

507.

mll

Über Bildungs- und Daniellketten im Schmelzfluß

Von der
Technischen Hochschule zu Stuttgart
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von
Ernst Albert Rau
aus Oberlahnstein/Rh.

Tag der Einreichung: 23. Oktober 1930

Berichterstatter: Professor Dr. G. Grube
Mitberichterstatter: Professor Dr. E. Ott

1934

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

702

III 38249



Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 1934, Nr. 7a.

B-ka GPG
D/G-1179/57

The following table shows the results of the experiments conducted on the 15th, 16th, 17th, 18th, 19th, 20th, 21st, 22nd, 23rd, 24th, 25th, 26th, 27th, 28th, 29th, 30th, 31st, and 1st of the month. The results are given in the following table:

Date	Time	Temperature	Humidity	Wind	Direction	Force	Remarks
15th	10:00	75	65	Light	SE	1-2	Clear sky
16th	10:00	78	68	Light	SE	1-2	Clear sky
17th	10:00	80	70	Light	SE	1-2	Clear sky
18th	10:00	82	72	Light	SE	1-2	Clear sky
19th	10:00	85	75	Light	SE	1-2	Clear sky
20th	10:00	88	78	Light	SE	1-2	Clear sky
21st	10:00	90	80	Light	SE	1-2	Clear sky
22nd	10:00	92	82	Light	SE	1-2	Clear sky
23rd	10:00	95	85	Light	SE	1-2	Clear sky
24th	10:00	98	88	Light	SE	1-2	Clear sky
25th	10:00	100	90	Light	SE	1-2	Clear sky
26th	10:00	102	92	Light	SE	1-2	Clear sky
27th	10:00	105	95	Light	SE	1-2	Clear sky
28th	10:00	108	98	Light	SE	1-2	Clear sky
29th	10:00	110	100	Light	SE	1-2	Clear sky
30th	10:00	112	102	Light	SE	1-2	Clear sky
31st	10:00	115	105	Light	SE	1-2	Clear sky
1st	10:00	118	108	Light	SE	1-2	Clear sky

The results of the experiments show that the temperature and humidity increase steadily over the course of the month. The wind is generally light and from the southeast. The sky is clear throughout the month.

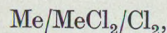
The following table shows the results of the experiments conducted on the 15th, 16th, 17th, 18th, 19th, 20th, 21st, 22nd, 23rd, 24th, 25th, 26th, 27th, 28th, 29th, 30th, 31st, and 1st of the month. The results are given in the following table:

Date	Time	Temperature	Humidity	Wind	Direction	Force	Remarks
15th	10:00	75	65	Light	SE	1-2	Clear sky
16th	10:00	78	68	Light	SE	1-2	Clear sky
17th	10:00	80	70	Light	SE	1-2	Clear sky
18th	10:00	82	72	Light	SE	1-2	Clear sky
19th	10:00	85	75	Light	SE	1-2	Clear sky
20th	10:00	88	78	Light	SE	1-2	Clear sky
21st	10:00	90	80	Light	SE	1-2	Clear sky
22nd	10:00	92	82	Light	SE	1-2	Clear sky
23rd	10:00	95	85	Light	SE	1-2	Clear sky
24th	10:00	98	88	Light	SE	1-2	Clear sky
25th	10:00	100	90	Light	SE	1-2	Clear sky
26th	10:00	102	92	Light	SE	1-2	Clear sky
27th	10:00	105	95	Light	SE	1-2	Clear sky
28th	10:00	108	98	Light	SE	1-2	Clear sky
29th	10:00	110	100	Light	SE	1-2	Clear sky
30th	10:00	112	102	Light	SE	1-2	Clear sky
31st	10:00	115	105	Light	SE	1-2	Clear sky
1st	10:00	118	108	Light	SE	1-2	Clear sky

The results of the experiments show that the temperature and humidity increase steadily over the course of the month. The wind is generally light and from the southeast. The sky is clear throughout the month.

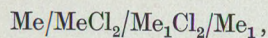
1. Einleitung.

Die elektromotorischen Kräfte von Bildungs- und Daniellketten im Schmelzfluß sind von Lorenz und seinen Schülern in zahlreichen Arbeiten gemessen worden¹⁾. Eine Bildungskette ist ein galvanisches Element vom Typus



in dem sich unter Stromlieferung z. B. aus zweiwertigem geschmolzenen Metall und gasförmigen Chlor die Metallchloridschmelze bildet.

