B. beim Quecksilber, bei welchem sie 1.10^{16} beträgt, so erreicht das Produkt $\delta T = 2.10$ einen Wert, dem die linke Seite nur gleich werden kann, wenn der Absorptionsindex φ von dem Werte Null sich sehr stark unterscheidet. Die gut leitenden Stoffe müssen demzufolge undurchsichtig sein, während die bestleitenden Elektrolyte deren Leitfähigkeit rund 10000 mal kleiner als die des Quecksilbers durchaus nach der elektromagnetischen Lichttheorie die Eigenschaft der Durchsichtigkeit erwarten lassen. Dieses Kriterium lässt sich indessen nicht ohne weiteres umkehren, sodass man aus der starken Lichtabsorption nicht auf metallische Leitfähigkeit schliessen kann. Die Ableitung gilt im Grunde nur für unendlich lange Wellen und Körper, welche für das Licht undurchsichtig sind, können für sehr lange Wellen sehr gut durchlässig sein.

Das wichtigste und am meisten massgebende Kriterium zum Unterscheiden zwischen Leitern erster und zweiter Klasse ist durch die oben angeführte Definition derselben gegeben: der schärfste Unterschied zwischen ihnen erscheint in ihrem Verhalten der Elektrolyse mit Gleichstrom gegenüber, da nur bei den Elektrolyten, wo der Stromtransport durch Materie besorgt wird, chemische Umsetzungen und Gegenkräfte auftreten, was bei den metallischen Leitern nicht der Fall ist. Bei Anwendung dieses Kriteriums muss immer berücksichtigt werden, dass wenn das Auftreten dieser Kennzeichen als erschöpfender Beweis elektrolytischer Leitung gültig ist, so ist das Fehlen derselben bei zusammengesetzten Stoffen für Annahme metallischer Leitung insofern nicht massgebend, als bei höheren Temperaturen durch störende Einflüsse aller Art Neben- und Gegenreaktionen entstehen, welche die ursprünglich abgeladenen Stoffe nicht zu vermindern, sondern sogar vollständig zu entfernen vermögen. Diese Rolle der sogenannten Metallnebel und Konvektionsströme ist durch die ausführlichen Versuche

von Lorenz über Elektrolyse geschmolzener Salze festgestellt worden¹⁾. Das Auftreten derselben bei festen Stoffen wird durch innere Risse, die oft beim Erstarren geschmolzener Stoffe entstehen, indem diese dampfen, einen Weg von der einen zur anderen Elektrode öffnen, ermöglicht. Dadurch verursacht erscheint unter Umständen ein elektrolytisches Leitvermögen als pseudometallisches oder konvektives²⁾. So hat Faraday, der im Jahre 1833 das Leitvermögen der Salze und anderer Verbindungen im festen Zustande entdeckte, das Leitvermögen im Fluorblei als metallisches bezeichnet, da während der Elektrolyse kaum eine Spur von Zersetzung im Fluorid zu bemerken war. Dagegen konnte Beetz³⁾ bei der Elektrolyse desselben Salzes Elektrodenveränderungen, sowie auch Polarisation an den Platinblechen nachweisen. Der Unterschied in den beiden Auffassungen ist in der Temperatur begründet, da Faraday offenbar bei einer ungünstigeren höheren Temperatur seine Beobachtungen ausführte.

Auch beim Schwefelsilber, welches nach Faraday sich als Leiter erster Klasse verhält, entsteht nach Hittorf⁴⁾, dessen Arbeit an der Spitze der älteren Untersuchungen über die Leitfähigkeit fester Stoffe steht, an der Kathode ein weisser Silberfleck, während an der Anode sich Schwefel abscheidet. Dagegen bei Kupfersulfid und einer Reihe anderer Sulfide handelt es sich nach Hittorf um metallische Leitung, eine Ansicht, die auch durch die neueren Untersuchungen gestützt wird⁵⁾. So ist für Pyrit eine Abnahme des Widerstandes mit sinkender Temperatur⁶⁾, bei Bleiglanz⁷⁾ kein Auftreten der elektrom-

¹⁾ Lorenz, Elektrol. geschmolz. Salze, II. Teil S. 40

²⁾ Lorenz, " " " " II. Teil S. 175

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 92, S. 457 und 461 (1854)

⁴⁾ Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 20 (1851)

⁵⁾ Vergl. ältere Liter. bei F. Beyernek, N. Jahrb. f. Min. B. = Bd. II, 439, 1887

⁶⁾ Van Aubel C. R. 135, 456 u. 734, 1902

⁷⁾ Münch, N. Jahrb. f. Min. B. = Bd. 20, 325 1905

torischen Gegenkraft beobachtet worden. Nach Weigel¹⁾ soll auch das Silbersulfid keine Ausnahme bilden und die scheinbare Elektrolyse desselben wird auf ein Wassergehalt, das sich auch bei höheren Temperaturen schwierig entfernen lässt, zurückgeführt.

Während die Sulfide wahrscheinlich einen Übergang von erster zu zweiter Klasse Leiter bilden, so handelt es sich bei den Oxyden nach Nernst²⁾ und Bose³⁾ hauptsächlich um elektrolytische Leitung. Bei stromdurchflossenen Oxyden lässt sich sowohl eine deutliche Wanderung der beigemengten farbigen Oxyde wie auch polare Unterschiede an den beiden Elektroden nach längerem Speisen der Stifte mit Gleichstrom beobachten. Die scheinbare Abweichung vom Faraday'schen Gesetze ist lediglich auf die Konvektionsströme zurückzuführen, die bei den kolossalen Temperaturen der Glühkörper so sehr in Vordergrund treten, dass die eigentliche Elektrolyse fast vollständig verschwindet. Mit vollständiger Sicherheit ist die elektrolytische Natur des Leitungsvermögens fester krystallisierender Salze und amorpher Gemenge festgestellt worden. Auch hier bilden den Ausgangspunkt einige Versuche Faraday's über die Leitfähigkeit von Fluorblei und Quecksilberjodid, die ausser Hittorf auch Beetz⁴⁾ den Anlass zu einer Untersuchung gaben, in welcher das Auftreten von elektrolytischer Polarisierung bei diesen beiden Salzen nachgewiesen wird.

Die älteren von den zahlreichen bisher vorliegenden Arbeiten über die Elektrizitätsleitung fester Salze beschäftigen sich einerseits mit quantitativen Messungen der Leitfähigkeit, ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und anderen Einflüssen, andererseits mit meist qualitativen Untersuchungen über die chemischen Vorgänge an den Elektroden und Polarisationskräfte, ohne Rück-

¹⁾ Weigel, N. Jahrb. f. Min. B == Bd. 21, 325 1905 (Ausführliche Liter.-Zusammenst.).

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. Bd. 6, S. 41 1899

³⁾ Ann. d. Phys. 9, 164 1902

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 92, S. 457 und 461 (1854)

sicht auf die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes und auf die Wärmetönung der Umsetzungen. Die ersteren haben neben unsicheren Zahlen¹⁾ für die Grösse der Leitfähigkeit fester Salze, welche von Wiedemann, Kohlrausch, Grätz mit Wechselstrom, Poincaré und anderen nach einer modifizierten Fuchs'schen Methode bestimmt worden sind, auch das Resultat ergeben, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur steigt, ohne dass am Schmelzpunkt Unstetigkeit eintritt, dagegen ist in der Nähe des Schmelzpunktes der Temperaturkoeffizient sehr gross. Die Unsicherheit der Zahlen rührt daher, dass die Leitfähigkeit durch zahlreiche Umstände beeinflusst wird. Nach Graetz erhöht ein Druck von 4000 Atm. die Leitfähigkeit der Silberhaloide auf den 200fachen Wert; nach Arrhenius wird die Leitfähigkeit der Silberhaloide durch Beleuchtung vergrössert. Ferner üben Verunreinigungen sehr grossen Einfluss. So sind die Zahlen von Graetz für Chlorzink rund 1000 mal so gross wie die neuerdings von Schulze bestimmten. Bei seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Bleihalogeinde hat Wiedemann³⁾ auch den auftretenden Polarisationsstrom gemessen, ohne dass näher auf ihn eingegangen wurde.

Die erste eigentliche Elektrolyse fester Salzgemeinde mit guter Stromausbeute wurde von Warburg⁴⁾ ausgeführt, indem er festes Glas bei 300° zwischen Natriumamalgamanode und Quecksilberkathode elektrolysierte. Dabei blieb das elektrolysierte Glas klar ohne jede Spur von Korrosion, während ein dem Faraday'schen Gesetze mit grosser Annäherung entsprechendes Natriumquantum hindurchwanderte. Bei Benutzen einer Lithiumamalgamanode tritt Lithium für das an der Kathode austretende Natrium in das Glas ein, welches dementsprechend auch

¹⁾ Handb. d. Phys., Winkelmann Bd. IV, S. 449—451

²⁾ Wied. Ann. 40, 18, 1890, Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 333, 1899

³⁾ Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 154 S. 318 (1875); Wied. Ann. d. Phys. Bd. 43 S. 700 (1891)

⁴⁾ Wied. Ann. d. Phys. Bd. 21, S. 622; Tegetmeier; Wied. Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 18, 1890

seine Eigenschaften nach der Elektrolyse ändert. Es scheint diesen Versuchen nach nur das Kation im Glase beweglich zu sein, eine Anschauung, der auch Lehmann¹⁾ für das in Jodsilber gebundene Silber auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen beiträgt. Durch die Warburg'sche Untersuchung ist auch die elektrolytische Leitung des Glases festgestellt worden, was übrigens schon auch aus den älteren Versuchen von Buff²⁾ und Beetz³⁾ folgte; diese Deutung des Leitvermögens des Glases ist aber nicht unwidersprochen geblieben, indem Curie und Beekenkamp, in ähnlicher Weise wie das neulich von Weigel⁴⁾ für die Sulfide behauptet wurde, die Elektrolyse des Glases auf gleichmässig verteilte intramolekular die Masse durchdringende Wasserlösung zurückzuführen versuchten. In neuerer Zeit hat Haber⁵⁾ den Nachweis erbracht, dass auch beim Stromdurchgang durch Porzellan das Faraday'sche Gesetz erfüllt ist. Die Elektrolyse wurde mit einer Zinnkathode und in dem Zinn wurden die aufgenommenen Stoffe quantitativ bestimmt. Es ergab sich die Vorstellung, dass der Transport des Stromes durch die Wanderung und Abladung der Alkalimetallionen bewirkt werde; während die Rückwirkung des entstehenden Zinnnatrides auf Porzellan zu komplizierten chemischen Veränderungen führt. Erst oberhalb 900⁰ scheint ein Leitvermögen des Aluminiumsilikats, welches bei den niederen Temperaturen wie ein nicht leitendes Lösungsmittel sich verhält, zu bestehen. Ein solches Auftreten elektrolytischer Leitung beim Aluminiumsilikat wäre ein Analogon zu dem von Haber und Tolloezko⁶⁾ schon früher beim reinen Bariumchlorid nachgewiesenen rein elektrolytischen Leitvermögen. Es ist ihnen gelungen, reines Chlorbaryum 400⁰ unter dem Schmelzpunkt

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. 38. (1889) 396

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 90 S. 257 (1854)

³⁾ Pogg Ann. d. Phys. Jubelband S. 23 (1879)

⁴⁾ S. 9 dieser Arbeit

⁵⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 57, S. 154 (1908)

⁶⁾ " " " " " 41, S. 407 (1904)

und auch Gemische von Chlorbaryum und Baryumkarbonat im festen Zustande zu elektrolysieren, die kathodisch entstandenen Produkte quantitativ zu bestimmen und die dabei auftretenden Gegenkräfte noch 700° unter dem Schmelzpunkt nach der Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument zu messen. Beim Salzgemisch entsteht kathodisch Kohlenstoff, indem das Karbonat reduziert wird; ist der Elektrolyt karbonatfrei, so entsteht quantitativ Bariumchlorür. Das wurde einerseits in Einklang mit dem Faraday'schen Gesetze gefunden, anderseits thermodynamisch durch Messung der Gegenkräfte begründet. Mit diesem Beweis der Erfüllung des Faraday'schen Gesetzes bei Stromdurchgang durch feste krystallisierte Salze ist auch die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit derselben festgestellt worden.

Freie Energie fester galvanischer Elemente.

Die erste theoretische Auffassung der galvanischen Elemente wurde von Helmholtz und W. Thomson auf Grund des Prinzipes der Erhaltung der Energie entwickelt. Sie ging dahin, dass die Arbeit, welche der galvanische Strom leisten kann, das mechanische Äquivalent der Wärmetönung ist. Für das Daniэлеlement trifft das sehr nahe zu und darin fand die Thomson'sche Regel lange Zeit eine Bestätigung. Diese Regel wäre aber nur dann allgemein richtig, wenn jedes Element ohne Temperaturänderung wirken würde, also beim einfachen Schluss ausser der Joule'schen Wärme keine andere Wärmeänderung eintreten würde. Schon Favre¹⁾ konstatierte bei seinen Untersuchungen über die thermischen Verhältnisse der Ketten, dass in der Kette $Zn/H_2SO_4/Pd$ nicht alle entwickelte Wärme in elektrische Energie verwandelt wird. Im Jahre 1878 wurde dieselbe Frage von

¹⁾ C. R. 68, 1306, 1869

Braun¹⁾ angegriffen. Braun hat eine grosse Zahl von Ketten²⁾, welche nach dem Typus von Daniel gebaut worden waren, auf ihre elektromotorische Kraft hin untersucht. Dabei ergab sich in vielen Fällen, dass die Thomson'sche Regel den Tatsachen nicht entspricht; es giebt Elemente, welche sich bei Stromlieferung erwärmen und andere, welche sich abkühlen. Mit solchen Elementen kann man sich nun einen thermodynamischen Kreisprozess ausgeführt denken und kann den Carnot'schen Satz auf dieselben anwenden. Die erste Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik auf die elektrochemischen Vorgänge der galvanischen Ketten in physikalischer Richtung (theoretisch-mathematisch wurde das Problem schon im Jahre 1878 von Gibbs behandelt) ist von Helmholtz³⁾ gemacht worden. Von allgemeineren Entwicklungen ausgehend, hat er folgende Grundformeln der umkehrbaren galvanischen Ketten festgestellt:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}, \quad (1)$$

wo A die freie Energie bei T Grad der absoluten Skala und Q die Wärmetönung bei derselben Temperatur ist. Setzt sich im Element ein Gramm Moleküle der aktiven Stoffe um, so ist

$$A = n \cdot 96540 \cdot E,$$

wo n die Wertigkeit der reagierenden Stoffe, 96540 die mit einem Gramm Moleküle des Stoffes sich bewegende Elektrizitätsmenge und E die elektromotorische Kraft des Elementes bedeuten; es ergibt sich dann:

$$n \cdot 96540 \cdot E = Q + T \cdot n \cdot 96540 \cdot \frac{dE}{dT}$$

Da 1 Volt-coulomb gleich 10^7 im absoluten Mass ist 1 Zimmertemperaturcalorie = $419 \cdot 10^5$, so ist

$$E \text{ (Volt)} = \frac{Q \cdot (\text{cal.})}{n \cdot 23041} + T \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

¹⁾ Wied. Ann. 5, 182, 1878.

²⁾ Ibid. 16, 561, 1881.

³⁾ Berl. Ber. 1882, 825.

Diese Gleichung wurde zuerst von Czapski¹⁾ geprüft, dessen Resultate im Verein mit den Arbeiten von Jahn²⁾ und Gockel³⁾, der die Temperaturkoeffizienten der ganzen Elemente aus den thermischen Veränderlichkeiten der einzelnen im Elemente vorkommenden Kontaktstellen berechnete, ihre Richtigkeit erwiesen. Poincaré⁴⁾ und hauptsächlich Lorenz⁵⁾ haben die Helmholtz'sche Relation für Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten verifiziert.

Die obige Gleichung besagt, dass allgemein die freie Energie einer Kette grösser oder kleiner als die Wärmetönung sein kann. Sie werden gleich, wenn entweder $T = 0$ - beim absoluten Nullpunkt- oder wenn $\frac{dE}{dT} = 0$. Im letzteren Falle muss offenbar auch Q von der Temperatur unabhängig sein, d. h. $\frac{dQ}{dT} = 0$.

Da aber
$$\frac{dQ}{dT} = c - c_1,$$

wo c und c_1 die Wärmekapazitäten der reagierenden und gebildeten Stoffe bedeuten, so muss auch $c = c_1$ sein. Andererseits, wenn Q von der Temperatur abhängig ist, so muss Wärme und Arbeit verschieden sein; wenn Q von der Temperatur unabhängig ist, so kann Wärme und Arbeit verschieden sein. Es wird dadurch bloss bedingt, dass der Temperaturkoeffizient der freien Energie von der Temperatur unabhängig sein muss, d. h.

$$\frac{d^2E}{dT^2} = 0.$$

Dies ergibt sich beim Differenzieren der Gleichung (2) nach T .

$$E = \frac{Q}{23041} + T \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{23041} + T \frac{d^2E}{dT^2} + \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{23041} = -T \frac{d^2E}{dT^2};$$

ist $\frac{dQ}{dT} = 0$, so ist auch $\frac{d^2E}{dT^2} = 0$,

¹⁾ Wied. Ann. 21, 209, 1884

²⁾ Ibid. 34, 785, 1888

³⁾ Ibid. 40, 450, 1885

⁴⁾ Ann. de Chem. et de Phys. Bd. 21, 344, 1890

⁵⁾ Elektrolyse geschmolzener Salze III. Teil.

d. h. die elektromotorische Kraft wird in diesem Falle als lineare Funktion der absoluten Temperatur auftreten.

Zur Übersicht der Verhältnisse zwischen freier Energie und Wärmetönung bei festen Ketten ist es zweckmässig, die integrierte Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung zu benutzen. Indem er die Wärmetönung als Funktion der Temperatur ausdrückte, und die Annahme einführte, dass alle am Umsatz teilnehmenden Stoffe dem Gasgrundgesetz folgen, brachte Haber die obige Gleichung zu folgender Form:

$$A = Q_0 - \delta' T \ln T - \delta'' T^2 - RT \sum V' \ln c' + \text{konst. } T^2 \quad (3)$$

Wo $\delta' + \delta'' T$ die Differenz der mittleren spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeuten.

Bei festen Stoffen verschwindet der Einfluss der veränderlichen Konzentration d. h. die Massenwirkungen und vernachlässigt man auch das quadratische Glied, so ergibt sich aus Gleichung (3) ²⁾

$$A = Q_0 - \delta' T \ln T + \text{konst. } T \quad (4)$$

Was das zweite Glied dieser Gleichung (4) anbelangt, so verschwindet es bei festen Ketten, wenn das Kopp'sche Gesetz von der Konstanz der Atomwärmen in den Verbindungen gilt; aber auch das 3. Glied kann man mit Wahrscheinlichkeit näherungsweise gleich Null setzen. Van't Hoff ³⁾ machte diese Annahme für eine in seiner Ableitung der Konstanten bei T entsprechende Grösse bei der Aufstellung einer Gleichung über den Einfluss der Änderung der spezifischen Wärmen auf die Umwandlungsarbeit galvanischer Elemente mit Lösungen von ausgeglichenen Konzentrationen (ohne Konzentrationsarbeit) und hat eine Beziehung erhalten, die in Übereinstimmung mit den schon früher von Richard ⁴⁾ empirisch

¹⁾ Haber und Tolloczko Ztschr. f. anorg. Chem. 41, 1904, 437; siehe auch Haber Thermodynamik technischer Gasreaktionen Seite 50

²⁾ Haber und Tolloczko, Ztschr. f. anorgan. Chem. Bd. 41, 1904, 438

³⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 10, 1904, 640

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 42, 129, 154.

gefundenen Zahlen ist. Wenn sowohl das zweite wie das dritte Glied der Gleichung (4) mit Wahrscheinlichkeit gleich Null sind, so ergibt sich dann

$$A = Q,$$

das heisst, dass bei festen Systemen Wärmetönung und freie Energie gleich sind. Ein theoretischer Grund bindender Art ist für diese Relation nicht vorhanden, denn wie schon bemerkt wurde, die tatsächliche Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur bei festen Reaktionen bildet nur eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die Gültigkeit der Thomson'schen Regel. Wir besitzen aber Erfahrungen, welche diesen Satz plausibel machen. Bodländer¹⁾ hat ihn in sehr anschaulicher Weise auf Grund folgender Überlegung einer experimentellen Prüfung unterzogen. Wenn man eine gesättigte Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart des wasserfreien Bodenkörpers elektrolysiert, so besteht die Arbeit des Stromes lediglich in der Spaltung des festen Elektrolyten in die elektrolytisch entstehenden Produkte. Diese Zersetzungsarbeit muss also bei Gültigkeit der Thomson'schen Regel der Bildungswärme der Verbindung proportional sein. Diese Zersetzungsarbeit lässt sich aber bei Benutzung der Nernst'schen Gleichung leicht als Summe zweier Entladungsarbeiten der beiden Ionen berechnen. Auf diese Art kann man die Löslichkeiten mit Hilfe des Satzes über die festen Reaktionen aus den Bildungswärmen der festen Stoffe und aus den Zersetzungsspannungen des Anions und Kations für $\frac{1}{1}$ Normal-Ionen-Konzentration berechnen, was auch Bodländer mit Erfolg getan hat. Diese Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte liefert eine wichtige Stütze dafür, dass bei festen Stoffen die bei gewöhnlichen Temperaturen gemessenen Wärmetönungen ein genaues Mass der freien Energie geben.