Bestimmt man die EMK für die Bildung der Chloride von zwei verschiedenen Metallen Me und Me₁ und mißt man andererseits die Daniellkette



so läßt sich die EMK dieser Daniellkette, wie Lorenz²⁾ gefunden hat, aus der Differenz der entsprechenden Bildungsketten in vielen Fällen mit befriedigender Genauigkeit berechnen. Es sollte also die Beziehung gelten:

$$\begin{aligned} \text{EMK}_{\text{Me}/\text{MeCl}_2/\text{Cl}_2} - \text{EMK}_{\text{Me}_1/\text{Me}_1\text{Cl}_2/\text{Cl}_2} \\ = \text{EMK}_{\text{Me}/\text{MeCl}_2/\text{Me}_1\text{Cl}_2/\text{Me}_1} \end{aligned}$$

Aus der Gültigkeit dieser Beziehung hat Lorenz den Schluß gezogen, daß in der Daniellkette bei der Stromlieferung durch die Grenzfläche $\text{MeCl}_2/\text{Me}_1\text{Cl}_2$ nur die Chlorionen wandern, dagegen nicht die Metallionen, d. h. das Flüssigkeitspotential an der Grenzfläche muß gleich der Differenz der Potentiale des Chlors gegen die beiden Salzschnmelzen sein.

¹⁾ R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. 3, Verlag von W. Knapp, Halle a. S. (1906); R. Lorenz und F. Oppenheimer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**, 183 (1927); R. Lorenz und F. Michael, Ztschr. physikal. Chem. A **137**, 1 (1928); R. Lorenz und H. Velde, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 81 (1929); F. Oppenheimer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **189**, 297 (1930).

²⁾ R. Lorenz, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 39 (1927).

In der Tabelle 1 ist ein Überblick über die Gültigkeit der Differenzregel von Lorenz auf Grund der bisherigen Messungen gegeben.

Tabelle 1.

Nr.	Kette	Temp. °C	EMK ber. Volt	EMK beob. Volt	Differenz Volt
1.	Ag/AgCl/PbCl ₂ /Pb	600	0,341	0,319	0,022
		550	0,362	0,337	0,025
2.	Zn/ZnCl ₂ /CdCl ₂ /Cd	650	0,148	0,150	0,002
		600	0,157	0,155	0,002
3.	Zn/ZnCl ₂ /PbCl ₂ /Pb	600	0,284	0,286	0,002
		550	0,289	0,292	0,003
4.	Pb/PbCl ₂ /CdCl ₂ /Cd	650	0,128	0,124	0,004
		600	0,127	0,123	0,004
5.	Zn/ZnCl ₂ /AgCl/Ag	600	0,628	0,427	0,201
		550	0,650	0,473	0,177
6.	Mg/MgCl ₂ /PbCl ₂ /Pb	750	1,361	1,113	0,248
		700	1,362	1,055	0,307
7.	Mg/MgCl ₂ /CdCl ₂ /Cd	750	1,231	0,996	0,235
		720	1,232	0,964	0,268

Die Messungen 1 und 5 stammen von Suchy¹⁾, die Messungen 2 bis 4 von Oppenheimer und die Messungen 6 und 7 von Lorenz und Michael. Wie man sieht, stimmt die Lorenzsche Regel bei Daniellketten mit kleiner EMK befriedigend, bei solchen mit hoher EMK dagegen nicht.

G. Tammann²⁾ hat die Kette Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag zwischen 498 und 696° C gemessen und die erhaltene EMK mit den von Lorenz ohne Glas gemessenen Werten verglichen. Dabei ergaben sich Unterschiede von 0,2 bis 0,3 V, die er als Differenz der Flüssigkeitskette AgCl/PbCl₂ und AgCl/Glas/PbCl₂ ansieht. Tammann weist darauf hin, daß auch aus den übrigen Messungen hervorgeht, daß in den Daniellketten in Salzschnmelzen

¹⁾ R. Suchy, Ztschr. anorgan. Chem. **27**, 152 (1901).

²⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **133**, 267 (1924).

beträchtliche Flüssigkeitsketten auftreten. Nach Tabelle 1 sind bei 600° folgende EMK bestimmt:

Zn/ZnCl₂/AgCl/Ag EMK 0,427 V

Pb/PbCl₂/AgCl/Ag EMK 0,319 V

Die Differenz der EMK dieser beiden Ketten, 0,108 V, sollte gleich der EMK der Kette

Zn/ZnCl₂/PbCl₂/Pb

sein, wenn keine Flüssigkeitsketten auftreten. Tatsächlich wurde jedoch die EMK zu 0,269 V gemessen.