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 27 Seite 26.

Nernst¹⁾ vertritt die Anschauung, dass lediglich ein quadratisches Glied $\delta^2 T^2$ zu Q_0 hinzutritt, während das Glied $\delta^2 T$ ebenso wie const. T mit Strenge Null sind:

$$A = Q_0 - \delta^2 T^2$$

Nach Abschluss dieser Arbeit ist eine Untersuchung von Lorenz und Katajama²⁾ über feste chemische und Daniell'sche Ketten erschienen, bei denen messbare Temperaturkoeffizienten (0,0006 und 0,0002 Volt pro Grad) festgestellt wurden. Da die beobachteten Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur sich nicht ändern, so schliessen sie, dass die Annahme über die Gültigkeit der Kopp'schen Regel auf grossen Temperaturgebieten berechtigt ist, und dass der Unterschied von Wärme und Arbeit darin begründet ist, dass das dritte Glied von 4 von 0 verschieden ist. Bei dieser Sachlage wird man Rechnungen, welche die Thomson'sche Regel als Ausgangspunkt benutzen, auch bei festen Reaktionen stets kontrollieren müssen, indem die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur verfolgt und nachweist, dass sie in der Tat sehr klein ist. Diesem Gesichtspunkt habe ich bei meinen Untersuchungen Rechnung getragen.

Gegenstand dieser Untersuchung.

Die Absicht dieser Arbeit ging dahin, das Verhalten der festen Alkalisalze bei Elektrolyse zu verfolgen. Ähnliche Versuche sind früher von Braun³⁾ gelegentlich seiner Studien „Über die galvanische Leitfähigkeit geschmolzener Salze“ und von Gockel⁴⁾ bei seinen Untersuchungen über das Polarisationsmaximum in Zusammenhang mit der Ab-

¹⁾ Gottinger Nachrichten Mat.-phys. Kl. 1906 Heft I.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 61 und 62, Heft 6 und 1

³⁾ Pogg. Ann. d. Phys. u. Ch. 54 (1875) S. 161

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 34 S. 529 (1900)

hängigkeit der Polarisation von der Stromstärke ausgeführt worden. Die in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes beobachteten Gegenkräfte waren sehr schwankend und kaum messbar. Ich habe mich bemüht, in möglichster Entfernung vom Schmelzpunkt die Elektrolyse und Polarisationsmessungen auszuführen, um aus den auftretenden Polarisationswerten in analoger Weise, wie das von Haber und Tolloczko¹⁾ bei Bariumchlorid mit Erfolg gemacht worden ist, über die Natur und Zusammensetzung der sich elektrolytisch bildenden Stoffe und verlaufenden Prozesse Aufklärung zu erhalten und damit auch zu der Frage der Subchloride, welche unten kurz besprochen werden soll, möglichst beizutragen.

Die Bildung der gefärbten Substanzen bei den Alkalichloriden ist bei Wirkung der Kathodenstrahlen²⁾, Radiumstrahlen, bei Einwirkung der Alkalimetalldämpfe auf die betreffenden Haloidsalze³⁾ und als Kathodenprodukt bei Elektrolyse geschmolzener Haloidsalze beobachtet worden⁴⁾. Die mit Kathodenstrahlen und die chemisch gefärbten Substanzen sind näher untersucht worden, wobei festgestellt wurde⁵⁾, dass bei einer ganzen Reihe gemeinschaftlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften auch Unterschiede und zwar in Bezug auf Lichtempfindlichkeit und Siedebeständigkeit in gesättigter Lösung der entsprechenden Salze vorhanden sind. Diese Differenzen sind aber nicht prinzipieller Natur und lassen sich vielleicht dadurch erklären, dass in beiden Fällen die färbende Substanz sich in verschiedenen Mengen befindet und zwar bei den chemisch erhaltenen immer in grösseren Mengen, weil das Salz vom Metaldampf durchdrungen wird, was bei den Kathodenstrahlen nicht der Fall ist.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 41, 1904

²⁾ Goldst. Ber. 76, 1876

³⁾ Giesel, Ber. 30, 156

⁴⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 336, 1861

⁵⁾ Wiedem. u. Schmidt, Wied. Ann. d. Phys. Bd. 54 S. 618, 1895

Siehe auch Cowper, J. Chem. Soc. 43, 153, Chem. N. 47, 1883, 70
Cohen (Chem. N. 54, 1886, 17).

Die Hauptansichten über die Natur der gefärbten Substanz sind folgende: Goldstein, darauf gestützt, dass eine Reihe von organischen Substanzen, die alle Halogenen aber gar kein Metall enthalten, auch solche Färbungen annehmen, kommt zum Schluss, dass sowohl das Metall als auch das Halogen als färbendes Prinzip auftreten könne. Er denkt sich, dass bei der Wirkung der Kathodenstrahlen ausser der Zersetzung des Salzes und der Lösung der resultierenden Komponente in der Masse des Salzes noch eine Versetzung der Komponente in einen allotropen Zustand, der durch ein sehr gesteigertes Lichtabsorptionsvermögen des betreffenden Elementes charakterisiert ist, vor sich geht. Dieser Erklärung durch Färbung gekennzeichneter Änderung der Salze als rein physikalischer Natur stellen sich die Ansichten von Wiedemann und Schmidt¹⁾ gegenüber, die eine chemische Zersetzung unter Bildung von Subhaloiden R_2X anerkennen; weil grössere Mengen des gefärbten Salzes in wässriger Lösung nachweisbare Spuren von Alkalität erzeugen. Die Vermutung von Kreuz, dass die Färbung durch den Gehalt eines fremden Stoffes — einer Eisenverbindung — verursacht wird, ist durch die Untersuchungen von Wiedemann widerlegt worden. Diese Frage ist ferner von Siedentopf²⁾ behandelt worden. Auf seine ultramikroskopischen Untersuchungen gestützt, nimmt er an, dass es sich bei diesen Färbungen im wesentlichen um Ausscheidung von ultramikroskopischen meist nadel- und blättchenförmigen Alkalimetallkrystallchen handelt. Zur Erklärung der reversiblen und irreversiblen Farbenänderungen, deren die Farbteilchen im Steinsalz in so hohem Maasse fähig sind, wird vermutet, dass ein solches Teilchen in Gruppen zu schwingen vermag, die eine grössere Anzahl Moleküle enthalten. Eine ähnliche Anschauung, dass es sich bei den gefärbten Salzen um eine feste Lösung von freien

¹⁾ Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 64 S. 78; siehe auch Abegg Wied. Ann. Bd. 62, S. 425

²⁾ Ber. Bd. 30 S. 156 Lorenz „Die Elektrolyse geschm. Salze“ II. Teil S. 70–72.

Metall in dem Salze handelt, analog den Erscheinungen der Metallnebel bei geschmolzenen Salzen ist von F. Giesel und R. Lorenz vertreten worden und durch die Untersuchung von The Svedberg¹⁾ gestützt worden; The Svedberg gelang es mittels elektrischer Kathodenzerstäubung, die Alkalimetalle in colloidaler Lösung zu erhalten, aber nur in ausserordentlich instabilem Zustande. Das colloidale Natrium ist violett, das colloidale Kalium blauviolett in Ligroin und anderen indifferenten organischen Flüssigkeiten.

Es kann kaum ein Zweifel daran bestehen, dass die gefärbten Alkalisalze das Alkalimetall in grösseren Mengen enthalten, als dem Chlor äquivalent ist. So hat Wiedemann²⁾ bei den gefärbten Alkalisalzen eine ausgeprägte Alkalität wahrgenommen. Für das analoge blaue Ca Fl_2 ist dies von Wöhler und Kazarnowski³⁾ bewiesen worden. Strittig ist, ob in den gefärbten Salzen dieser Überschuss als Metall oder Subchlorid vorhanden ist. Es war zu erwarten, dass die eine oder die andere Möglichkeit ihren Ausdruck in den auftretenden Potentialen finden würde, so dass man näherungsweise mit Hilfe der Thomson'schen Regel genauer durch Messung der Temperaturkoefficienten, aus den Gegenkräften der Polarisation bei elektrolytischer Darstellung der gefärbten Substanzen Schlüsse auf die Natur derselben ziehen konnte.

¹⁾ Ber. Bd. 38, S. 3618

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 47, 1905

³⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 47, S. 353 1905

Methode und Apparate.

Bei Elektrolyse fester Stoffe sind die störenden Wirkungen der Konvektionsströme und Metallnebel, welche bei Elektrolyse geschmolzener Salze auftreten, sehr beschränkt, so dass die Schwierigkeiten wegfallen, welche aus diesen beiden Erscheinungen bei der Schmelzflusselektrolyse sich herleiten. Dafür bringen geringes Wärmeleit- und Stromleitvermögen und Kontaktstörungen durch Risse in der Masse andere Schwierigkeiten. Sobald man feste Alkalisalze benutzt, deren Leitvermögen erst bei Temperaturen für die Elektrolyse genügt, bei denen der Dampfdruck des Metalls schon merklich ist, wird die Ermittlung bleibender Polarisationswerte besonders schwierig. Deshalb wurde von reinem Chlorkalium, das anfänglich als Elektrolyt benutzt wurde, später abgegangen und mit Alkalisalzgemischen gearbeitet, die bei niedriger Temperatur genügend leiteten. Als solche wurden gewählt, das eutektische Gemisch von Chlornatrium und Natriumkarbonat, (34,7 Gew.-Prozent Chlornatrium) und das entsprechende Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium (56 Gew.-Prozent Chlorkalium).

Es wurden chemisch reine Handelspräparate verwandt. Sie wurden gemischt, portionsweise eingeschmolzen, die einzelnen Schmelzmassen zerschlagen, gepulvert und schliesslich das Pulver im Versuchsgefäss zum klaren Flusse erhitzt; dann wurden die entsprechenden Elektroden eingetaucht, die Masse der Erkaltung bis auf 200—250° C überlassen, damit sie von Schmelzkanälen sicher frei war und dann wieder erhitzt bis zur Temperatur, bei der die Elektrolyse ausgeführt wurde. Man ist bei der Elektrolyse der festen Stoffe auf sehr kleine Stromdichten angewiesen. Wenn bei der Elektrolyse der an der Elektrode abgeladene Stoff nur eine unveränderliche Konzentration haben kann, wie z. B. Kupfer, das aus Kupfersulfat abgeschieden wird, so wird die Polarisation bei kleinster wie bei grösster Stromstärke denselben Wert haben

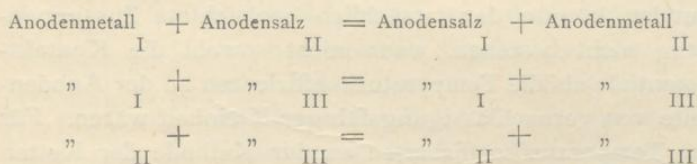
müssen, vorausgesetzt, dass die Beschaffenheit des Elektrolyten und der Elektrode unveränderlich bleibt. Bei festen Elektrolyten müssen wir also mit einer kleinen Stromdichte denselben Wert, wie mit einer grossen erwarten, falls es keinen sekundären Vorgang gibt, welcher das abgeschiedene Metall zum Verschwinden bringt; besteht aber ein solcher Vorgang, so werden wir immer voraussehen können, dass sich die Verhältnisse ähnlich gestalten, wie bei der Elektrolyse wässriger Lösungen, bei der ein Maximum der Polarisation erst bei einer relativ hohen Stromdichte eintritt, und die bei einer niedrigen Stromdichte gemessenen Werte geringer sind, indem der Elektrodenzustand durch die Konkurrenz des elektrischen Abladevorgangs mit dem sekundären Vorgange bestimmt wird, welcher den abgeladenen Stoff verbraucht.¹⁾ In den wässrigen Lösungen findet man im allgemeinen viel zu niedere Polarisationswerte, wenn man die Polarisation nach Unterbrechen des Stromes misst, weil der Abfall derselben im ersten Momente der stärkste ist; man misst deshalb unter Strom. Bei einem festen Elektrolyten ist diese Messweise nicht auszuführen. Potentiale, welche rasch abklingen, sind deshalb schwierig sicher zu ermitteln. Bei der vorliegenden Untersuchung ist darum ein grösseres Gewicht auf Feststellung der sehr rasch veränderlichen Anfangswerte nicht gelegt worden; vielmehr wurde gesucht mit möglichster Sicherheit die Dauerwerte der Polarisation zu finden, die sich längere Zeit nach Stromunterbrechung halten und dem Elektrodenzustand entsprechen, welcher sich zufolge der bleibenden Veränderungen an der Elektrode bleibend erhält. Durch kräftigen und dauernden Stromfluss wurde die Menge der abgeschiedenen Produkte möglichst gross gemacht, um nach dem Stromunterbrechen sichere Dauerzustände zu erhalten. Das Hauptgewicht fiel auf die Kathoden-

¹⁾ Vergleiche über Formulierung solcher Zustände z. B.: Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 29, S. 77; Wiedeburg (Wied. Ann. Bd. 51, S. 302); Gockel, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 34, S. 529.

prozesse; deshalb suchte ich den Einfluss der anodischen Polarisation aufzuheben, indem ich gegen die umkehrbare Anode oder eine umkehrbare Hilfelektrode mass. Indem ich verschiedene Anoden und Hilfelektroden benutzte, erhielt ich Werte, deren Unterschiede den Kraftdifferenzen der Ketten

- 1) Kathode/Kathodensalz : Anodensalz
I/ Anode
I
- 2) " " : Anodensalz
II/ Anode
II
- 3) " " : Anodensalz
III/ Anode
III

etc. entsprachen. Bildet man die Differenzen 1, 2 bzw. 1, 3, 2, 3 etc., so ergeben sich Werte, welche für die Reaktionen



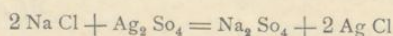
etc. charakteristisch sein müssen und mit deren Wärmetönungen an der Hand der Thomson'schen Regel verglichen werden können, welche für den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft in Volt (E) und der Wärmetönung (Q) in Grammcalthorien den Ausdruck liefert

$$Q = E \cdot n \cdot 23042,$$

wo n die Wertigkeit bedeutet. In der Tat ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen diesen Paarwerten bei den meisten meiner Versuche mit Ausnahme derjenigen, die mit Nickelanoden in einer carbonathaltigen Schmelze angestellt sind, und der mit Kupferanoden bei niederen Temperaturen angestellten Versuche, bei welchen man durch die Möglichkeit zweier Oxydationsstufen über die Anodenprozesse nicht ganz im klaren ist. Bei der Benutzung der Silber/Sulfat-Vergleichselektrode

statt der Silber/Silberchlorid-Elektrode in festen Elektrolyten die weder Silber- noch Sulfationen, sondern nur Alkalimetallionen und -chlorionen enthielten, zeigte sich die sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit, dass die Differenz

Silber-Silberchlorid Silber-Sulfat Silber,
welche nach der Wärmetönung gleich Null sein sollte, einen Wert hatte, der sehr nahe dem thermochemisch berechenbaren Werte der Reaktion



war. Dieser Umstand scheint dahin zu deuten, dass an der Berührungsstelle von Chlornatrium und Silber-Sulfat ein Potential auftritt, der seine Quelle in der sich dabei abspielenden Reaktion hat. In den anderen Fällen, in welchen die Übereinstimmung der Paarwerte ziemlich gut ist, könnte der tatsächlich beobachtete Zusammenhang nicht bestehen, wenn nicht sowohl die Kontaktpotentiale als die Temperaturkoeffizienten an der Anodenseite von vernachlässigungsfähiger Kleinheit wären. Für die Temperaturkoeffizienten an der Kathode der Ketten 1—3 etc. und damit für deren gesamten Temperaturkoeffizient folgt damit unmittelbar nichts. Der Ermittlung dieses Temperaturkoeffizienten der Ketten wurden deswegen besondere Versuche gewidmet, bei denen sich mit einer später näher erörterten Ausnahme sehr wahrscheinlich machen liess, dass auch diese Grösse sehr gering war.

Die allgemeine Versuchsanordnung ist aus der hinzugefügten Zeichnung sichtbar. (Siehe Tafel No. 1.) Das Einschmelzen und Elektrolysieren wurde im Nickeltiegel oder in einem U-Rohr ausgeführt. Der Tiegel von 38 mm Durchmesser und 15 mm Höhe wurde mit zwei an den Wänden angenieteten Nickeldrähten versehen, die als anodische Stromzuleitung dienten. In anderen Fällen wurde der Tiegel nur als Gefäss benutzt, und eine Anode aus anderem Metall eingesetzt. In

diesem Falle machte aber die Isolierung der Elektroden und die Schmelzpunktverschiedenheit der Salze gewisse Schwierigkeiten. Deshalb wurde anstatt des Nickeltiegels ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebraucht, ähnlich den Zersetzungsröhren, die von Lorenz zu Untersuchungen der Polarisierung geschmolzener Salze verwendet wurden. Abweichend von Lorenz benutzte ich dreischenkligte Röhren statt zweisehenkliger. Zwei Schenkel hatten eine lichte Weite von 16 mm, der dritte eine solche von 6 mm. Jeder Schenkel dieser Röhren war 160—180 mm lang. (Siehe Zeichnung No. 1.)



No. 1.

Durch den Schenkel A wurde die Vergleichselektrode gebracht. Es konnte festgestellt werden, dass die Tiegelmethode, wenngleich sie schwieriger in der Ausführung beim Benutzen der Vergleichselektroden war, doch hinsichtlich der numerischen Ergebnisse ganz dasselbe lieferte, wie die Arbeit im Dreischenkelrohr. Bei den Versuchen im Nickeltiegel geschah das Erhitzen in einem elektrischen Kryptolofen (Durchmesser 15 cm), in dessen Chamottiegel der Nickeltiegel frei hing; der Ofen wurde mit 110 Volt gespeist und zum

Regulieren der Stromstärke, sowie zum Messen derselben waren Regulierungswiderstände und ein Amperemeter eingeschaltet. Für die Dimensionen der Röhren passte der elektrische Ofen nicht mehr und er musste durch einen Fletschetofen mit Gebläsebrenner ersetzt werden. Nahe am Boden besass dieser Ofen eine kreisrunde Mündung, in welche die Flammenöffnung des Brenners hineinpasste. Der Abfluss der Verbrennungsprodukte geschieht am oberen Rande des Ofens. Als Bad benutzte ich einen Tiegel aus feuerfestem Ton, der mit feinem Sand gefüllt wurde. Das Zersetzungsrohr wurde mit einem Streifen dünnen Asbestpapiers umwickelt, um die Feuergase von dem Glas-

rohr abzuhalten. Um eine gleichmässige Durchwärmung der Sandmasse im Tiegel zu erzielen, wurde die Erwärmung möglichst langsam und allmählich eingeleitet. Die Erwärmung bis zu 700°C dauerte ungefähr eine Stunde; in dieser Weise liess sich im angewandten Sandbad die Temperatur mit Schwankungen von $10\text{--}15^{\circ}$ konstant halten.

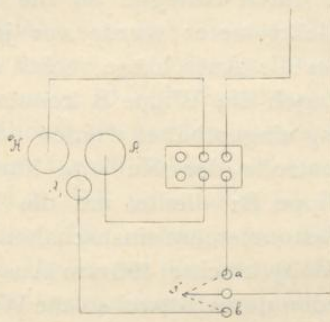
Die Elektrolyse wurde mit einer Stromquelle von 10 Volt Spannung ausgeführt. In diesem Stromkreis war ausser einem Regulierungswiderstand und einem Milliampereometer noch eine Wippe eingeschaltet; die letztere erlaubte sehr rasch nach Unterbrechen des Electrolysestromes die Zelle in den Messungsstrom einzuschalten. Die Polarisationswerte wurden nach der Kompensationsmethode mit einem Lippmann'schen Kapillarelektrometer hoher Form als Nullinstrument bestimmt. Der geaichte Gefällsdraht hatte die von Luggin¹⁾ angegebene Anordnung. Auf ihm lag die Spannung von zwei hintereinander geschalteten Akkumulatoren. Die elektromotorische Kraft der letzteren wurde mit einem Westonnormalelement nach der Kompensationsmethode bestimmt. Vor jeder Polarisationsmessung und nach derselben, bei längerer Versuchsdauer auch zwischen hinein, wurden solche Messungen ausgeführt.

Die Vergleichselektrode bestand aus einem Silberdraht, der mit einem Silbersalz, chemisch reinen Silberchlorid oder Silbersulfat umschmolzen war; das liess sich leicht durch Eintauchen des Drahtes in das geschmolzene Salz erreichen. Um die Messung gegen eine wie die zweite Elektrode leicht auszuführen wurde die Schaltung in folgender Weise modifiziert. (Siehe No. 2.)

Entsprechend der Kurbellage Na oder Nb konnte rasch und bequem die eine oder die zweite, d. h. die Elektrolysieranode A oder die Vergleichselektrode A, im Messtrom eingeschaltet werden.

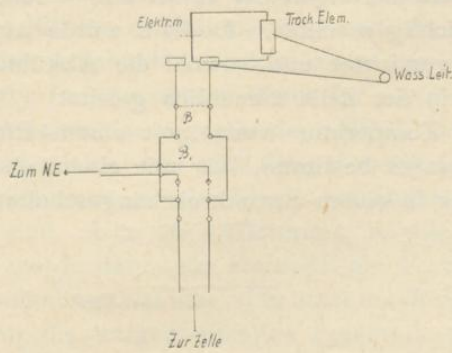
¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie No. 1, 1900, Haber.

Bei den Untersuchungen über die Temperaturkoeffizienten der Gegenkräfte wurde das Erhitzen nur



No. 2.

in einem elektrischen Kryptolofen vorgenommen, da bei einem Fletscherofen eine genaue Temperaturkonstanz und eine leichte Temperaturvariation in sinkender und steigender Richtung nicht leicht erreichbar sind. Um auch bei relativ niederen Temperaturen die elektromotorische Kraft zu verfolgen, wurde anstatt des Lippmann'schen Kapillarelektrometers ein Binantelektrometer von Dolezalek¹⁾ zur direkten Messung der Polarisationskraft benutzt. Die Schaltung ist in der Zeichnung No. 3 dargestellt.



No. 3.

¹⁾ Ann. d. Physik 1908.

Die Nadel wurde mit einer Trockensäule von ca. 150 Volt geladen; die Mitte der Säule und eine Elektrode der Zelle werden durch Anlegen an die Wasserleitung geerdet. Das Elektrometer wurde vor jeder Messung so eingestellt, dass die Ausschläge rechts und links dieselben waren. Durch die Wippe B konnte das Elektrometer zur Messung eingeschaltet werden oder die beiden Binanten zur Kontrolle der Nulllage kurz geschlossen werden. Die Wippe B₁ diente, um die Pole von der Zelle oder vom Westonelement einzuschalten. Ein Westonelement (1,0186 Volt) brachte 490 mm Ausschlag hervor. Zur Messung wurden deshalb zwei solche Westonelemente der Zelle entgegen geschaltet, damit die Nadel durch die zu messende Kraft nicht aus der Skala herausgeführt werde. Die Aichung des Elektrometers wurde mit einem dritten Westonelement ausgeführt. Bei den Vorversuchen wurde die Heizvorrichtung so eingerichtet, dass dem Ofen leicht eine senkrechte Bewegung erteilt werden konnte; das schien wünschenswert zu sein um in möglichst kurzer Zeit grosse Temperaturdifferenzen zu erreichen. Es erwies sich aber, dass diese raschen Temperaturänderungen auf die Potentialwerte störend einwirken; sofort beim Herunterlassen des Ofens traten immer Veränderungen der Kraft ein, welche die Werte undurchsichtig machten. Deshalb wurde auf diese Anordnung verzichtet und sowohl die Abkühlung wie das Erhitzen in der Zelle allmählich geleitet.

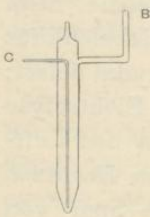
Die Temperatur wurde mit einem Platinrhodiumthermoelement bestimmt, das mit einem geaichten Galvanometer in einem Stromkreis eingeschaltet war.

Versuche mit reinem Chlorkalium.

(Schmelzpunkt 790° .)

Die Leitfähigkeit von festem Chlorkalium ist sehr gering. Bei meiner Anordnung zeigte sich die erste Leitfähigkeit unter 10 Volt Spannung bei 560°C . Mehr als 10–12 Milliampere wurden zur Elektrolyse nicht benutzt, da schon für 16 Milliampere meistens ein Erhitzen bis zu 705° d. h. 25° unter dem Siedepunkt des metallischen Kaliums (730°) nötig war. Bei den ersten Versuchen dieser Reihe, in der immer der Nickeltiegel als Anode diente, wurde eine Graphitkathode von 4 mm Durchmesser benutzt. Beim Entfernen durch Klopfen der Schmelze aus dem Tiegel zeigte sich immer an den Tiegelwänden eine grün-gelbe Substanz, welche beim Auflösen in Wasser eine grüne Lösung von Nickelchlorür neben einem grünen Niederschlag von Nickeloxydul liefert; das letztere bildet sich unabhängig von der Elektrolyse schon beim Einschmelzen des Salzes infolge des Luftzutritts. Die Kathodenmasse war immer beim Benutzen der Graphitkathode ganz farblos ohne jede Spur von gefärbten Teilchen; in Wasser aufgelöst oder bei Aufnahme mit Alkohol, wobei keine Gasentwicklung merkbar ist, liefert sie alkalische Lösungen. Es war das abgeschiedene Kalium zu Kaliumoxyd oxydiert; es genügte also bei den minimalen Stromstärken der Luftzutritt, welcher durch Luftabsorption seitens der porösen Graphitkathode eintrat, um das abgeschiedene Metall zu oxydieren. Dadurch erklärt sich, dass auch die gemessenen Potentiale von den theoretisch berechenbaren verschieden und ganz inkonstant sind. Um die Luftstörung möglichst auszuschließen, wurde dann als Kathode ein Eisenstab von 1,5 mm Durchmesser benutzt; aber auch bei dieser Arbeitsweise waren die aufgenommenen Potentiale inkonstant, und als die Kathodenmasse aus der herausgenommenen Schmelze isoliert wurde, zeigten sich hier einige gelbbraune Teilchen, die beim Auflösen in Wasser, wenn

auch in sehr kleinen Mengen, einen hellbraunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag bildeten. In der salzsauren Lösung, sowie auch in der ursprünglichen abfiltrierten wässrigen Lösung, liessen sich Ferri- und Ferroionen mit den üblichen Reaktionen nachweisen. Es hatte sich offenbar Eisen schon beim Einschmelzen während der dreiminütlichen Erstarrungsdauer gelöst und in der schmelzflüssigen Masse verbreitet; diese Verunreinigung wirkte depolarisierend, indem das kathodisch gebildete Kali das Eisensalz in der festen Schmelze zerlegte. Zur Verhinderung dieser Störung war es offenbar notwendig die Berührungszeit der eingetauchten Kathode mit dem geschmolzenen Salze möglichst zu beschränken, zu welchem Zwecke folgende Elektrode konstruiert wurde.

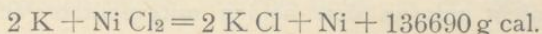


No. 4.

Das Ansatzrohr B wurde in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe gesetzt. Kräftiges Durchsaugen von Zimmerluft durch Rohr C gestattete eine rasche innere Kühlung der Elektrode herbeizuführen, infolge welcher sie sich beim Eintauchen in die Schmelze sofort mit festem Salz überzog, so dass die Möglichkeit des Angriffs durch vereinigte Wirkung von Luftsauerstoff und Chlorid beseitigt wurde. Bei den Versuchen mit der gekühlten Kathode zeigte sich nach Beendigung der Elektrolyse, als die Masse abgekühlt und zerschlagen war, dicht um die Kathode eine violette Masse. Diese Masse änderte sich beim Kochen mit entwässertem Alkohol nicht. Der Alkohol blieb neutral. Die gefärbte Substanz löste sich in Wasser unter einer merklichen Wasserstoffentwicklung zu einer alkalischen Lösung, dagegen trat mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung keine Veränderung ein. Beim Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr geht die Farbe der Masse durch blau in weiss über. Es kann kein Zweifel darin bestehen, dass diese Masse mit dem von Goldschmidt, Giesel, Wiedemann u. a. beschriebenen sogenannten Kalium-

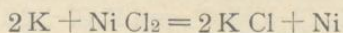
subchlorid identisch war. Bei der Benutzung der beschriebenen Eisenkathode wurden auch nach Stromumdrehung Polarisierungen gefunden, deren Grösse den Erwartungen, die man hegen durfte, entsprach.

Vorausgesetzt, dass festes Chlorkalium zur Zersetzung eine Kraft braucht, welche sich nach der Thomson'schen Regel aus der Wärmetönung berechnen lässt, so dürfen wir für Bildung von Kalium und Nickelchlorür bei der Elektrolyse vom festen Chlorkalium mit Nickelanode und unangreifbarer Kathode entsprechend der Reaktion



eine Gegenkraft von $\frac{136690}{46082} = 2,97$ Volt erwarten.

Dabei sind für die Bildungswärme von Chlorkalium¹⁾ und Nickelchlorür²⁾ die Zahlen 105610 und 74530 g cal. benutzt. Ich fand in der Tat bei 610° 10 Sekunden nach Stromunterbrechung die Gegenkraft von 2,966 Volt, bei 560° 20 Sekunden nach Stromunterbrechung 2,683 Volt (Siehe Tabelle No. 1). Diese Werte stellen aber in keiner Weise in der Kurve des Potentialfalls (siehe Tafel No. 3) einen Haltepunkt dar, wie es der Fall sein müsste, wenn sich bei diesem Punkte die umkehrbare Verwandlung

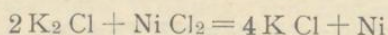


abspielt. Dieser Anfangswert sinkt rasch in einem Falle bei 610° während 5 Minuten bis 2,414 Volt, im zweiten Falle während 3 Minuten bis 2,53 Volt, um bei diesen Werten mit unerheblichen Schwankungen konstant zu bleiben. Gegen den aus der Wärmetönung berechneten Wert 2,966 Volt ist der Unterschied zu gross, als man ihn allein durch den geschmolzenen Zustand des Kalis erklären könnte, da dessen Schmelzwärme (0,6 g cal.) winzig ist. Die Deutung dieses Umstandes durch Annahme eines Subchlorides liegt nahe. Indessen ist diese Deutung unverkennbar im vorliegenden Falle gewagt.

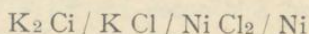
¹⁾ Thomsen, thermochemische Untersuchungen, S. 247.

²⁾ Desgleichen.

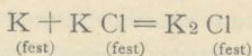
Die Anwendbarkeit der Thomson'schen Regel wird durch die Messung des Temperaturkoeffizienten nicht bestätigt. Wenn der beobachtete Unterschied des Dauerwertes bei 610⁰ und 560⁰ auch wahrscheinlich durch sekundäre Einflüsse bedingt sein dürfte, so hindert uns sein Auftreten doch immerhin die Thomson'sche Regel zu benutzen. Bemerkenswert erscheint die aus den Tabellen hervorgehende Tatsache, dass die Gegenkraft der Polarisation bei der höheren Temperatur von ca. 3 Volt relativ viel langsamer abfällt als bei der tieferen Temperatur. Diese nicht nur in den beiden mitgeteilten Versuchsreihen, sondern auch in zahlreichen analogen Versuchen beobachtete Erscheinung kann dahin gedeutet werden, dass ein Subchlorür auftritt, welches um so leichter dissoziiert, je höher die Temperatur ist. Diese Vorstellung kann man weiter verfolgen indem man annimmt, dass bei der Dissociation auftretendes Metall die metallische blauviolette Färbungen hervorbringt, die dem Kathodenprodukt eigen ist, aber diese Vorstellung ist hypothetisch und diese Beobachtungen erlauben lediglich die Aussage, dass wenn die Kraft von 2,53 Volt bei 560⁰ für die umkehrbare Reaktion



entsprechend der Kette



kennzeichnend sein sollte, dann verläuft gemäss der Thomson'schen Regel und der schon benutzten Bildungswärmen von Nickelchlorür und Chlorkalium die Bildung von Kaliumsubchlorid nach



unter einer positiven Wärmeentwicklung von 10010 g cal. Die chemischen Beobachtungen würden mit einer solchen kleinen Bildungswärme und Bildungsenergie gut in Einklang sein. Denn darnach würde das Subchlorid Wasser

in Alkalilösung, d. h. bei sehr ungünstigen Verhältnissen infolge der kleinen Wasserstoffionkonzentration unter Wasserstoffentwicklung noch fast ebenso leicht zersetzen wie Alkalimetall, nämlich mit der Kraft von zwei hintereinander geschalteten Daniellelementen

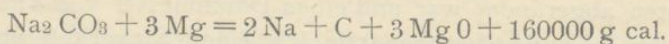
[2,53 — 0,57 (H_2 in Alkali) = 2 Volt].

Wenn das gefärbte Kathodenprodukt sich weder mit Alkohol noch mit gesättigter Chlorkaliumlösung entfärbt, so ist der Grund offenbar, dass diese Stoffe das Chlorkalium nicht lösen und keinen Zutritt zu den Subchloridteilchen finden, welche tiefer in der Masse sich befinden.

Versuche mit dem Gemische von Natriumchlorid + Natriumkarbonat.

Der Schmelzpunkt des angewandten Gemisches lag in verschiedenen Fällen zwischen 615 und 625°. Bei meiner Anordnung brachten 10 Volt bei 400° eine eben merkliche Ablenkung des Milliampermeterzeigers und bei 485° einen Strom von 6 Milliampere hervor. Mehr als 25—35 Milliampere wurden nicht zur Elektrolyse verwandt und die für diese Stromstärke erforderliche Temperatur überschritt nicht 565° C. Als Kathode diente bei allen Versuchen ein ausgeglühter Graphitstab, der unten abgerundet war und einen Durchmesser von 4 mm hatte. Als Anoden benutzte ich einen Nickelstab von 1 mm Durchmesser oder einen Kupferstab von 2 mm Durchmesser oder einen Eisenstab von 3 mm. Nach jedem Versuche musste das Rohr zerschlagen werden um die Schmelze herauszunehmen, die sich in anderer Weise nicht sicher unverändert absondern liess; denn Behandlung mit Wasser oder Herausschmelzen des Rohrinhalt konnte Zersetzungen hervorrufen. Das Rohr war oft angegriffen und zeigte dabei schöne blaue Färbungen auf der inneren Oberfläche der Glaswände. Aber in

denjenigen Fällen, in denen diese Glasfärbung bedeutend war, waren auch die gemessenen Potentiale sehr schwankend und wurden darum nicht in Betracht gezogen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Färbungen vom Natriumdampf stammen; wenn bei ungünstigem Erstarren im Innern der Masse Poren und Kanäle sich bilden, so ist der Zutritt des Metaldampfes zum Glas sehr begreiflich. Das herausgenommene Salzstück wurde in zwei Hälften zer schlagen. Die Masse um die Kathode hatte immer dasselbe Aussehen; sie war ganz dunkelgrau, manchmal von sehr wenigen gelbbraun gefärbten Teilchen durchsetzt. Brachte man ein Stück dieser Masse in ein Glasrohr und erhitzte es, so traten beim Schmelzen in der Masse verbreitete glühende Punkte auf, welche beim Erstarren die ursprüngliche schwarze Farbe wieder annahmen. Im Mikroskop betrachtet erwiesen sie sich als amorphe schwarze Teilchen von russartigem Aussehen. Auf einem Platinblech in die Bunsenflamme gebracht, verbrannten sie und hinterliessen einen farblosen Aschenrest. Es bildete sich also um die Kathode in allen Fällen bei der Elektrolyse hauptsächlich Kohlenstoff. Die Eigenschaft der Alkalikarbonate bei höheren Temperaturen durch Metalle bis zur Kohle reduziert zu werden ist schon bekannt. Winkler¹⁾ hat das Auftreten derselben bei der Einwirkung von Magnesium auf Soda nach der Reaktion



bewiesen und Frank²⁾ hat mit Aluminium die analoge Reaktion erhalten. Auch die Bildung von Kohle bei der Electrolyse von geschmolzenem Natriumkarbonat ist schon von Burckardt³⁾ beobachtet worden. Durch einen qualitativen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass eine ähnliche Reduktion auch mit Natrium vor sich

¹⁾ Ber. 23, S. 46.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1898, S. 236.

³⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 13, S. 213.

geht. Das Gemisch von Chlornatrium und Natriumkarbonat, innig mit metallischem Natrium durchsetzt, wurde in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt; die Masse wurde ganz schwarz und lieferte beim Auflösen in Wasser einen Rückstand amorphen Kohlestoffes. Ich stellte weitere Versuche an, um das Faraday'sche Gesetz hinsichtlich der Abscheidung der Kohle zu prüfen. Ich benutzte zu diesem Zwecke grosse Tiegel um einen geringen Widerstand zu haben, fand aber Schwierigkeiten darin, dass Kupfer- und Eisentiegel durch das schmelzende Salzgemisch, grosse Nickeltiegel durch die Flamme bei dem lang dauernden Einschmelzen angegriffen wurden. Bei Benutzung von Kupfertiegeln war danach Kupfer in der Schmelze, das sich kathodisch abschied. Bei Benutzung von Eisentiegeln zeigte sich nahe der Anode eine dunkle (graphitische) Masse, die der Anode entstammte. Der Nickeltiegel wurde spröde und rissig. Deshalb wurde der Nickeltiegel in einen Eisentiegel gebracht und das Einschmelzen und Erhitzen in einem Rösslerofen vorgenommen. In einem solchen Nickeltiegel (65/75 mm) wurden 500 g Natriumchlorid mit Natriumkarbonat während 40 Minuten eingeschmolzen und dann der Elektrolyse unterworfen. Im Stromkreis befand sich ein Silber-Coulombmeter. Als Kathode diente Graphit. Nach dem Versuche zeigte das Coulombmeters eine Ausfällung von 7,683 g Silber; dies entspricht

$$\frac{7,683 \cdot 3}{107,93} = 0,213 \text{ g Kohle.}$$

Die Schmelze wurde nach der Elektrolyse herausgenommen, in Salzsäure gelöst, abfiltriert, gewaschen, der Rückstand in einem Platintiegel bei 155° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, schwach geglüht, damit etwa vorhandene Graphitteilchen, die von der Kathode stammen mochten, nicht mitverbrannten und dann wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt den leicht verbrennlichen Kohlenstoff dar, der abgeschieden war.

Anfangsgewicht des getrockneten Platintiegels	10,3310 g
Gewicht des Platintiegels + Substanz . . .	10,3730 g
Gewicht des Tiegels + Substanz nach 2 stünd-	
lichem Glühen	10,3450 g
Dasselbe nach 4stündlichem Glühen	10,3448 g

Daraus folgt

Gesamtsubstanz	0,042 g
Leicht Verbrennbares	0,028 g
Ausbeute	0,028
	$= \frac{0,028}{0,213} \times 100 = 13,14\%$

Die geringe Ausbeute ist dem Umstand zuzuschreiben, dass der Zutritt des Luftsauerstoffs nicht ausgeschlossen war.