Der Zweck der nachfolgenden Versuche war, durch systematische Messung von Bildungs- und Daniellketten in reinen Salzschnmelzen, bei denen die Elektrodenräume durch Zwischenschaltung von Glas voneinander getrennt waren, den Einfluß des Glases und die Gültigkeit der Differenzregel von Lorenz zu prüfen und ferner durch Messung solcher Ketten in Mischungen geschmolzener Salze Aufschlüsse über die Verhältnisse an der Grenzfläche Schmelzmisch-reines Salz und über Komplexbildung in der Schmelze zu gewinnen.

2. Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Mit wenigen Abänderungen, die dann besonders angeführt sind, wurde bei der vorliegenden Arbeit als Meßzelle die in Figur 1 dargestellte Anordnung benutzt. In dem äußeren Schmelztiegel aus Glas *T*, mit einem inneren Durchmesser von 29 mm, einer Länge von 95 mm und einer Wandstärke von

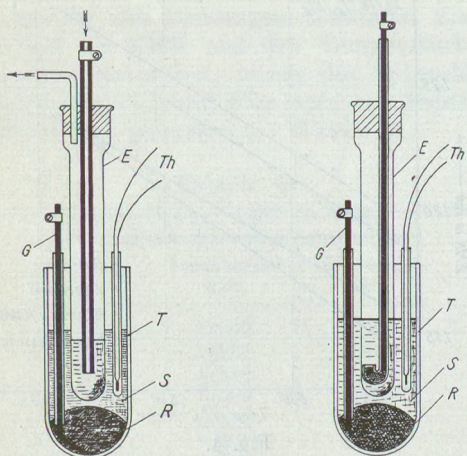


Fig. 1.

Fig. 2.

ca. 2,5 mm, befand sich am Boden, von der Schmelze bedeckt, der Metallregulus *R*. Den Kontakt mit diesem Regulus stellte ein Graphit- oder Kohlestab *G* her, der durch ein passendes Glasrohr von der Schmelze isoliert war. Bei Parallelversuchen wurde kein Unterschied in der EMK bei Verwendung eines Graphit- oder Kohlestabes bemerkt. Da sich ein Graphitstab leichter in geringerer Dicke herstellen ließ, wurde die Mehrzahl der Messungen mit Graphitstäben durchgeführt.

Der Kontaktstab selbst war an seinem oberen Ende mit einer kräftigen Schelle versehen und

wurde von einem leichten Messingband in seiner Lage gehalten. In die Salzschnmelze *S* tauchte von oben her der Einsatz *E* aus Glas, der wiederum bis zu einer gewissen Höhe mit Schmelze gefüllt war. Die zweite Elektrode bestand im Falle einer Bildungskette aus einem Kohlerohr von 200 mm Länge und 4 mm äußerem Durchmesser. Die lichte Weite der Bohrung war 2 mm. Bei Messungen an Daniellketten mit 2 Metallelektroden trat an die Stelle des Kohlerohres ein Metalldraht oder ein Glaslöffel, der in seinem unteren, gebogenen Teile das betreffende Metall in geschmolzenem Zustand enthielt (s. Fig. 2). Der Kontakt wurde hier ebenfalls durch einen Graphitstab erreicht, der durch den Stiel des Glaslöffels hindurchging.

Der Schmelztiegel *T* bestand in den meisten Fällen aus Felsenglas. Der Angriff der Schmelzen auf dieses Material ist beim Bleichlorid und Silberchlorid nicht sehr erheblich. Bei den Silberchloridschmelzen tritt eine Braunfärbung, bei den Bleichloridschmelzen eine leichte Gelbfärbung auf. Unglasierte Porzellantiegel wurden ungleich stärker angegriffen.

Die Einsätze *E* wurden aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Ihre Wandstärke war ca. 1,6 mm. Diese Einsätze waren bis zu 650° noch verwendbar. Bei der Silberchlorid-Bildungskette wurden auch Messungen mit Einsätzen aus anderen Glassorten gemacht.

Die ganze Meßzelle saß bis zum oberen Rand des Tieglers in einem passenden elektrischen Ofen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des ganzen Systems konnte durch entsprechende Einstellung des Heizstromes in weiten Grenzen reguliert werden. Es wurde gewöhnlich bei langsam sinkender Temperatur, ungefähr 1/2 bis 1 Grad pro Minute gemessen. Zur Temperaturmessung diente ein Ni-NiCr-Thermoelement *Th* und ein Millivoltmeter. Das Thermoelement war durch ein Quarzrohr geschützt. Es wurde an den Schmelzpunkten von Sb, Pb, Zn und Cd geeicht.