Bei der Nickelanode, welche ca. 1 cm tief in die Schmelze tauchte, war am oberen Ende ca. 4—5 mm eine grüne Substanz merkbar, während am unteren Ende eine gelbe Masse von Nickelchlorür vorhanden war. Beim Behandeln der isolierten Anodenmasse mit 100 ccm siedendem Wasser resultierte eine grüne Lösung nebst einem grünen Niederschlag, der sich sehr langsam in konzentrierter Salzsäure löste. Der Umstand, dass das grüne Nickeloxyd sich immer in der Nähe der Schmelzoberfläche befindet, spricht dafür, dass ihre Bildung sekundärer Natur ist und unter der Mitwirkung des Luftzutritts vor sich geht. Leitete ich während der Elektrolyse Stickstoff im Anodenraum durch, so wurde die Menge des grünen Nickeloxyds kleiner, ohne dass es vollständig verschwand. Auch beim Benutzen der Kupferanode war der aus der Schmelze herausragende Teil immer oxydiert, 2—3 mm in der Schmelze war noch auf der Anode die Oxydschicht merkbar. Der tiefere Teil war mit einer farblosen Substanz bedeckt. Die von der Anode abgeschabte Substanz wurde zunächst zur Aufnahme des eventuell vorhandenen Kupferchlorids mit siedendem Alkohol behandelt; der Rückstand teils mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat, teils mit Ammoniak aufgenommen. Die Alkohollösung blieb

auch beim Eindampfen farblos, beim Hinzufügen von Ammoniak tritt eine sehr schwache blaue Färbung auf. Die anfangs braune Thiosulfatlösung wurde bei längerem Stehen intensiv blau; die ammoniakalische Lösung färbte sich viel rascher blau. Es bildete sich also bei Benutzung der Kupferanode hauptsächlich Kupferchlorür neben Spuren von Kupferchlorid. Berücksichtigt man, dass schon bei 344° Kupferchlorid zu dissoziieren anfängt, so ist es begreiflich, dass bei den Temperaturen meiner Versuche (372 — 580°) sich meistens Kupferchlorür bildete. Schliesslich wurde bei Anwendung der Eisenanode eine ebenfalls farblose Anodenmasse erhalten, die in Wasser gelöst mit Ferricyankalium eine dunkelblaue Fällung von Turnbells-Blau gab; mit Rhodankalium tritt keine Reaktion ein, so dass Ferrichlorid nicht vorhanden war.

Das präparative Resultat der Elektrolyse eines festen Gemisches von Chlornatrium und Natriumkarbonat besteht also in kathodischer Bildung der Kohle und anodischer Bildung der entsprechenden Metallchlorüre. Es ist selbstverständlich, dass der kathodische Endzustand sekundärer Natur sein muss, da eine direkte Entladung der Kohlenstoffionen unmöglich ist. Eine deutliche Übersicht der Vorgänge bei der Elektrolyse liefern uns die aufgenommenen Potentiale, welche in den Versuchstabellen No. 2—25 ausführlich angegeben sind und hier in tabellarischer Zusammenstellung (siehe Seite 45) und graphischer Erläuterung angeführt sind.

Betrachten wir die Kurventafel No. 2. Diese Tafel stellt die Ergebnisse der Beobachtung dar, die unten in den späteren Versuchstabellen No. 2—25 angegeben sind. Die einzelnen Versuche, die bei derselben Anordnung ausgeführt sind, stimmen in den Ergebnissen nicht genau überein, die aufgetragenen Werte stellen jeweils den Gang eines Versuches dar, der für die betreffende Kombination besonders kennzeichnend und im Verlaufe störungsfrei war. Die Abweichungen der einzelnen Versuche nimmt man aus den Tabellen. Die Ordinaten

geben die Spannungen an, die zwischen der Graphitkathode und den einzelnen an den Enden der Kurven angegebenen Anoden beobachtet wurden, nachdem eine längere Elektrolyse vorangegangen war; auf die Abszisse ist die Zeit in Minuten aufgetragen, die vom Unterbrechen des Stromes verfloss. Die Temperaturen sind an den Enden der Kurven bezeichnet. Wenn gegen Nickel, Kupfer und Eisen gemessen wurde, so dienten sie als Anoden; Silber, Silberchlorid diente als Vergleichsanode. Man erkennt aus der Tafel deutlich, dass die Gegenkräfte beim Benutzen verschiedener Anoden einen gleichbleibenden von der Zeit unabhängigen Wert annehmen, der sich längstens 2 Minuten nach Stromunterbrechung hergestellt hat. Dieser einfache Sachverhalt zeigt sich beim Kupfer als Anode nicht. Bei 450° fallen die Kupferwerte dauernd, wenn auch sehr langsam. 70° höher zeigen sie den einigermaßen unregelmässigen Verlauf den man der Tafel entnimmt. Der Umstand, dass zwei Verbindungsstufen (CuCl u. CuCl_2) möglich sind, mag dabei mitspielen. Die Eisenkurve beruht nur auf dem Versuche No. 21. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Werte sei folgendes gesagt. Die 10 Versuche mit Nickel zeigen Dauerwerte der Polarisation, die innerhalb 120 Millivolt variieren, ohne dass zwischen 400° und 500° sich irgend ein deutlicher Einfluss der Temperatur zu erkennen gäbe. Die gegen Silber gemessenen Werte schwanken sogar innerhalb 176 Millivolt, aber die beiden niedersten (Versuch 19 und 20) erscheinen mir minder sicher als die anderen, weil bei denselben Versuchen, bei denen sie gewonnen wurden, zugleich gegen Kupfer abnorm niedrigere Werte gefunden wurden. Lässt man diese beiden Versuche weg, so liegen die Werte auch beim Silber innerhalb 120 Millivolt, ohne erkennbaren Temperaturgang zwischen 372° und 518° C. Einen deutlichen Temperaturgang finden wir nur beim Kupfer, wie sich aus dem Vergleich mit Silber/Silberchlorid ergibt. Hier wird die Kraft mit

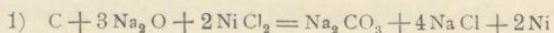
steigender Temperatur entschieden kleiner, was damit in Zusammenhang stehen dürfte, dass Kupfer in verschiedenen Formen bei verschiedenen Temperaturen vorliegen mag. Da die Werte nicht völlig scharf bestimmt sind, so ist es nicht ganz leicht, sichere Differenzen für die anodischen Paarwerte abzuleiten, indessen ist jedenfalls sicher, dass die Silberelektrode stets höhere Werte gibt als die Kupferanode und stets niedere als die Nickelanode, während die kleinsten Werte dem Eisen zugehören. Die thermochemische Berechnung liefert für eine kathodische Natriumentladung folgende Reihe von Gegenkräften:

- 1) $2\text{Na} + \text{NiCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Ni}$, $E_1 = 2,62$ Volt.
- 2) $2\text{Na} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + 2\text{Cu}$, $E_2 = 2,77$ Volt.
- 3) $2\text{Na} + \text{FeCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Fe}$, $E_3 = 2,46$ Volt.
- 4) $2\text{Na} + 2\text{AgCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{Ag}$, $E_4 = 2,96$ Volt.

Die Unterschiede dieser Werte müssen erhalten bleiben, wenn das Natrium sekundäre, in allen Fällen gleiche Veränderungen erleidet. In der Tat finden wir $E_4 - E_2 = +0,19$, während die Versuche 17, 18, 19 und 20 im Mittel dafür $+0,164$ Volt ergeben. Ferner folgt $E_4 - E_3 = +0,50$ Volt, während Versuch 21 dafür $+0,32$ Volt gibt.

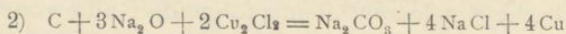
Fassen wir ins Auge, dass an der Kathode Kohle bei der Elektrolyse entsteht, so müssen wir als wahrscheinlich betrachten, dass die Kraft in der Kette bestimmt ist durch die drei Stoffe Kohle, Natriumoxyd und Natriumkarbonat, von denen das letztere durch kathodische Reduktion in die beiden ersteren übergeht und durch anodische Oxydation aus ihnen entsteht. Machen wir diese Annahme und berechnen nunmehr auf Grund der Thomson'schen Regel die zu erwartenden Gegenkräfte, so erhalten wir eine Reihe von Werten, die mit der Beobachtung überraschend gut stimmen, wenn wir als Dauerpotentiale für die einzelnen Anoden diejenigen Werte wählen, die sich durch öfteres ungestörtes Auf-

treten als charakteristische ergeben. So kann man mit Recht als Dauerkraft für Silber/Silberchlorid den in mehreren Versuchen auftretenden Wert von 2,61 Volt anerkennen; in ähnlicher Weise ist für Kupfer/Kupferchlorür der Wert 2,418 charakteristisch. Bei Ausführung dieser Berechnung ergibt sich folgendes:



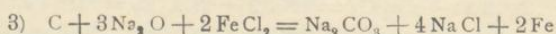
E_1 ber. = 2,28 Volt

E_1 gef. = 3,16 Volt



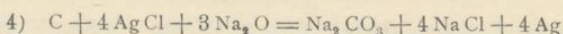
E_2 ber. = 2,442 Volt

E_2 gef. = 2,418 Volt



E_4 ber. = 2,13 Volt

E_4 gef. = 2,19 Volt



E_5 ber. = 2,638 Volt

E_5 gef. = 2,61 Volt

Das Verhalten des Nickels, welches vom Verhalten dieses Metalles in Baryumchlorid -- Baryumcarbonat ¹⁾ verschieden ist, ist sehr überraschend; um es zu deuten, muss man eine Verbindungsform desselben an der Anode annehmen, deren Bildungswärme wenig von Null verschieden ist. Nickeloxyd und Nickelchlorür sind ausgeschlossen, die Bildungswärme der höheren Oxydationsstufe ist unbekannt.

¹⁾ Bei den ausgeführten thermochemischen Berechnungen wurden für die Bildungswärmen der in Betracht kommenden Verbindungen folgende Zahlen benutzt:

Na Cl	97690 g cal.	Thomsen, Thermochem. Unters. S. 198.
Na ₂ O	100300 g "	Becketoff, Landolt Tab. S. 433.
Na ₂ CO ₃	270800 g "	Thomsen, " " S. 434.
Cu ₂ Cl ₂	65750 g "	" Thermochem. Unters. S. 207.
Cu Cl ₂	51630 g "	" " " S. 206.
Fe Cl ₂	82050 g "	" " " S. 202.
Ag Cl	29380 g "	" " " S. 219.

Tabellarische Zusammenstellung.

Tab. No.	Temperatur Grad Cels.	Dauerwert gegen Ni	Dauerwert gegen Cu	Dauerwert gegen Ag/AgCl
2	400	3,10	—	2,513
3	432	3,198	—	—
4	443	3,094	—	—
5	454	3,198	—	—
6	415	3,077	—	—
7	454	3,17	—	—
8	464	3,079	—	—
9	454	3,164	—	—
10	486	3,12	—	—
11	497	3,115	—	—
12	372	—	2,562	—
13	449	—	2,536	2,570
14	464	—	2,50	2,553
15	497	—	2,396	2,506
16	508	—	2,419	—
17	508	—	2,419	2,548
18	508	—	2,418	2,542
19	524	—	2,23	2,44
20	518	—	2,281	2,47
		Dauerwert gegen Fe		
21	472	2,19	—	2,51
22	518	—	—	2,613
23	395	—	—	2,622
24	383	—	—	2,626
25	518	—	—	2,535

Zur Kontrolle der bei den ausgeführten Berechnungen gemachten Voraussetzungen über die Gültigkeit der Thomson'schen Regel wurden spezielle Versuche angestellt, bei denen die Änderung der Polarisation mit der Temperatur verfolgt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das gleiche eutektische Gemisch von Soda und Chlornatrium, welches in einem Nickeltiegel eingeschmolzen war, gegen einen Silberstab von 1,5 mm Durchmesser polarisiert. Es bildete sich dabei an der Anode Silberchlorid

und der Verlauf der Kräfte mit der Zeit (Tabellen No. 26 u. 27) ist derselbe, wie bei den früher benutzten Silber/Silberchlorid-Vergleichselektroden. Die Ergebnisse dieser Messungen veranschaulicht Tafel No. 3; in diesen Kurven sind als Ordinaten die Gegenkräfte, als Abszissen die Temperaturen aufgetragen.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Veränderungen der Kraft bei A mit der Temperatur, die man aus der graphischen Darstellung entnimmt, nicht einem Temperaturgang, sondern sekundären Strömungen zur Last fällt, denn sie sind nicht reproduzierbar und werden insbesondere beim Wiedererwärmen der abgekühlten Zelle (A¹) nicht rückwärts durchlaufen. Bei der Anstellung der Versuche wurde berücksichtigt, dass die Polarisationszelle sich selber nach Erreichen des Dauerwertes bei konstanter Temperatur überlassen eine freiwillige Depolarisation erleidet. Es wurde deshalb so verfahren, dass die polarisierte Zelle, nachdem bereits ein Dauerwert erreicht war, bei konstanter Temperatur noch einige Zeit — bei B volle 3 Stunden — sich selber überlassen wurde. Die freiwillige Depolarisation besass in der letzten Stunde den Wert von 0,03 Volt; danach wurde abgekühlt und die Kraft bei fallender Temperatur verfolgt. Während 50 Minuten, welche diese Messung in Anspruch nahm, änderte sich die Kraft bei einem Temperaturfall von 271^o um 0,023 Volt im Versuch B. Aber der wirkliche Wert muss noch viel kleiner sein, denn in der Änderung von 0,023 Volt ist auch der Einfluss der freiwilligen Depolarisation während 50 Minuten eingeschlossen, der nach den Ergebnissen der vorangehenden Beobachtung nicht viel von 0,023 Volt abweichen kann.

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlornatrium + Natriumkarbonat.

Das Ergebnis der Polarisationsmessungen mit festem Natriumchlorid + Natriumkarbonat als Elektrolyten lässt sich also dahin zusammenfassen, dass Eisen, Kupfer und Silber als Anoden gegen Graphit als Kathode Dauerwerte der Polarisation liefern, welche der Vorstellung entsprechen, dass Kohle, Natriumoxyd und Natriumkarbonat den Zustand an der Kathode durch ihre gegenseitige Verwandelbarkeit kennzeichnen, und dass die Thomson'sche Regel zur Berechnung der Gegenkräfte Anwendung finden darf. Für den besonderen Fall des Benutzens von Silber/Silberchlorid als Anode wurde nachgewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch Null ist. Dieser Nachweis erscheint überraschend, weil bei den Versuchen das Gebiet durchschritten wird, in welchem das Silberchlorid schmilzt. Man sollte erwarten, dass der Wert des Temperaturkoeffizienten sich beim Schmelzpunkt sprungweise ändert, wenn auch die Änderung der Kraft der Kette beim Durchschreiten des Schmelzpunktes naturgemäss stetig bleiben muss. Der Umstand, dass sich keine Änderung des Temperaturkoeffizienten ergibt, besagt theoretisch, dass der Dampfdruck des Silberchlorides im geschmolzenen Zustande nicht wesentlich kleiner ist, als der des festen Silberchlorides, wenn man dessen Dampfdruckkurve über den Schmelzpunkt hinaus extrapoliert. Da nun der Gang der Dampfdruckkurve praktisch ausschliesslich von der Verdampfungswärme regiert wird, so besagt dies weiter, dass die Verdampfungswärmen vom festen und flüssigen Silberchlorid einen kleinen Unterschied haben müssen. Nun unterscheiden sich die Verdampfungswärmen dieser beiden Stoffe nach dem ersten Hauptsatz um die Schmelzwärme des festen Silberchlorids, und so wird das Resultat nur verständlich, wenn die Schmelzwärme des Silberchlorids sehr klein ist. Messungen über ihren Wert

liegen nicht vor. Lorenz¹⁾ hat diesen Betrag aus der elektromotorischen Kraft der Kette Silber/Silberchlorid geschmolzen Chlor zu 4400 g berechnet.

Der Zusammenhang zwischen den elektromotorischen Kräften desselben Systems im geschmolzenen und festen Zustande lässt sich in folgender Weise rechnerisch verfolgen. Gehen wir von der Grundformel aus in ihrer Anwendung auf das geschmolzene und das feste System bei derselben Temperatur, so haben wir:

$$E = Q_1 + T \frac{dE}{dT} \quad (1) \text{ im geschmolzenen Zustande}$$

$$E + \Delta E_1 = Q_1' + T \frac{dE_1}{dT} \quad (2) \text{ im festen Zustande}$$

Die Differenz der Wärmetönungen derselben Reaktion bei verschiedenen Aggregatzuständen ist allgemein durch die Differenz der Schmelzwärmen verschwindender und entstehender Stoffe gegeben; in unserem Falle, in welchem nur ein Bestandteil — Silberchlorid — bei der elektromotorischen Betätigung des Systems in geschmolzenem Zustande verschwindet, ist

$$Q_1' - Q_1 = S$$

wo S die molekulare Schmelzwärme des Silberchlorids bedeutet.

Durch Subtraktion (1) von (2) ergibt sich dann

$$\Delta E = S + T \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad (3)$$

Für denselben Arbeitsüberschuss dE erhält man andererseits mittelst eines isothermen Destillationsprozesses den Ausdruck:

$$\Delta E = RT \ln \frac{p}{p_1} \quad (4)$$

wo p und p₁ die Dampfspannungen der festen und ge-

¹⁾ Elektr. geschm. Salze, III. Teil, S. 211.

schmolzenen Silberchlorids bei der Temperatur T bezeichnen. Aus (3) und (4) ergibt sich dann

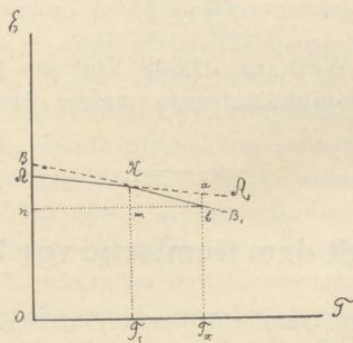
$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{S}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad (5)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung auf den Schnittpunkt der Dampfdruckkurven des festen und geschmolzenen Zustandes — bei der Schmelztemperatur T_s — wo $p = p_1$ und $\ln \frac{p}{p_1} = 0$ ergibt sich

$$0 = \frac{S}{RT_s} + \frac{1}{R} \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad \text{und}$$

$$\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} = -\frac{S}{T_s}$$

Derselbe Zusammenhang wird auch auf folgendem graphischen Wege klar gemacht.



Im Koordinatensystem EOT, in welchem die Ordinaten die Werte der freien Energie und die Abszissen die ihnen entsprechenden Temperaturen angeben, sei AA_1 die Änderung der freien Energie mit der Temperatur beim festen System. Dann ist die entsprechende Gerade

$$\left(\text{vorausgesetzt } \frac{d^2E}{dT^2} = 0 \right)$$

für das geschmolzene System durch folgende zwei Punkte bestimmt: 1. Beim absoluten Nullpunkt, wo Arbeit und Wärme übereinstimmen, ist der Wert der freien Energie

um den absoluten Wert der Schmelzwärme des Silberchlorids S grösser, so dass $AB = -S$; 2. die Gerade des flüssigen Systems schneidet diejenige des geschmolzenen im Schmelzpunkt K . Betrachten wir die Differenz der freien Energien ab bei irgendwelcher Temperatur T_x , so ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Dreiecke KAB und Kab folgendes:

$$\frac{ab}{AB} = \frac{Kb}{KB} = \frac{mb}{nm} = \frac{T_s T_x}{OT_s} = \frac{T_x - T_s}{T_s}; \quad ab = \Delta E; \quad AB = -S;$$

$$-\frac{\Delta E}{S} = \frac{T_x - T_s}{T_s}; \quad \Delta E = -S \left(\frac{T_x}{T_s} - 1 \right) = -\frac{S T_x}{T_s} + S;$$

$$\Delta E = S + T_s \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) = -\frac{S T_x}{T_s} + S; \quad \frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} = -\frac{S}{T_s}$$

Unter Benutzung des Lorenz'schen Wertes für die Schmelzwärme des Silberchlorids ergibt sich für

$$\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT}$$

ein so kleiner Wert (ca. 0,0002 Volt pro Grad), dass er unter der Genauigkeitsgrenze meiner Messungen liegt.

Versuche mit dem Gemische von $KCl + NaCl$.

Es wurden Gemische benutzt, deren Schmelzpunkt stets zwischen 635° und 545° lag. Bei meiner Anordnung brachten 10 Volt bei 465° einen Strom von 1 bis 2 M.A. hervor; mehr als 18—20 M.A. wurden zur Elektrolyse nicht verwandt, meistens 12—15 M.A. und die zu dieser Stromstärke erforderliche Temperatur liegt bei 550° . Die Versuche mit diesem Salzgemische wurden teils im Nickeltiegel, teils im U-Rohr ausgeführt, ohne dass sich dabei in den Resultaten merkbare Unterschiede zeigen. Der Bruchteil der gestörten Versuche war grösser als bei Benutzung von $NaCl + Na_2CO_3$; es mag dabei der Umstand mitspielen,

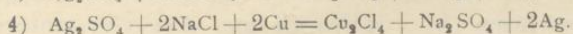
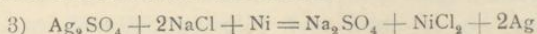
dass die Kathodenprodukte, welche sich hier bilden, weniger beständig sind, als Kohle, die bei den Karbonatschmelzen kathodisch entsteht. Nur diejenigen Versuche wurden benutzt, bei denen der Gang der Gegenkraft nach Stromunterbrechung regelmässig war und zu konstantem Dauerwert führte und bei denen weder sichtbare sekundäre Erscheinungen (Glasangriff) auf der Kathodenseite, welche einen Verlust an Kathodenprodukten durch Folgereaktionen verraten, noch Konvektionsstörungen durch Durchwachsen der Kathodenprodukte zur Anode wahrgenommen wurden. Ein solches Durchwachsen entdeckt man beim Zerschlagen der Masse, wobei es sich dadurch verrät, dass gefärbte Salzfäden von der Kathode zur Anode reichen. Als Kathode diente in allen Fällen ein ausgeglühter Graphitstab, der unten abgerundet war und einen Durchmesser von 4 mm hatte; als Anoden Nickel- und Kupferstäbe von den früher bei $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ angeführten Dimensionen und einen Silberstab von 1,5 mm Durchmesser; als Vergleichselektroden Silber/Silberchlorid und Silber/Silbersulfat. Nach jedem Versuche wurde die Schmelze in die Anoden- und Kathodenhälfte zerschlagen. Die Anodensubstanz, welche in ähnlicher Weise, wie beim Gemische von $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ untersucht wurde, bestand an der Nickelanode aus gelbem Nickelchlorür, an der Kupferanode aus Kupferchlorür mit Spuren von Kupferchlorid und an der Silberanode aus farblosem Silberchlorid. Die Kathode war immer von einer Schicht gelbbraun gefärbter Substanz umgeben, die ich als Natriumsubchlorid anspreche. In einzelnen Fällen wurden auch einige dunkelblaue Teilchen vereinzelt und zwar niemals dicht an der Kathode beobachtet. Diese blauen Teilchen spreche ich für kolloidales Natrium oder Kalium an. Die braunen Teile verhielten sich Alkohol gegenüber in ähnlicher Weise wie das oben früher beschriebene blaue Produkt der Chlorkalium-Elektrolyse. Beim Auflösen der mit Alkohol gewaschenen Masse in Wasser entsteht eine alkalische Reaktion. Beim

Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Rohr wird das braune Salz hellgelb und danach beim Erkalten grau. Erhitzt man ohne abzukühlen weiter, so geht die Farbe in der Nähe des Schmelzpunktes des Salzgemisches durch Rot um beim Schmelzen völliger Farblosigkeit zu weichen. Beim Erstarren bleibt das Geschmolzene farblos (weiss). Im allgemeinen war das Verhalten dieser Stoffe dasselbe, wie das für mit Natriumdampf künstlich gefärbte Natriumchlorid von Giesel, Schmidt, Wöhler beschrieben worden ist, mit Ausnahme, dass in der Farbenskala, welche das Kathodenprodukt passierte, die blaue Stufe nicht beobachtet wurde. Einen Aufschluss über die Natur dieser gefärbten Substanz liefern uns die bei der Polarisation aufgenommenen Gegenkräfte, welche in den Versuchstabellen No. 28—37 ausführlich dargestellt sind. An dieser Stelle seien nun eine tabellarische Zusammenstellung (Seite 53) und graphische Verdeutlichung erläutert.

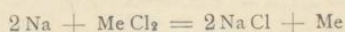
Betrachten wir zunächst die Kurventafel No. 4, wo die Kurven in derselben Weise, wie das früher bei $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ angegeben wurde, aufgetragen sind. Auch hier zeigt sich der einfache Zusammenhang, den wir bei der Elektrolyte der Karbonatschmelze gefunden haben, indem die Gegenkräfte, je nach der benutzten Anode, verschiedene, aber gleich bleibende Werte annehmen, die sich ca. 3—4 Minuten nach Stromunterbrechung hergestellt haben. Beim Kupfer ist auch hier dieser einfache Sachverhalt etwas getrübt, indem eine langsamere Herstellung des Gleichgewichtszustandes und ein deutlicher Einfluss der Temperatur sich zeigt. Die früher gegebene Erklärung dieses Umstandes durch die Möglichkeit von zwei anodischen Verbindungsstufen wird dadurch gestützt. Die Genauigkeit mit der sich die Dauerwerte reproduzieren lassen (siehe Zusammenstellung) ist relativ gut; nur die Werte mit Ag/AgCl zeigen sich innerhalb 0,09 Volt verschieden, wenn man Resultate mit einer Ag/AgCl Vergleichselektrode und einem anodisch polarisierten Silberstab vergleicht.

Tab. No.	Temp. ° C.	Dauerwert gegen Ni	Dauerwert gegen Cu	Dauerwert gegen Ag/Ag Cl	Dauerwert gegen Ag/Ag ₂ SO ₄
30	535	2,169	—	—	—
31	570	2,175	—	—	2,934
32	526	2,18	—	—	—
33	450	—	2,298	—	—
34	540	—	2,151	—	—
35	520	—	2,174	—	—
36	460	—	—	2,47	—
37	410	—	—	2,5	—
38	525	—	—	2,41	—
39	518	—	—	2,42	—
Mittelwert =		2,175	2,163 (2,208)	2,45	2,934
Ber. Gegenkraft nach Thomson-Regel (s. S. 56)		2,62	2,77	2,96	3,49 ¹⁾
Differenz		-0,45	-0,61	-0,51	-0,54 (Volt)

Die Werte der dritten und vierten Reihe sind nach folgenden Reaktionen berechnet:



Die Abweichung der gefundenen Werte von denen, die aus den Wärmetönungen der Reaktionen



sich berechnen, beträgt, wie die Tabelle lehrt, durchgängig 0,5 Volt. Dabei ist auf die Cu-Werte, deren starkem Temperaturgang wegen, kein grösseres Gewicht zu legen. Man könnte annehmen, dass das Herunterdrücken der Dauerwerte um ca. 0,5 Volt unter das Natriumpotential seinen Grund in der kleinen Konzentration des metallischen Natriums hat. Überlegen wir

¹⁾ Diese Differenz zwischen Silberchlorid und Sulfatwerten sollte eigentlich gleich Null sein. Der Wert 0,53 ergibt sich aus der Wärmetönung der Reaktion $\text{NaCl} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgCl}$, welche durch Anwesenheit von NaCl verursacht, in diesem Falle sich abspielt, während sie im anderen fehlt.

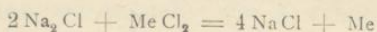
aber, dass bei der mittleren Versuchstemperatur von rund 873°C in absoluter Zählung jeder Zehnerpotenz des Verhältnisses der Lösungsdrucke resp. Konzentrationen der einwertigen Stoffe eine elektromotorische Kraft von

$$\frac{R}{F} \cdot 873 = 0,0001983 \cdot 873 \text{ Volt} = 0,1632 \text{ Volt},$$

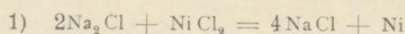
so ist auch diese Annahme fast ausgeschlossen, da für die gefundene Abweichung von rund 0,5 Volt notwendig ist, dass die Konzentrationen des Natriums an der Kathode zur Konzentration der gesättigten Lösung desselben im Verhältnis von

$$1 : 10^{\frac{0,5}{0,16}} = 1 : 1000$$

steht. Eine so kleine Konzentration würde aber kaum eine dauernde Polarisation aufrecht erhalten, da sie durch Luftspuren rasch vermindert werden wird. Es ergibt sich dadurch die Wahrscheinlichkeit, diese Dauerwerte den Reaktionen

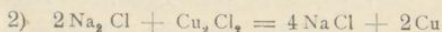


beizulegen. Wenden wir wieder die Thomson'sche Regel an, so ergeben sich folgende Werte für die Bildungswärme (x) von Na_2Cl aus den vier untersuchten Ketten:



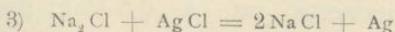
$$E_1 = 2,175 = 6,86 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 107947 \text{ g cal.}$$



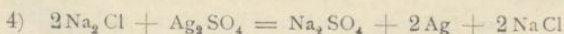
$$E_2 = 2,163 = (2,208) = 7,01 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 111680 \text{ g cal. (110597 g cal.)}$$



$$E_3 = 2,45 = 7,2 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 109445$$



$$E_4 = 2,934 = 7,73 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 110565 \text{ g cal.}$$

Bei der letzten Berechnung sind für die Bildungswärme von Ag_2SO_4 und Na_2SO_4 die Zahlen:

167300 (Thomsen, Landolt's Tab. S. 442)

328100 (Berthelot, Landolt's Tab. S. 434)

benutzt.

Es ergeben sich also aus vier von einander unabhängigen Versuchsreihen für die Bildungswärme von Na_2Cl gut übereinstimmende Zahlen, die einen Mittelwert von 109900 g cal. liefern. In den ausgeführten Rechnungen wurde für das Subchlorid willkürlich die Formel Na_2Cl gesetzt. Genauer ausgedrückt bezieht sich diese Bildungswärme auf jene Masse von Subchlorid, die aus der Einsetzung von 1 Atom-Gewicht-Natrium auf Chlor-natrium entsteht, gleichviel, wieviel Mole ClNa damit reagieren. Sie kennzeichnet also die Zusammensetzung $\text{Na}_{n+1}\text{Cl}_n$. Setzen wir für das Subchlorid die allgemeine Formel Na_nCl_n , so wird sich zwar der absolute Wert seiner Wärmetönung ändern, aber die Übereinstimmung der Werte für die Wärmetönung aus den vier Versuchsreihen bleibt bestehen. Das lässt sich in folgender Weise zeigen: (x = Wärmetönung)

- 1) $\text{Na}_n\text{Cl} + (n-1)\text{AgCl} = n\text{NaCl} + (n-1)\text{Ag} (E_1)$
 $x_1 = n \cdot 97690 - (n-1) 29400 - E_1 \cdot 23041 \cdot (n-1)$
- 2) $2\text{Na}_n\text{Cl} + (n-1)\text{NiCl}_2 = 2n\text{NaCl} + (n-1)\text{Ni} (E_2)$
 $x_2 = n \cdot 97690 - (n-1) 37250 - E_2 \cdot (n-1) \text{Ni} (E_2)$
- 3) $x_1 - x_2 = (n-1) \cdot (37250 - 29400 + 23041 E_2 - 23041 E_1)$

Ist $x_1 = x_2$ bei $n = 2$, so bedeutet das, dass der Klammerausdruck gleich Null ist; da aber der letztere von n unabhängig ist, so wird $x_1 - x_2$ bei jedem anderen n auch gleich Null sein. Obwohl diese Übereinstimmung der Werte x einen zweifellosen Beweis dafür liefert, dass wir immer bei der Bildung der gefärbten Substanz einen regelmässigen Kathodenprozess, der unter einem definierten Verlust an freier Energie verläuft, vor uns haben, so besagen sie nichts näheres

über die Zusammensetzung dieser Substanz. Aus den Versuchen von Wöhler und Kasarnowski¹⁾, die immer einen viel kleineren Überschuss an Alkalimetall in den gefärbten Substanzen, als der Formel Me_2Cl entsprechend, fanden, folgt mit Wahrscheinlichkeit, dass n nicht grösser als 2 ist. Unter solcher Annahme ergibt sich für die Reaktion $\text{Na} + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{Cl}$ eine positive Wärmetönung von rund 12200 g cal. In ähnlicher Weise wie das in dem Abschnitt über die Kaliumchloridelektrolyse gezeigt wurde, finden wir auch hier an der Hand der gefundenen Zahl für x , dass Na_2Cl in einer Wasserstoffione n sogar in kleinen Konzentrationen enthaltenden Lösung nicht existenzfähig sein kann.

Auch bei diesem Salzgemische sind in ähnlicher Weise wie bei $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ Untersuchungen über die Änderung der Gegenkraft mit der Temperatur ausgeführt worden, wobei sich bei Benutzung einer Silberanode kein merkbarer Temperaturkoeffizient ergab. Die Darstellung der Messungen mit der Silberanode in der Tafel No. 6 (siehe Tabelle No. 39) macht dies ohne weiteres deutlich. Dagegen lässt sich bei Benutzung der Nickelanode ein merkbarer Temperatureinfluss wahrnehmen (siehe Tabelle 38—39). Die Kurve AAB (Tafel No. 6) ist bei sinkenden Temperaturen aufgenommen und zeigt ein Ansteigen der Gegenkraft bei den niederen Temperaturen zwischen 360 und 223^o; bei den höheren Temperaturen sind diese Änderungen viel kleiner und in einem Falle (CD) sogar von vernachlässigungsfähiger Grösse (zwischen 480 und 370^o 0,0008 Volt), was umso wichtiger ist, als die Messungen hauptsächlich bei den höheren Temperaturen ausgeführt wurden. Die Änderungen beim Nickel sind also wohl nicht der Kathode sondern der Anode zuzuschreiben. Ich betrachte die Ergebnisse beim Silber als eine zureichende Stütze für die Anwendung der Thomson'schen Regel in diesem Falle und damit für die Existenz eines Subchlorides.

¹⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 47, S. 353, 1905.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir bei der Diskussion die Möglichkeit einer kathodischen Kaliumentladung darum nicht in Betracht gezogen haben, weil das Kalium im Gegensatz zu Natrium ein höheres Entladungspotential besitzt. Damit ist noch die Bildung eines Kaliumsubchlorids nicht ausgeschlossen, denn bekanntlich lässt sich auch Natriumchlorid mit Kaliumdämpfen färben. Da aber Kaliumsubchlorid ein höheres Potential als Natriumsubchlorid haben dürfte, so wird das Kaliumsubchlorid, wenn es auftritt, nicht bestehen bleiben können; es mag bei den Anfangswerten eine Rolle spielen aber nicht bei den Dauerwerten. Diese Konsequenz befindet sich in bestem Einklang mit den präparativen Resultaten der Elektrolyse.

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlorkalium + Chlornatrium.

Das Ergebnis der Polarisationsmessungen bei festem Chlorkalium + Chlornatrium lässt sich dahin zusammenfassen, dass

1. die Ketten:

kathodisch polarisierte Elektrode-Kohle \leftarrow — Nickelchlorür-Nickel, Kupferchlorür-Kupfer, Silberchlorid-Silber, Kräfte aufweisen, die von einander fast genau um die Werte abweichen, welche gleich den Wärmetönungsunterschieden sind. Alle Werte liegen übereinstimmend ca. 0.5 Volt tiefer als die Werte

Natrium-Natriumchlorid \leftarrow — etc.

Diese Angaben beziehen sich auf den Dauerzustand, die Anfangswerte sind höher. Die Dauerwerte liefern die Vorstellung, dass sich kathodisch Natriumsubchlorid mit einer berechenbaren Bildungswärme aus den Elementen von ca. 110 000 g cal. bildet, welches in Ge-

meinschaft mit Natriumchlorid für den Zustand an der Kathode massgebend ist,

2. dass die Thomson'sche Regel zur Berechnung der Gegenkräfte Anwendung finden darf. Für den besonderen Fall der Silber-Silberchloridanode wurde bewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist; bei Nickel dagegen scheint in gewissen Temperaturgebieten ein Temperaturkoeffizient aufzutreten.

Beim Verwenden einer Vergleichsanode aus Silber-Silbersulfat hat sich das überraschende Resultat herausgestellt, dass die Gegenkraft in diesem Falle um ca. $\frac{1}{2}$ Volt höher ist als bei Silber-Silberchlorid. Es folgt unmittelbar daraus, dass die Kette:

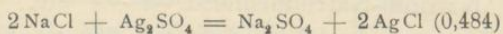
Silber / Silberchlorid / Natriumchlorid / Silbersulfat / Silber
ebenfalls eine Kraft von ca. $\frac{1}{2}$ Volt haben muss. Da andererseits theoretisch die Kette

Silber / Silberchlorid / Silbersulfat / Silber,
in welcher die Stromarbeit bloss im räumlichen Verschieben der Salze von einer Elektrode zur zweiten besteht, die Kraft Null haben muss, was neuerdings von Lorenz und Katajama¹⁾ für

Silber / Silberchlorid / Silberjodid / Silber
bestätigt wurde, so folgt daraus, dass in der Kette

Silber / Silberchlorid / Natriumchlorid / Silbersulfat / Silber
elektromotorische Kräfte chemischen Ursprungs an der Berührungsstelle von Chlornatrium und den Silbersalzen sitzen müssen.

Da aber die Kraft von $\frac{1}{2}$ Volt fast genau der Wärmetönung der Reaktion



gleich ist, so ergibt sich daraus eine sehr wichtige Vorstellung, dass an der Berührungsstelle von zwei festen Salzen mit verschiedenen Anionen und Kationen Kontakt-

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 61 u. 62, Heft 6 u. 1.

potentiale entstehen, die der Wärmetönung ihres Umsatzes gleich sind.

Ich wurde dadurch veranlasst, die elektromotorische Kraft der Kette



zu messen. Die Versuchsanordnung war folgende: In das im Porzellantiegel geschmolzene Gemisch von Chlorkalium + Clornatrium wurde das Silber/Silberchlorid, Silber/Silbersulfat in engen, an einem Ende gebogenen Röhren¹⁾ oder in Lochröhren²⁾ eingetragen.

Die dargestellten Elemente wurden in einem Sandbad erwärmt. Das Sandbad bestand aus einem mit Asbest umhüllten und mit Sand gefüllten Eisentrichter, in dem ein ebenfalls mit Sand gefüllter Eisentiegel sich befand; in letzteren wurde die Kette eingebracht. Die elektromotorischen Kräfte wurden mittels Kompensation (mit Kapillarelektrometer hoher Form) bestimmt.

Aus dem hohen Schmelzpunkt des Salzgemisches erhebt sich insofern eine Schwierigkeit, als schon beim Eintragen des Silberchlorids es zum Schmelzen kommt, wodurch oft Störungen (Diffusion etc.) hervorgerufen werden. Das wesentliche Resultat dieser orientierenden Versuche war, dass in dem öfters durchmessenen Temperaturintervalle von 400—480° bei ungestörten Versuchen Werte beobachtet wurden, die dem nach der Thomson'schen Regel erwarteten Betrage (0,524) sehr nahe kamen. Ich nehme an, dass die kleinen Schwankungen bei sorgfältigem Studium verschwinden werden.

Einige dieser Messungen sind nebenan angeführt.

No. 1.

Zeit	Temperatur in Graden (Celsius)	EMK in Volt
3 Uhr 10 Min.	410	0,482
3 „ 15 „	410	0,484
3 „ 23 „	431	0,484

¹⁾ Lorenz, Elektr. geschm. Salze, III, T. S. 109.

²⁾ Desgl. III, T. S. 115.

Zeit	Temperatur in Graden (Celsius)	EMK in Volt
3 Uhr 30 Min.	443	0,497
3 " 39 "	454	0,505
3 " 45 "	465	0,505
3 " 57 "	460	0,497
4 " — "	459	0,501

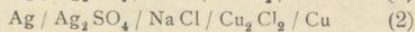
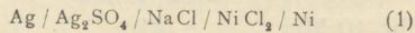
No. 2.

4 Uhr 07 Min.	400	0,526
4 " 11 "	400	0,526
4 " 18 "	403	0,526
4 " 37 "	428	0,526
4 " 44 "	430	0,526
5 " 14 "	464	0,539
5 " 41 "	497	0,539

abgekühlt

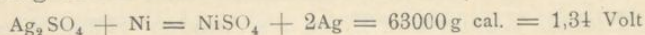
6 Uhr 14 Min.	400	0,530
6 " 16 "	400	0,530
6 " 25 "	411	0,532
6 " 44 "	448	0,519
6 " 51 "	467	0,523
7 " — "	478	0,544
7 " 04 "	487	0,544
7 " 12 "	487	0,539
7 " 15 "	467	0,532
7 " 20 "	421	0,539

Die Differenzen zwischen den Silber-Silbersulfat-potentialen und den Nickel- und Kupferwerten zeigen ebenfalls, dass in den Ketten

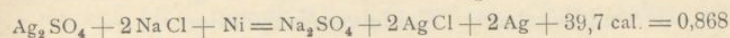


dem Natriumchlorid nicht bloss die Rolle eines Stromleiters zukommt, sondern dass es sich an der elektromotorisch wirksamen Reaktion beteiligt. Andernfalls

sollte die Kette (1) einen Wert, welcher der Wärmetönung der Reaktion



besitzen, während die tatsächlich aus den gemessenen Werten sich ergebende Differenz 0,769 ist, ein Wert, welcher sehr nahe der Wärmetönung der Reaktion



liegt. In ähnlicher Weise berechnet sich die Kraft der zweiten Kette zu einem Werte, welcher der Wärmetönung der Reaktion



entspricht¹⁾.

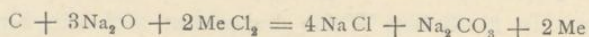
Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung sind in kurzer Zusammenstellung die folgenden:

1. Es wurden Chlorkalium und die eutektischen Gemische von Chlornatrium + Natriumkarbonat, Chlornatrium + Chlorkalium im festen Zustande ca. 100^o unter dem Schmelzpunkt elektrolysiert.
2. Bei Chlorkalium entsteht kathodisch beim Benutzen einer gekühlten Eisenkathode eine violette Masse, die mit auf anderen Wegen dargestelltem sogenannten Kaliumsubchlorid identisch ist, dessen Natur ich als zweifelhaft ansehe. Bei der Natrium + Kaliumchlorid-Schmelze bildet sich eine gelbbraune Natriumverbindung, in der ich ein Subchlorid erkenne. Dagegen, in der Karbonatschmelze entsteht kathodisch Kohle, indem das Karbonat reduziert wird.
3. Die kathodischen Veränderungen sind aufzufassen als Umsetzungen des vom Strom zuerst kathodisch gebildeten Alkalimetall einerseits mit Alkalichlorid, andererseits mit Natriumkarbonat. Die Abscheidung von Kohlenstoff aus Natriumkarbonat habe ich rein chemisch mit Natrium verwirklichen können.

¹⁾ Haber, Ann. d. Phys., Bd. 26, 1908.

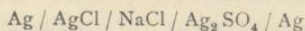
4. Die Dauerwerte der Gegenkraft bei der Elektrolyse von Natriumchlorid + Natriumkarbonat wurden gegen Nickel, Kupfer und Eisen als Anoden, Silber/Silberchlorid als Vergleichsanode gemessen. Mit Ausnahme der Nickelwerte entsprechen die übrigen der mittels der Thomson'schen Regel abgeleiteten Kraft der umkehrbaren Kohlenstoffoxydation:



5. Bei der Kette mit einer Silberanode wurde nachgewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist, womit folgt, dass die Thomson'sche Regel zur Berechnung der Kräfte Anwendung finden darf.
6. Das Verhalten des Nickels spricht für die Annahme einer Verbindungsform desselben an der Anode, deren Wärmetönung von Null wenig verschieden ist.
7. Die Dauerwerte der Gegenkraft bei der Elektrolyse von Chlorkalium + Chlornatrium wurden gegen Nickel, Kupfer, Silber als Anoden, Silber/Silberchlorid, Silber/Silbersulfat als Vergleichsanoden gemessen, und zeigten eine gemeinsame Abweichung von 0,5 Volt, gegen die Thomson'sche Regel, was für die Existenz eines Subchlorids spricht.
8. Bei der Kette mit Silberanode wurde nachgewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist, womit die Anwendbarkeit der Thomson'schen Regel auch in diesem Falle folgt (mit Ausnahme der Kette mit Silber/Silbersulfat).
9. Die Dauerwerte mit Silber/Silbersulfat zeigen gegen denjenigen mit Silber/Silberchlorid eine Differenz, welche der Wärmetönung der Reaktionen



fast genau entspricht. Dementsprechend wurde bei der Kette



auch dieselbe Kraft gefunden.

Tabelle No. I.

Eingeschmolzen 49 g Chlorkalium im Nickeltiegel.
Kathode — gekühlter Eisenzylinder. Anode — Nickel-
tiegel. Elektrolyse mit 10—12 M. A. bei 670⁰ während
1 Stunde 20 Minuten. Unter fortwährender Elektrolyse
bis auf 560⁰ abgekühlt, bei welcher Temperatur dann
die Gegenkraft gemessen wurde.

Zeit nach Unter- brechen des Stromes	Polarisation in Volt	Zeit nach Unter- brechen des Stromes	Polarisation in Volt
20 Sek.	2,683	15 Min.	2,560
1 Min.	2,639	15 Min. 30 Sek.	2,556
1 Min. 30 Sek.	2,592	16 " 30 "	2,548
2 "	2,576	17 " 30 "	2,548
2 " 30 "	2,476	18 "	2,552
3 "	2,532	18 " 30 "	2,564
3 " 30 "	2,540	19 "	2,572
4 "	2,540	19 " 30 "	2,568
4 " 30 "	2,528	20 "	2,564
5 "	2,540	21 "	2,568
5 " 30 "	2,532	22 "	2,568
6 "	2,528	23 "	2,580
6 " 30 "	2,532	24 "	2,584
7 "	2,528	25 "	2,592
7 " 30 "	2,528	26 "	2,592
8 "	2,524	28 "	2,588
8 " 30 "	2,540	29 "	2,564
9 "	2,560	30 "	2,552
9 " 30 "	2,564	31 "	2,524
10 "	2,564	32 "	2,504
10 " 30 "	2,560	33 "	2,512
11 "	2,552	34 "	2,512
11 " 30 "	2,552	35 "	2,516
12 "	2,554	38 "	2,520
13 "	2,516	39 "	2,520
13 " 30 "	2,528	40 "	2,516
14 "	2,552	41 "	2,520

Dieselbe Zelle wurde während 58 Minuten mit 12—15 Milli-
 amper nachpolarisiert. Polarisation bei 610⁰ gemessen.

Zeit nach Unter- brechen des Stromes	Polarisation in Volt	Zeit nach Unter- brechen des Stromes	Polarisation in Volt
10 Sek.	2,966	7 Min.	2,410
30 "	2,835	8 "	2,414
1 Min.	2,732	9 "	2,418
1 " 20 Sek.	2,704	10 "	2,414
1 " 40 "	2,648	11 "	2,418
2 "	2,633	12 "	2,414
2 " 20 "	2,613	13 "	2,414
2 " 40 "	2,585	14 "	2,391
3 "	2,561	15 "	2,391
3 " 20 "	2,545	16 "	2,379
3 " 40 "	2,522	17 "	2,375
4 "	2,506	18 "	2,367
4 " 30 "	2,450	24 "	2,363
5 "	2,430	25 "	2,367
5 " 30 "	2,430	26 "	2,371
6 "	2,414		

Tabelle No. 2.

53 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr ein-
 geschmolzen. Kathode — Kohle. Anode — Nickel.
 Elektrolyse 65 Minuten. Stromstärke anfangs 35 M. A.
 dann mit fallender Temperatur auf 3 M. A. zurückgehend.
 Polarisation nach Stromunterbrechung gegen Nickel als
 Anode und Silber/Silberchlorid als Hilfselektrode.

Temperatur 400⁰.

Zeit nach Unterbrechung des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag Ni gegen AgCl		Zeit nach Unterbrechung des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag Ni gegen AgCl	
	Ni	gegen AgCl		Ni	gegen AgCl
20 Sek.	3,408	2,830	3 Min. 20 Sek.	3,119	2,513
50 "	3,262	2,584	3 " 50 "	3,103	2,513
1 Min. 20 Sek.	3,198	2,536	4 " 20 "	3,10	2,513
1 " 50 "	3,174	2,520	4 " 50 "	3,10	2,513
2 " 20 "	3,158	2,513	6 " 50 "	3,102	2,510
2 " 50 "	3,154	2,513			

Tabelle No. 3.

Nachpolarisiert 30 Minuten mit 30—5 M.A. und gegen Nickel gemessen. Temperatur 432°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt
15 Sek.	3,416	4 Min. 15 Sek.	3,198
45 "	3,239	4 " 45 "	3,198
1 Min. 15 Sek.	3,206	5 " 45 "	3,202
1 " 45 "	3,186	6 " 45 "	3,194
2 " 15 "	3,194	7 " 45 "	3,206
2 " 45 "	3,186	8 " 45 "	3,198
3 " 15 "	3,190	9 " 45 "	3,198
3 " 45 "	3,206	11 " 45 "	3,198

Tabelle No. 4.

51 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Nickel.

Polarisiert 1 Stunde 15 Minuten mit 34—4 M.A.

Temperatur 443°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,420	3 Min. 5 Sek.	3,096
35 "	3,150	4 " 5 "	3,092
55 "	3,116	5 " 5 "	3,094
1 Min. 15 Sek.	3,104	6 " 5 "	3,096
1 " 35 "	3,096	7 " 5 "	3,092
2 " 5 "	3,096	9 " 5 "	3,094
2 " 35 "	3,096		

Tabelle No. 5.

Nachpolarisieren 30 Min. mit 25—5 M.A. Temperatur 454°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,337	1 Min. 35 Sek.	3,186
35 "	3,178	2 " 5 "	3,182
1 Min. 5 Sek.	3,178	2 " 35 "	3,182

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
3 Min. 5 Sek.	3,182	6 Min. 5 Sek.	3,190
3 " 35 "	3,186	8 " 5 "	3,200
4 " 5 "	3,190	11 " 5 "	3,198
4 " 35 "	3,194	13 " 5 "	3,198
5 " 5 "	3,198		

Tabelle No. 6.

52 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Nickel.

Elektrolysiert 1 Stunde 7 Minuten in 33—4 M. A.

Temperatur 415⁰.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,349	3 Min. 35 Sek.	3,075
35 "	3,166	4 " 5 "	3,077
55 "	3,119	5 " 5 "	3,074
1 Min. 15 Sek.	3,103	6 " 5 "	3,078
1 " 35 "	3,095	7 " 5 "	3,075
2 " 5 "	3,983	8 " 5 "	3,079
2 " 35 "	3,079	10 " 5 "	3,076
3 " 5 "	3,079		

Nachpolarisiert 40 Minuten mit 30—5 M. A. Temperatur 454⁰.

Tabelle No. 7.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,370	4 Min. 35 Sek.	3,167
35 "	3,143	5 " 35 "	3,171
55 "	3,159	6 " 35 "	3,175
1 Min. 15 Sek.	3,151	7 " 35 "	3,173
1 " 35 "	3,159	8 " 35 "	3,170
2 " 5 "	3,167	9 " 35 "	3,173
2 " 35 "	3,167	10 " 35 "	3,169

Tabelle No. 8.

53 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat eingeschmolzen.
Kathode — Graphit. Anode — Nickel. Polarisiert 63 Min.
mit 35—3 M. A. Temperatur 464°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,362	3 Min. 5 Sek.	3,077
35 "	3,178	3 " 35 "	3,081
55 "	3,120	4 " 35 "	3,079
1 Min. 15 Sek.	3,104	5 " 35 "	3,081
1 " 35 "	3,077	6 " 35 "	3,077
2 " 5 "	3,081	8 " 35 "	3,079
2 " 35 "	3,081	10 " 35 "	3,077

Nachpolarisiert 33 Min. mit 37—4 M.A. Temperatur 454°.

Tabelle No. 9.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,337	3 Min. 35 Sek.	3,170
35 "	3,163	4 " 35 "	3,164
55 "	3,151	5 " 35 "	3,162
1 Min. 15 Sek.	3,158	6 " 35 "	3,162
1 " 35 "	3,162	7 " 35 "	3,164
2 " 5 "	3,162	8 " 35 "	3,162
2 " 35 "	3,162	9 " 35 "	3,166
3 " 5 "	3,166	10 " 35 "	3,164

Nachpolarisiert 20 Minuten mit 30—5 M.A.

Tabelle No. 10.

Temperatur 486°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,321	1 Min. 15 Sek.	3,048
35 "	3,170	1 " 35 "	3,068
55 "	3,024	1 " 55 "	3,080

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
2 Min. 25 Sek.	3,104	5 Min. 55 Sek.	3,118
2 " 55 "	3,112	6 " 55 "	3,120
3 " 25 "	3,112	8 " 55 "	3,124
3 " 55 "	3,120	19 " 55 "	3,120
4 " 55 "	3,124		

Nachpolarisiert 15 Min. mit 30—6 M.A. Temperatur 497°.

Tabelle No. 11.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
15 Sek.	3,218	5 Min. 55 Sek.	3,117
35 "	3,111	6 " 55 "	3,117
55 "	3,115	7 " 55 "	3,115
1 Min. 25 Sek.	3,115	8 " 55 "	3,115
1 " 55 "	3,115	9 " 55 "	3,117
2 " 55 "	3,115	10 " 55 "	3,113
3 " 55 "	3,115	11 " 55 "	3,115
4 " 55 "	3,113		

Tabelle No. 12.

52g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Kupfer. Elektrolyse 1 Stunde 50 Minuten mit 13—1 M.A. (Von 500° ab.) Temperatur 372°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu
15 Sek.	2,708	4 Min.	2,554
30 "	2,620	4 " 30 Sek.	2,558
45 "	2,585	5 "	2,558
1 Min.	2,577	5 " 30 "	2,566
1 " 30 Sek.	2,566	6 " 30 "	2,566
2 "	2,566	7 " 30 "	2,562
2 " 30 "	2,562	8 " 30 "	2,564
3 "	2,558	9 " 30 "	2,560
3 " 30 "	2,554	10 " 30 "	2,562

Tabelle No. 13.

55 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Kupfer. Elektrolyse: 1 Stunde 40 Minuten mit 26—4 M.A.; Polarisation gegen Cu und Ag/AgCl gleichzeitig gemessen. Temperatur 449⁰.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,884		11 M. 30 S.	2,551	
30 „		2,588	12 „		2,553
1 M.	2,754		12 „ 30 „	2,551	
1 M. 30 S.		2,563	13 „ 30 „	2,533	
2 „	2,670		14 „	2,543	
2 „ 30 „		2,556	14 „ 30 „	2,540	
3 „	2,624		15 „	2,540	
3 „ 30 „		2,556	15 „ 30 „		2,566
4 „	2,605		16 „	2,536	
4 „ 30 „		2,548	16 „ 30 „		2,562
5 „	2,594		17 „	2,536	
5 „ 30 „		2,552	17 „ 30 „		2,566
6 „	2,583		18 „	2,532	
6 „ 30 „		2,550	18 „ 30 „		2,566
7 „	2,574		19 „	2,536	
7 „ 30 „	2,568		10 „ 30 „		2,566
8 „		2,552	20 „	2,532	
8 „ 30 „	2,566		20 „ 30 „		2,570
9 „		2,548	21 „	2,532	
9 „ 30 „	2,562		21 „ 30 „		2,570
10 „		2,548	22 „	2,532	
10 „ 30 „	2,558		22 „ 30 „		2,568
11 „		2,552	23 „	2,536	

Tabelle No. 14.

53 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Kupfer. Elektrolyse: 1 Stunde 40 Minuten mit 15—5 M.A. (Von 500⁰ ab.) Temperatur 464⁰.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,600		11 M.		2,551
30 "	2,491		11 M. 30 S.	2,487	
45 "		2,549	12 "		2,549
1 Min.	2,491		12 " 30 "	2,491	
1 M. 30 S.		2,551	13 "		2,553
2 "	2,475		13 " 30 "	2,491	
2 " 30 "		2,549	14 "		2,553
3 "	2,479		14 " 30 "	2,495	
3 " 30 "		2,553	15 "		2,551
4 "	2,479		15 " 30 "	2,495	
4 " 30 "		2,549	16 "		2,553
5 "	2,479		16 " 30 "	2,495	
5 " 30 "		2,551	17 "	2,495	
6 "	2,479		17 " 30 "		2,549
6 " 30 "	2,479		18 "	2,495	
7 "		2,553	18 " 30 "		2,553
7 " 30 "	2,487		19 "	2,503	
8 "		2,551	20 "	2,503	
8 " 30 "	2,483		20 " 30 "		2,553
9 "	2,483		21 "	2,503	
9 " 30 "	2,487		21 " 30 "		2,553
10 "		2,553	22 "	2,499	
10 " 30 "	2,487				

Tabelle No. 15.

56 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Kupfer. Elektrolyse: 57 Min. mit 35–8 M.A. Temperatur 497°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,793		5 M. 50 S.		2,510
35 "	2,573		6 " 20 "	2,394	
50 "		2,535	6 " 50 "		2,510
1 M. 20 S.	2,478		7 " 20 "	2,398	
1 " 50 "		2,527	7 " 50 "	2,398	
2 " 20 "	2,436		8 " 20 "		2,506
2 " 50 "		2,523	8 " 50 "	2,398	
3 " 20 "	2,417		9 " 20 "		2,506
3 " 50 "		2,52	9 " 50 "	2,394	
4 " 20 "	2,402		10 " 20 "		2,506
4 " 50 "		2,516	10 " 50 "	2,394	
5 " 20 "	2,398		11 " 20 "		2,506

Nachpolarisiert 10 Minuten mit 13–7 M.A.

Tabelle No. 16.

Temperatur 508°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu
15 Sek.	2,559	2 Min. 55 Sek.	2,477
35 "	2,474	3 " 15 "	2,428
55 "	2,455	3 " 35 "	2,428
1 Min. 15 Sek.	2,451	3 " 55 "	2,421
1 " 35 "	2,447	4 " 15 "	2,421
1 " 55 "	2,443	4 " 35 "	2,417
2 " 15 "	2,440	11 " 35 "	2,419
2 " 35 "	2,436		

Nachpolarisiert 12 Minuten mit 8 M.A.

Tabelle No. 17.

Temperatur 508°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt		Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt	
	gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl		gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,559		5 M. 55 S.	2,436	
35 "	2,481		6 " 25 "		2,550
1 M. 15 S.	2,461		6 " 55 "	2,428	
1 " 55 "	2,451		7 " 25 "		2,550
2 " 25 "	2,447		7 " 55 "	2,421	
2 " 55 "		2,559	8 " 25 "		2,548
3 " 25 "	2,443		8 " 55 "	2,417	
3 " 55 "	2,440		9 " 25 "		2,546
4 " 25 "		2,555	9 " 55 "	2,419	
4 " 55 "	2,436		10 " 25 "		2,548
5 " 25 "		2,551	10 " 55 "	2,417	

Tabelle No. 18.

53 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Kupfer. Elektrolyse: 75 Min. mit 33—5 M.A. Temperatur 508°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt		Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt	
	gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl		gegen Cu	gegen Ag/Ag C'
15 Sek.	2,596		3 M. 55 S.		2,550
35 "		2,584	4 " 15 "	2,427	
55 "	2,492		4 " 35 "		2,546
1 M. 15 S.		2,553	4 " 55 "	2,420	
1 " 35 "	2,438		5 " 15 "		2,542
1 " 55 "		2,550	5 " 35 "	2,417	
2 " 15 "	2,430		5 " 55 "		2,542
2 " 35 "		2,550	6 " 15 "	2,420	
2 " 55 "	2,430		6 " 35 "		2,542
3 " 15 "		2,546	6 " 55 "	2,417	
3 " 35 "	2,427				

Nachpolarisiert 15 Minuten mit 25—6 M.A.

Tabelle No. 19.
Temperatur 524°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt		Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt	
	gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl		gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
10 Sek.	2,692		7 M. 10 S.	2,319	
20 „		2,477	7 „ 30 „		2,456
30 „	2,512		7 „ 50 „	2,301	
40 „	2,388		8 „ 10 „	2,293	
50 „	2,369		8 „ 50 „	2,286	
1 M. 10 S.	2,369		9 „ 30 „		2,452
1 „ 30 „		2,470	10 „ 30 „	2,270	
1 „ 50 „	2,369		11 „ 10 „		2,450
2 „ 50 „		2,460	12 „ 10 „	2,258	
3 „ 10 „	2,357		12 „ 30 „		2,444
3 „ 30 „		2,456	13 „ 10 „	2,250	
4 „ 30 „	2,342		13 „ 30 „		2,440
4 „ 50 „		2,460	14 „ 30 „	2,238	
5 „ 10 „	2,338		14 „ 50 „		2,440
5 „ 30 „		2,456	15 „ 30 „	2,231	
5 „ 50 „	2,330		16 „ 30 „		2,440
6 „ 10 „		2,456	17 „ 30 „	2,230	
6 „ 30 „	2,236		17 „ 50 „		2,440
6 „ 50 „		2,456	18 „ 10 „	2,230	

Tabelle No. 20.
Temperatur 518°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt		Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt	
	gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl		gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
10 Sek.	2,745		4 M. 20 S.	2,387	
30 „		2,490	5 „	2,380	
40 „	2,467		5 „ 40 „	2,369	
1 Min.	2,361		6 „		2,470
2 „	2,395		7 „	2,330	
2 M. 20 S.		2,478	7 „ 20 „		2,470
3 „	2,395		8 „ 20 „	2,309	
3 „ 40 „		2,478	9 „		2,470

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
9 M. 20 S.	2,279		13 M. 20 S.	2,283	
10 „ 20 „		2,470	13 „ 40 „		2,470
11 „ 20 „	2,279		14 „	2,283	
12 „ 20 „		2,466			

Tabelle No. 21.

56 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Eisen.

Elektrolyse: 1 Stunde 10 Minuten 35—6 M.A.

Temperatur 472°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,443		7 M. 55 S.	2,175	
35 „	2,293		8 „ 35 „		2,508
55 „	2,258		8 „ 55 „	2,179	
1 M. 35 S.	2,204		9 „ 15 „		2,510
2 „ 15 „	2,179		9 „ 55 „	2,187	
2 „ 55 „	2,175		10 „ 15 „	2,190	
3 „ 35 „	2,160		10 „ 55 „	2,190	
3 „ 55 „		2,510	11 „ 15 „		2,510
4 „ 55 „	2,160		11 „ 35 „	2,190	
5 „ 55 „		2,510	11 „ 55 „		2,510
6 „ 15 „	2,164		12 „ 15 „	2,190	
6 „ 55 „		2,510			

Tabelle No. 22.

54 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Nickel.

Elektrolyse 70 Minuten mit 36—5 M.A. Gemessen gegen

Vergleichselektrode Ag/Ag Cl. Temperatur 518°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
20 Sek.	2,800	1 Min. 20 Sek.	2,608
40 „	2,632	2 „ 20 „	2,616
1 Min.	2,516	3 „ 50 „	2,632

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
4 Min. 50 Sek.	2,628	8 Min. 50 Sek.	2,610
5 „ 50 „	2,619	10 „ 50 „	2,610
6 „ 50 „	2,616	13 „ 50 „	2,512

Nachpolarisiert 35 Minuten mit 30—3 M.A.

Tabelle No. 23.

Temperatur 395⁰.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	2,900	6 Min. 30 Sek.	2,639
45 „	2,857	7 „ 30 „	2,634
1 Min.	2,822	8 „ 30 „	2,630
1 Min. 20 Sek.	2,736	9 „ 30 „	2,626
1 „ 40 „	2,699	11 „ 30 „	2,623
2 „	2,679	13 „ 30 „	2,621
2 „ 30 „	2,659	15 „ 30 „	2,621
3 „ 30 „	2,647	17 „ 30 „	2,629
4 „ 30 „	2,647	19 „ 30 „	2,621
5 „ 30 „	2,641		

Tabelle No. 24.

Die Zelle vom Versuch No. 23 wurde 20 Minuten mit 10—3 M.A. nachpolarisiert und gegen Ag/Ag Cl gemessen.

Temperatur 383⁰.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
30 Sek.	2,635	7 Min.	2,627
1 Min.	2,631	8 „	2,625
2 „	2,627	9 „	2,627
3 „	2,631	10 „	2,627
4 „	2,627	11 „	2,627
5 „	2,625	12 „	2,625
6 „	2,625	13 „	2,625
7 „	2,627		

6*

Tabelle No. 25.

48 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im Nickeltiegel eingeschmolzen und gegen Silber als Anode, während 3 Stunden 10 Minuten mit 20—8 M.A. anodisch polarisiert. Temperatur 518°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation i. V. gegen Ag/Ag Cl (Binant-Elektrom.)	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation i. V. gegen Ag/Ag Cl (Binant Elektrom.)
15 Sek.	2,787	6 Min.	2,553
30 „	2,658	7 „	2,551
45 „	2,640	8 „	2,549
1 Min.	2,627	9 „	2,545
1 Min. 15 Sek.	2,619	11 „	2,538
1 „ 30 „	2,611	12 „	2,536
2 „	2,600	13 „	2,534
2 „ 30 „	2,586	14 „	2,534
3 „	2,584	15 „	2,534
3 „ 30 „	2,580	16 „	2,536
5 „	2,559		

Tabelle No. 26.

48 g Natriumchlorid + Natriumkarbonat im Nickeltiegel eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Silberstab. Elektrolyse: 4 Stunden mit 8—10 M.A.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl
30 Sek.	506	2,755	6 M.	506	2,638
1 Min.	„	2,681	6 M. 30 S.	„	2,637
1 M. 30 S.	„	2,675	7 „	„	2,635
2 „	„	2,660	7 „ 30 „	505	2,631
2 „ 30 „	„	2,685	8 „	„	2,631
3 „	„	3,657	8 „ 30 „	„	2,629
3 „ 30 „	„	2,653	9 „	„	2,627
4 „	„	2,648	9 „ 30 „	„	2,625
4 „ 30 „	„	2,647	11 „ 30 „	„	2,617
5 „	„	2,645	13 „ 30 „	„	2,613
5 „ 30 „	„	2,641	15 „ 30 „	„	2,607

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl
17 M. 30 S.	505	2,605	29 M. 30 S.	507	2,588
19 „ 30 „	„	2,598	31 „ 30 „	„	2,588
21 „ 30 „	507	2,598	33 „ 30 „	„	2,586
23 „ 30 „	„	2,594	35 „ 30 „	508	2,586
25 „ 30 „	„	2,592	37 „ 30 „	„	2,586
27 „ 30 „	„	2,588			

Heizung abgestellt :

40 M. 30 S.	410	2,574	54 M. 30 S.	389	2,527
43 „ 30 „	505	2,574	55 „ 30 „	378	2,516
45 „ 40 „	486	2,539	56 „ 30 „	367	2,512
46 „ 30 „	475	2,533	58 „ 30 „	346	2,411
47 „ 30 „	464	2,531	60 „ 30 „	313	2,364
48 „ 30 „	454	2,530	61 „ 30 „	303	2,350
49 „ 30 „	443	2,529	62 „ 30 „	292	2,360
50 „ 30 „	432	2,530	63 „ 30 „	280	2,379
51 „ 30 „	421	2,529	64 „ 30 „	269	2,404
52 „ 30 „	411	2,525	66 „ 30 „	235	2,411
53 „ 30 „	400	2,525			

Zelle erhitzt :

141 M. 30 S.	454	2,375	146 M.	497	2,440
143 „ 30 „	475	2,396			

Tabelle No. 27.

Die Zelle wurde den nächsten Tag während 55 Minuten
mit 20—1 M.A. nachpolarisiert.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl
15 Sek.	518	2,862	4 Min.	518	2,624
1 Min.	„	2,686	5 „	„	2,614
2 „	„	2,651	6 „	517	2,605
3 „	„	2,635	7 „	„	2,601

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur °C.	Polaris. i. V. gegen Ag/Ag Cl
8 Min.	508	2,597	55 Min.	512	2,523
9 "	"	2,595	57 "	509	2,523
10 "	"	2,593	61 "	"	2,521
11 "	"	2,591	63 "	"	2,519
13 "	"	2,586	65 "	"	2,511
14 "	518	2,582	67 "	517	2,509
15 "	"	2,575	144 "	475	2,484
17 "	"	2,570	156 "	514	2,480
18 "	523	2,564	169 "	510	2,465
20 "	"	2,558	180 "	518	2,459
22 "	"	2,554	188 "	"	2,449
23 "	"	2,552	194 "	"	2,438
25 "	"	2,547	201 "	511	2,447
27 "	"	2,551	211 "	508	2,447
28 "	518	2,549	216 "	486	2,449
29 "	"	2,547	217 "	475	2,445
30 "	"	2,549	218 "	464	2,455
31 "	"	2,545	220 "	445	2,457
32 "	"	2,543	221 "	432	2,469
33 "	"	2,553	222 "	421	2,473
34 "	"	2,555	223 "	411	2,467
36 "	"	2,551	224 "	400	2,465
37 "	"	2,538	226 "	389	2,461
38 "	"	2,536	228 "	378	2,451
40 "	"	2,538	229 "	367	2,447
41 "	"	2,538	231 "	357	2,445
43 "	"	2,534	233 "	335	2,430
44 "	"	2,532	235 "	324	2,426
45 "	"	2,530	237 "	313	2,424
46 "	"	2,530	239 "	303	2,434
47 "	"	2,529	241 "	292	2,438
48 "	"	2,529	243 "	281	2,434
49 "	"	2,527	245 "	247	2,426
50 "	512	2,525			

Tabelle No. 28.

48 g Natriumchlorid + Kaliumchlorid im U-Rohr eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Nickel.
 Elektrolyse: 1 Stunde 40 Minuten mit 14—8 M.A.
 Temperatur 535°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
20 Sek.	2,270	3 Min. 10 Sek.	2,165
40 „	2,240	4 „ 10 „	2,173
1 Min. 10 Sek.	2,220	5 „ 10 „	2,167
1 „ 40 „	2,130	6 „ 10 „	2,165
2 „ 10 „	2,150	7 „ 10 „	2,169
2 „ 40 „	2,169	8 „ 10 „	2,169

Tabelle No. 29.

52 g Chlorkalium + Chlornatrium im U-Rohr.
 Kathode — Graphit. Anode — Nickel.
 Elektrolyse: 1 Stunde 35 Minuten mit 12—18 M.A.
 Temperatur 570°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen		Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen	
	Ni	Ag/Ag ₂ SO ₄		Ni	Ag/Ag ₂ SO ₄
20 Sek.	bei 3 Volt		4 M. 40 S.	2,171	
40 „		2,926	5 „ 10 „		2,930
1 Min.		2,939	6 „ 10 „		2,934
1 M. 20 S.		2,939	7 „ 10 „		2,922
1 „ 40 „		2,934	8 „ 10 „		2,914
2 „ 10 „	2,179		10 „ 10 „	2,130	
2 „ 40 „		2,934	12 „ 10 „		2,910
3 „ 10 „	2,175		14 „ 10 „	2,134	
3 „ 40 „		2,934	17 „ 10 „		2,914
4 „ 10 „		2,934	18 „ 10 „	2,130	

Tabelle No. 30.

49 g Chlorkalium + Chlornatrium im Nickeltiegel eingeschmolzen. Kathode — Graphit. Anode — Nickel.
Elektrolyse: ca. 2 Stunden 30 Minuten mit 10—2 M.A.
Temperatur 526°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ni
30 Sek.	2,212	4 Min.	2,194
1 Min.	2,208	5 „	2,190
1 Min. 30 Sek.	2,204	6 „	2,186
1 „	2,202	7 „	2,184
2 „ 30 „	2,200	8 „	2,182
3 „	2,200	9 „	2,180
3 „ 30 „	2,196	10 „	2,180

Tabelle No. 31.

53 g KCl + NaCl im U-Rohr. Anode — Kupfer.
Elektrolyse: 1 Stunde 40 Minuten mit 10—14 M.A.
Temperatur 450°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu
30 Sek.	2,460	5 Min. 30 Sek.	2,332
1 Min.	2,400	6 „	2,336
1 Min. 30 Sek.	2,376	7 „	2,328
2 „	2,364	8 „	2,332
2 „ 30 „	2,360	9 „	2,324
3 „	2,360	10 „	2,304
3 „ 30 „	2,348	11 „	2,298
4 „	2,336	12 „	2,296
5 „	2,332	13 „	2,298

Tabelle No. 32.

55 g KCl + Na Cl im U-Rohr. Anode — Kupfer.
 Elektrolyse: 2 Stunden 21 Minuten mit 10—13 M.A.
 Temperatur 540°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu
20 Sek.	2,346	5 „	2,154
40 „	2,275	6 „	2,152
1 Min.	2,234	7 „	2,148
1 Min. 30 Sek.	2,211	8 „	2,151
2 „	2,183	9 „	2,153
3 „	2,169	10 „	2,151
4 „	2,163		

Nachpolarisiert 1 Stunde 10 Minuten mit 3—10 M.A.

Tabelle No. 33.

Temperatur 520°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Cu
10 Sek.	2,405	6 „	2,146
30 „	2,389	7 „	2,142
11 Min.	2,381	8 „	2,154
1 Min. 30 Sek.	2,369	10 „	2,146
2 „	2,332	11 „	2,144
2 „ 30 „	2,323	13 „	2,156
3 „	2,307	15 „	2,169
3 „ 30 „	2,275	16 „	2,176
4 „	2,250	18 „	2,172
4 „ 30 „	2,202	20 „	2,176
5 „	2,186		

Tabelle No. 34.

56 g KCl + NaCl im U-Rohr. Anode — Nickel.
 Elektrolyse: 2 Stunden 10 Minuten mit 15—12 M.A.
 Temperatur 460°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl
30 Sek.	2,470	8 Min.	2,466
1 Min.	2,470	9 „	2,470
2 „	2,467	10 „	2,480
3 „	2,450	11 „	2,490
4 „	2,462	12 „	2,500
5 „	2,462	13 „	2,504
6 „	2,466	15 „	2,504
7 „	2,466	16 „	2,504

Tabelle No. 35.

53 g KCl + NaCl im U-Rohr. Anode — Nickel.
 Elektrolyse: 3 Stunden 16 Minuten mit 7—10 M.A.
 Temperatur 410°

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl ¹
1 Min.	2,67	6 Min.	2,48
1 Min. 30 Sek.	2,60	7 „	2,45
2 „	2,55	8 „	2,49
3 „	2,57	10 „	2,50
4 „	2,54	12 „	2,50
5 „	2,50		

Tabelle No. 36.

48 g KCl + NaCl im Nickeltiegel.
 Elektrolyse: ca. 4 Stunden mit 2—10 M.A. gegen Ag
 Temperatur 525°.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/AgCl
30 Sek.	2,626	2 Min.	2,521
1 Min.	2,550	2 Min. 30 Sek.	2,512
1 Min. 30 Sek.	2,533	3 „	2,503

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Polarisation in Volt gegen Ag/Ag Cl
4 Min.	2,497	14 Min.	2,434
5 „	2,483	15 „	2,429
6 „	2,481	16 „	2,422
7 „	2,478	17 „	2,418
8 „	2,467	18 „	2,416
9 „	2,463	19 „	2,411
10 „	2,452	20 „	2,411
11 „	2,447	21 „ 30 Sek.	2,411
12 „	2,443	23 „ 30 „	2,411
13 „	2,440		

Messung des Temperaturkoeffizienten.

Tabelle No. 37.

49 g NaCl + KCl im Nickeltiegel.

Elektrolyse: gegen Ag und Ni 3 Stunden 28 Minuten mit 2—10 M.A.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur ° C.	Polaris i.V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur ° C.	Polaris i.V. gegen Ag/Ag Cl
1 Min.	518	2,443	10 Min.	518	2,400
1 M. 30 S.	„	2,436	11 „	„	2,396
2 „	„	2,434	12 „	„	2,394
2 „ 30 „	„	2,430	13 „	„	2,389
3 „	„	2,427	14 „	„	2,387
3 „ 30 „	„	2,425	15 „	„	2,387
4 „	„	2,423	16 „	„	2,385
4 „ 30 „	„	2,421	17 „	„	2,384
5 „	„	2,419	18 „	„	2,383
5 „ 30 „	„	2,415	19 „	„	2,381
6 „	„	2,414	20 „	„	2,381
7 „	„	2,410	22 „	„	2,377
8 „	„	2,406	24 „	„	2,377
9 „	„	2,404	26 „	„	2,375

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur ° C.	Polaris i V. gegen Ag/Ag Cl	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Tem- peratur ° C.	Polaris. i.V. gegen Ag/Ag Cl
28 Min.	518	2,373	34 Min.	518	2,340
30 "	"	2,371	124 "	"	2,327
32 "	"	2,370			

Heizstrom abgestellt :

125 Min.	507	2,336	138 Min.	357	2,335
125 M. 40 S.	497	2,343	139 M. 30 S.	346	2,337
126 " 30 "	486	2,345	141 "	335	2,335
127 "	475	2,345	142 "	324	2,334
128 "	464	2,345	143 "	313	2,334
129 "	454	2,343	144 " 30 "	303	2,331
129 " 30 "	443	2,341	146 "	292	2,333
130 "	432	2,337	147 " 30 "	281	2,335
131 "	421	2,325	149 "	269	2,329
132 "	411	2,318	150 " 45 "	258	2,333
133 "	400	2,305	152 " 15 "	247	2,337
134 "	389	2,303	154 "	235	2,333
135 "	378	2,305	158 "	223	2,337
136 " 30 "	367	2,318			

Allmählich erhitzt:

167 Min.	223	2,303	184 M. 30 S.	389	2,307
170 "	247	2,299	186 "	400	2,303
171 "	269	2,301	187 " 30 "	411	2,305
172 "	281	2,297	190 "	421	2,307
173 "	292	2,297	191 " 30 "	432	2,313
174 "	303	2,296	193 "	443	2,322
175 "	313	2,297	194 "	454	2,326
176 "	324	2,299	195 "	464	2,326
177 M. 30 S.	335	2,303	196 "	475	2,326
179 "	346	2,307	197 " 30 "	486	2,322
180 "	357	2,311	199 "	497	2,318
181 " 30 "	367	2,310	200 "	507	2,320
183 "	378	2,309	202 "	518	2,318

Die Zelle wurde 22 Minuten mit 12 M.A. gegen Ni nachpolarisiert.

Tabelle No. 38.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni
39 Sek.	526	2,212	3 M. 30 S.	526	2,196
1 Min.	"	2,208	4 "	"	2,194
1 "	"	2,204	5 "	"	2,190
1 M. 30 S.	"	2,204	6 "	"	2,186
2 "	"	2,202	7 "	"	2,184
2 " 30 "	"	2,200	8 "	"	2,182
3 "	"	2,200	9 "	"	2,180

Heizung abgestellt:

10 Min.	526	2,180	24 Min.	378	2,341
11 "	528	2,186	25 "	367	2,370
12 "	"	2,204	28 "	346	2,427
13 "	518	2,225	29 "	335	2,445
14 "	513	2,242	30 "	324	2,489
14 M. 45 S.	497	2,262	31 M. 30 S.	313	2,505
15 " 30 "	486	2,266	33 "	303	2,507
16 " 15 "	475	2,268	34 " 30 "	292	2,539
17 "	464	2,272	35 " 45 "	281	2,549
17 " 45 "	454	2,279	37 " 30 "	269	2,561
18 " 45 "	443	2,288	38 " 45 "	258	2,571
19 " 30 "	432	2,294	40 " 30 "	247	2,575
20 " 15 "	421	2,294	42 "	235	2,579
21 "	411	2,292	44 "	223	2,581
22 "	400	2,296	45 " 45 "	211	2,579
23 "	389	2,318			

Zelle erhitzt:

71 Min.	258	2,353	86 Min.	335	2,299
75 "	281	2,349	88 "	357	2,287
79 "	292	2,325	90 "	367	2,264
82 "	303	2,320	94 "	400	2,248
83 "	313	2,309	96 "	411	2,246
85 "	324	2,301	98 M. 30 S.	432	2,236

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni
102 Min.	454	2,229	107 Min.	497	2,194
103 "	465	2,227	108 "	508	2,178
104 "	475	2,219	110 "	518	2,166

Die Zelle wurde 17 Minuten mit 12 M.A. gegen Nickel nachpolarisiert.

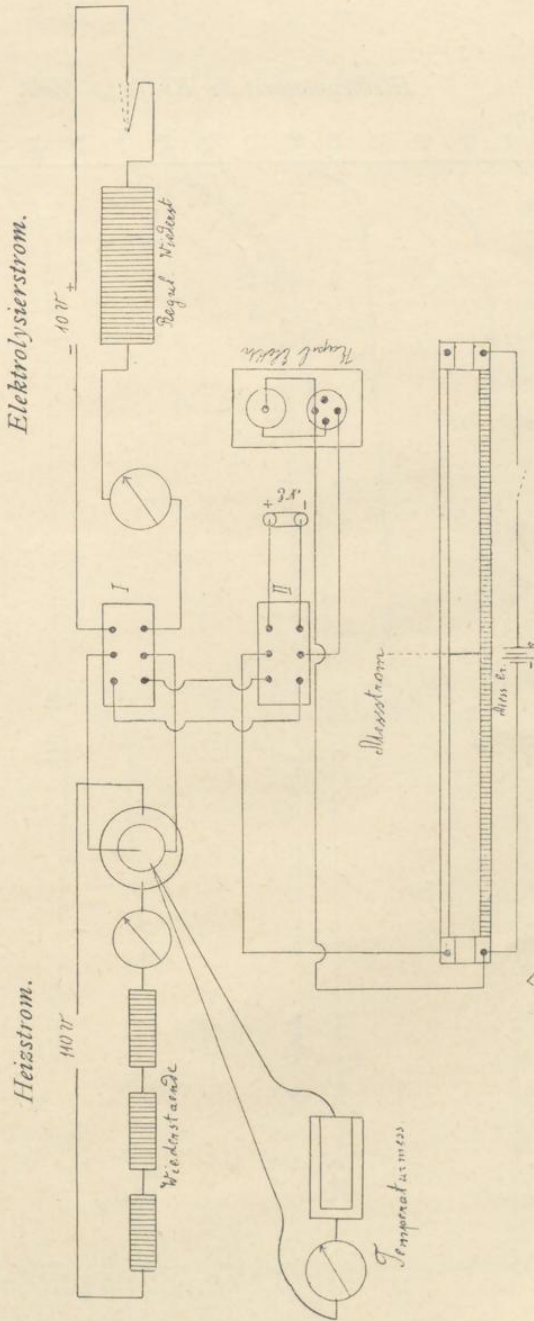
Tabelle No. 39.

Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni	Zeit nach Unterbrechen des Stromes	Temperatur °C.	Polarisation in Volt gegen Ni
30 Sek.	518	2,276	7 Min.	518	2,221
1 Min.	"	2,274	8 "	"	2,217
1 M. 30 S.	"	2,267	9 "	"	2,211
2 "	"	2,263	11 "	"	2,194
2 " 30 "	"	2,258	12 "	"	2,190
3 "	"	2,254	13 "	"	2,184
4 "	"	2,237	14 "	"	2,180
5 "	"	2,236	15 "	520	2,174
6 "	"	2,232			

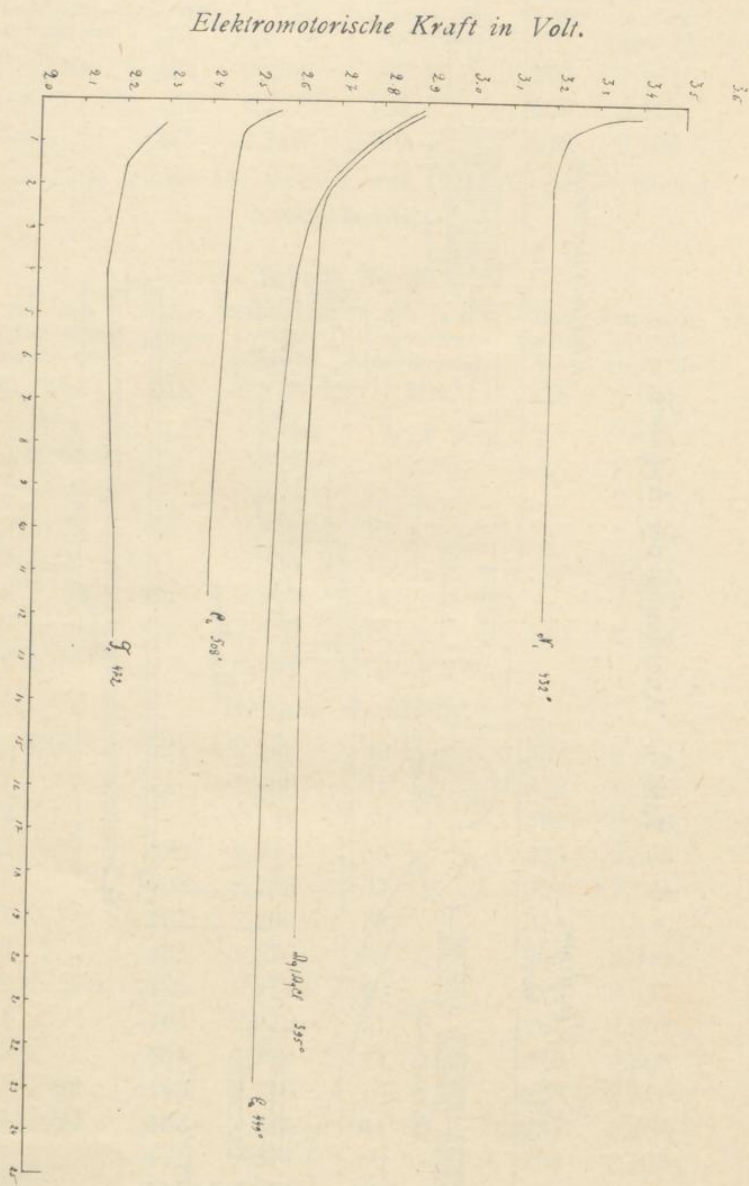
Heizung abgestellt:

16 Min.	527	2,168	30 Min.	389	2,274
17 "	"	2,168	31 "	378	2,278
18 "	"	2,182	32 "	367	2,283
20 "	522	2,221	36 "	335	2,306
21 "	508	2,238	37 "	324	2,324
22 "	497	2,260	38 "	313	2,330
23 "	486	2,270	39 "	303	2,345
23 M. 30 S.	475	2,272	40 "	292	2,347
24 "	464	2,272	41 "	281	2,351
25 "	454	2,272	42 "	270	2,363
25 " 30 "	443	2,272	43 "	258	2,378
26 " 30 "	432	2,274	44 "	247	2,384
27 "	421	2,274	46 "	235	2,405
28 "	411	2,274	48 "	223	2,422
29 "	400	2,274			

Tafel I. Anordnung der Apparate.

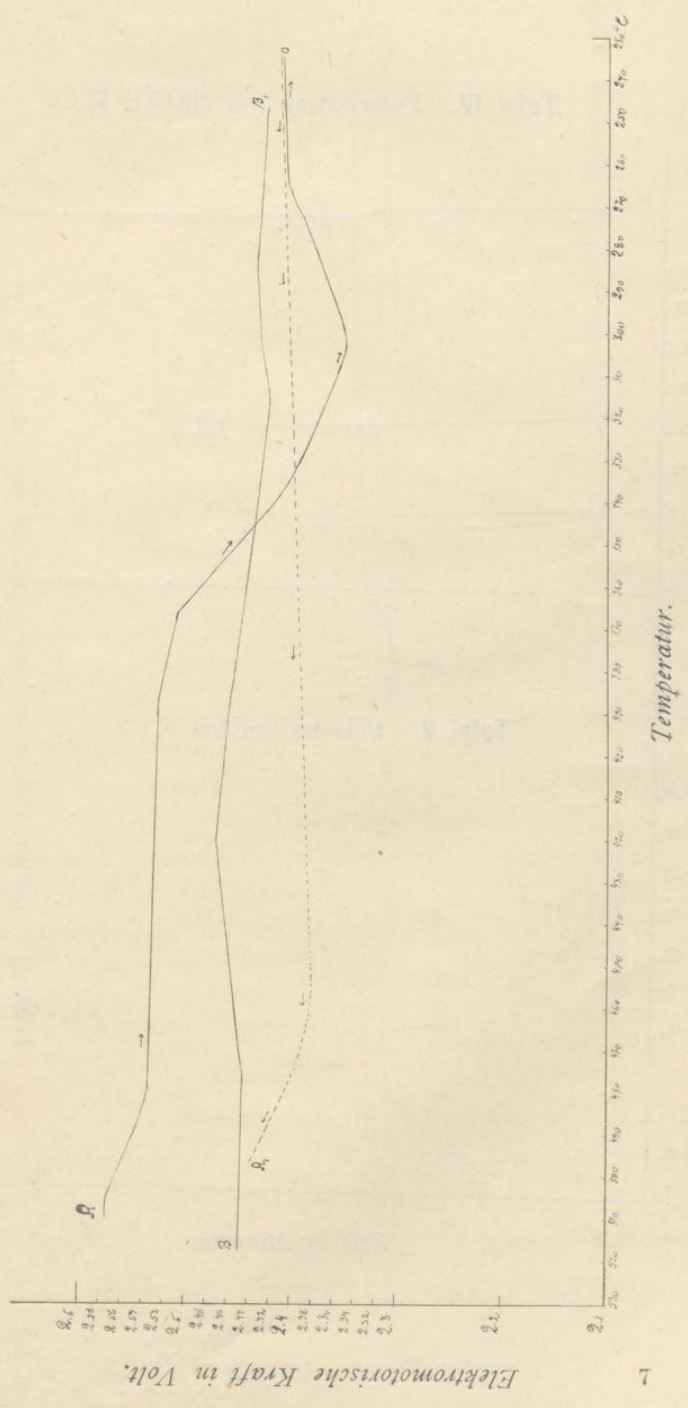


Tafel II. Polarisation bei NaCl + Na₂CO₃.

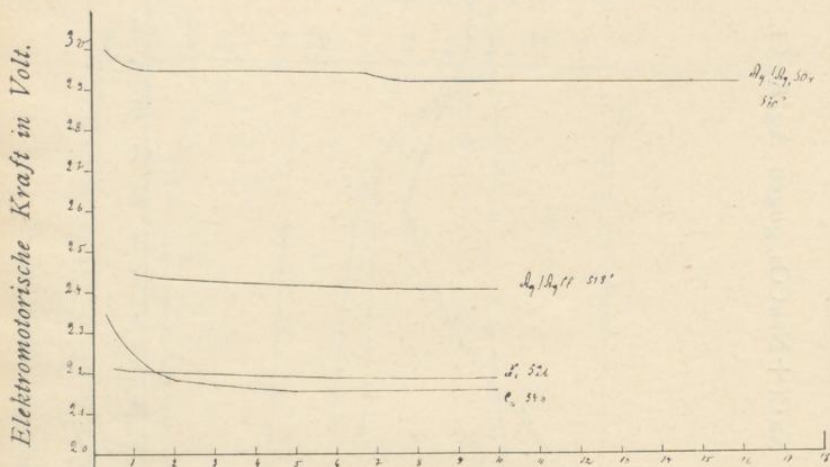


Zeit nach Unterbrechung des Stromes in Minuten.

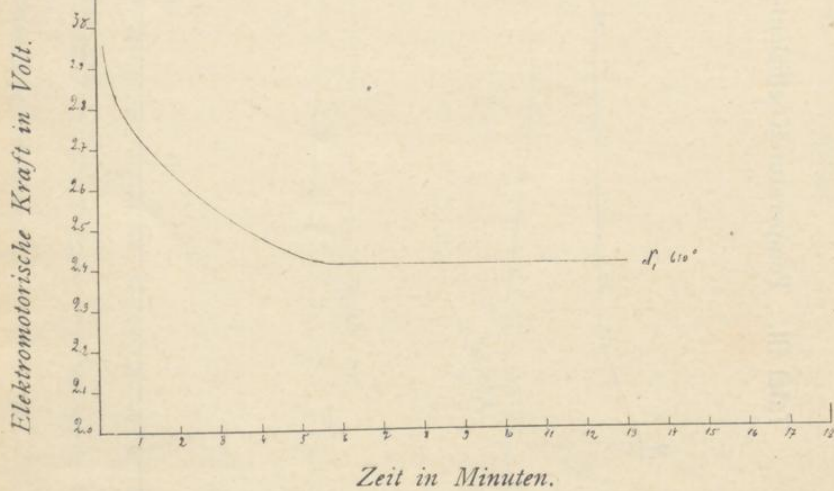
Tafel III. Temperatur-Koeffizient-Messung bei $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ gegen Ag/AgCl .



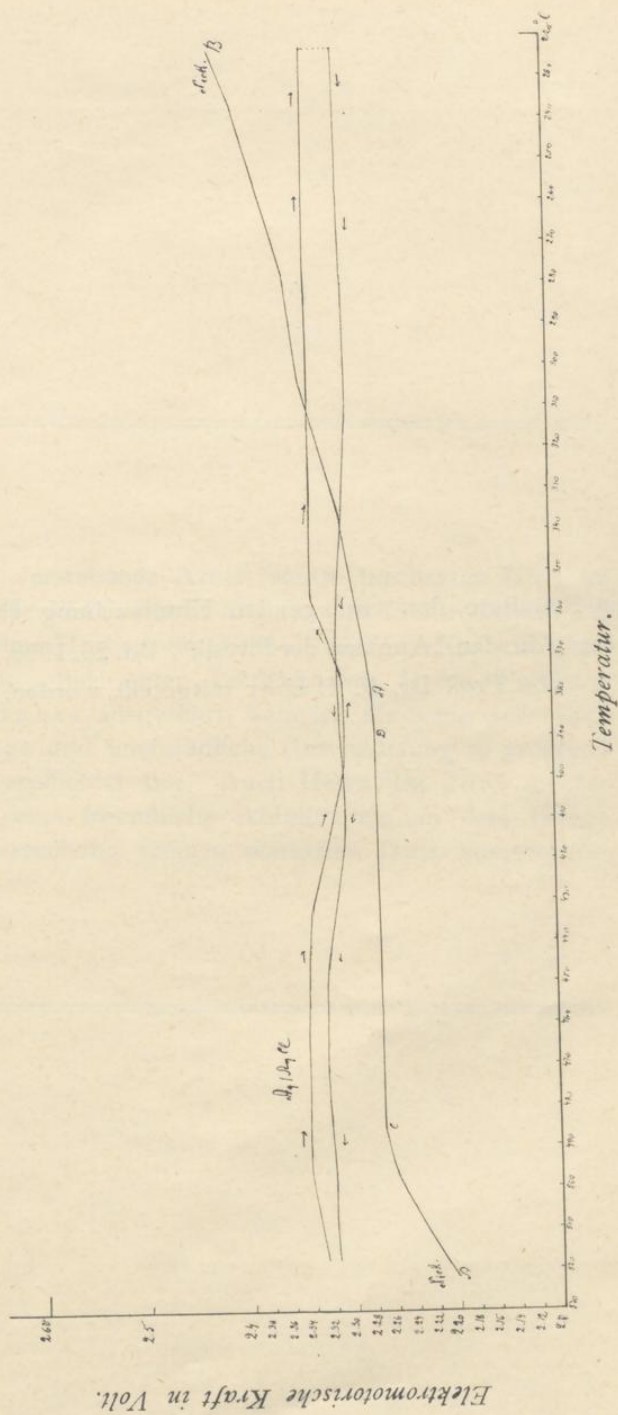
Tafel IV. Polarisation bei NaCl + KCl.



Tafel V. Polarisation bei KCl.



Tafel VI. Temperatur-Koeffizient-Messung bei $\text{NaCl} + \text{KCl}$.



Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind im
Auszug in den „Annalen der Physik“, Bd. 26, 1908, S. 935
von Prof. Dr. F. Haber mitgeteilt worden.

Die vorstehende Arbeit wurde im letzten Jahre im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Haber ausgeführt, dem ich für seine wertvollen Ratschläge und unermüdliche Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet bin. Auch Herrn Dr. Just möchte ich für seine freundliche Anteilnahme an dem Gange der Untersuchung meinen wärmsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Birstein, wurde im Juli 1880 in Brest-Litowsk, Gouvernement Grodno, geboren; seit 1892 besuchte ich das Realgymnasium in Pinsk, an dem ich im Jahre 1899 die Reifeprüfung bestand. Nach dieser Prüfung wurde ich auf Grund einer Konkurrenzprüfung an der Technischen Hochschule „Kaiser Nikolaus II.“ zu Warschau als Studierender der Abteilung für Chemie aufgenommen. Im Wintersemester 1903/04 wurde mir von dieser Hochschule der academische Grad „Ingenieur-Technologie I. Grades“ erteilt. Zu meiner weiteren Ausbildung arbeitete ich je ein Semester im Institut für physicalische Chemie und Electrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe bei Professor Le Blanc und im electrotechnischen Institut der Technischen Hochschule zu Charlottenburg bei Professor Slaby. Nach einer einjährigen praktischen Tätigkeit in Russland kehrte ich im Jahre 1907 nach Karlsruhe zurück, wo von mir die vorstehende Arbeit unter Leitung von Professor Haber im Institut für physicalische Chemie und Electrochemie ausgeführt wurde.



Inhalts-Verzeichnis.

A. Theoretischer Teil.

	Seite
Einleitung	5-6
Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen	6-16
Freie Energie fester galvanischer Elemente	16-21
Gegenstand dieser Untersuchung	21-24

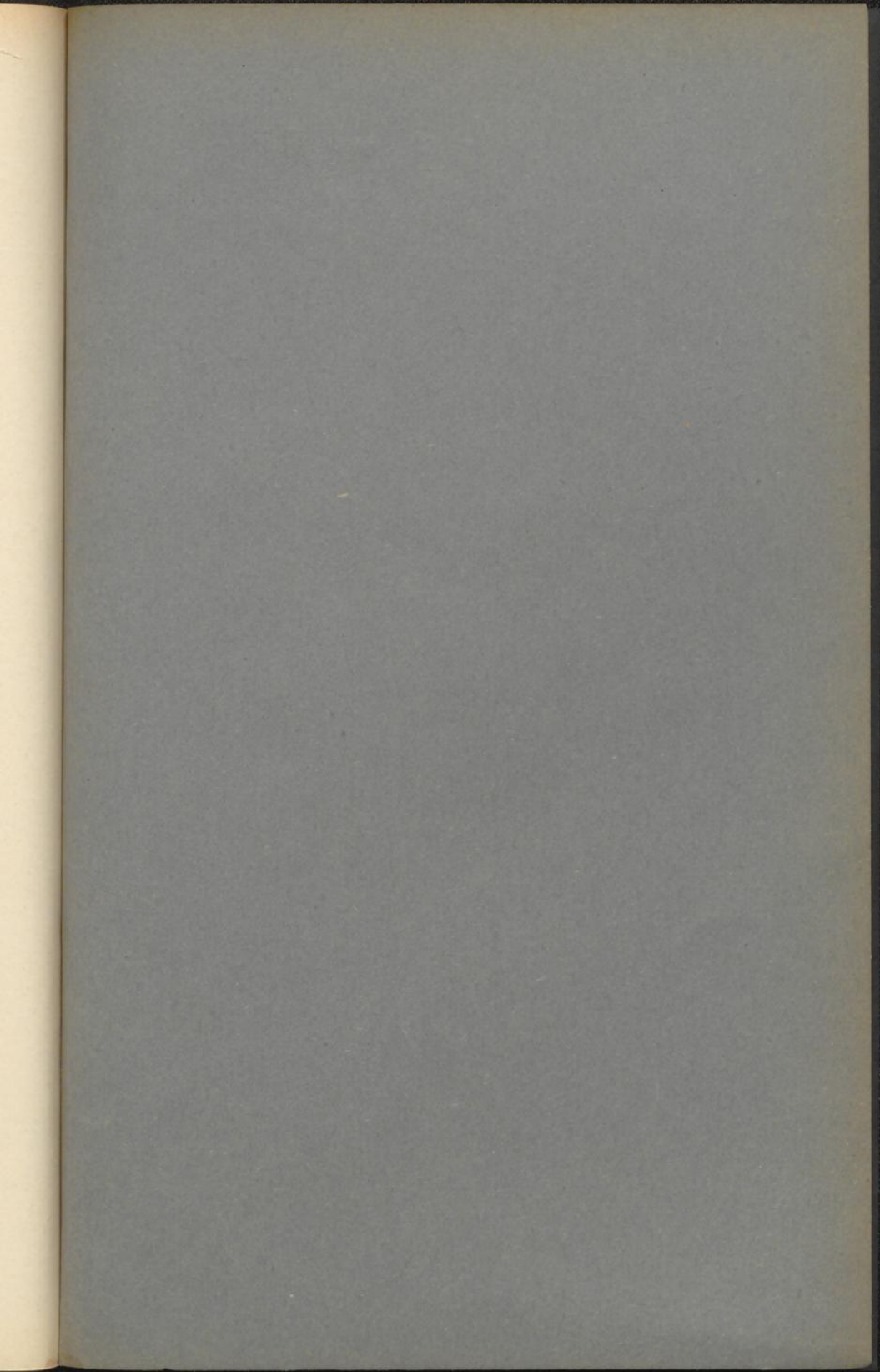
B. Experimenteller Teil.

Methode und Apparate	25-33
Versuche mit reinem Chlorkalium	33-37
Versuche mit dem Gemische von Natriumchlorid + Natriumkarbonat	37-47
Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Natriumchlorid + Natriumkarbonat	47-50
Versuche mit dem Gemische von Kaliumchlorid + Natriumchlorid	50-57
Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Kaliumchlorid + Natriumchlorid	57-61
Zusammenfassung	61-63
Tabellen	63-86
Tafeln	87-91

Inhalts-Verzeichnis

1. Band

2. Band





N11< 51969596 090

KIT-Bibliothek