Anfangs wurde die EMK der Zellen mit einem Quadrantenelektrometer, später mit einem Röhrenvoltmeter gemessen. Die Schaltung dieses Gerätes zeigt Fig. 3. Als Röhre diente eine Telefunken RE 124 mit einer Steilheit von ca. 2 mA/V. Mit Hilfe der Gitterbatterie *B* und des Potentiometers *P* konnte die Gittervorspannung so gewählt werden, daß praktisch kein Gitterstrom auftrat. Von der Heizbatterie her wurde über den Widerstand *P*₁ der Anodenruhestrom kompensiert. Der Schalter *S* gestattete den einen Pol der Meßzelle oder zur Kontrolle der Nullage den negativen Pol der Gitterbatterie an das Gitter der Röhre zu legen. Die Spannung der Zelle konnte mit Hilfe eines Kompensationskreises, auf dem die kompensierende Spannung direkt abgelesen wurde, kompensiert werden.

Bei den Messungen an Ketten mit einer Chlorelektrode wurde Bombenchlor, das vorher durch

2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geschickt wurde, direkt in die Schmelze geleitet. Dieses Chlor enthielt allerdings nach der Analyse noch 0,8 Vol.-% Verunreinigungen, die sich aus CO_2 , CO , O_2 und N_2 zusammensetzten. Im Interesse der Vereinfachung der Apparatur, sowie der dadurch bedingten Erleichterung beim Regulieren und Konstanthalten des Chlorstromes, wurde davon abgesehen, das Gas vollständig zu reinigen.

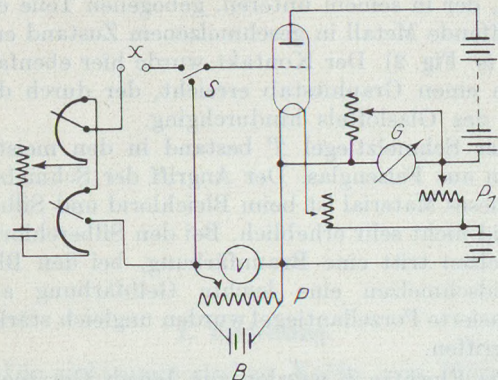


Fig. 3.

Das Chlor wurde mit einer Geschwindigkeit von 220 bis 260 Blasen pro Minute, gezählt in der Waschflasche, durch die Kohlelektrode in die Schmelze geleitet. Unter diesen Umständen wurde die Sättigung der Elektrode und der Schmelze bereits nach 2 bis 4 Stunden erreicht. Dann änderte sich die EMK der Kette fast nicht mehr. Bei einzelnen Messungen, insbesondere bei den Messungen der Bleichloridkette, mußte 6 bis 8 Stunden Chlor eingeleitet werden, bis die Sättigung erreicht war.

Während das Silberchlorid keiner besonderen Vorbehandlung bedurfte, wurde ein Teil des Bleichlorids nach dem Verfahren von Grünauer¹⁾ durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Schmelzen unter dauerndem Einleiten von Salzsäure entwässert. Es ergab sich aber im Laufe der Messungen, daß bei den Ketten mit so vorbehandeltem Bleichlorid keine andere EMK auftrat als bei Ketten, deren Bleichlorid nur gut getrocknet war. Infolgedessen wurde das Bleichlorid der Ketten mit Bleichlorid-Kaliumchlorid-Schmelzgemischen nur vorgetrocknet.

3. Messungsergebnisse.

a) Die Bleichlorid-Bildungskette.

Zur Messung der Bleichlorid-Bildungskette wurde reinstes Salz und reinstes Metall der Firma Merck verwandt. Es wurde eine große Zahl von Meßreihen durchgeführt, von denen jedoch einige nur zur Orientierung dienten. Tabelle 2 enthält die Mittelwerte von 9 Meßreihen, die an verschiedenen Zellen für ein Intervall von 635 bis 515 Grad ge-

¹⁾ S. Grünauer, Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 389 (1904).

wonnen wurden. Die Übereinstimmung der Werte untereinander ist befriedigend, die maximale Abweichung der EMK der verschiedenen Ketten vom jeweiligen Mittelwert beträgt im Maximum 6 mV. Der Glaseinsatz bestand bei den Messungen aus Jenaer Geräteglas.

Tabelle 2.
Pb/PbCl₂/Cl₂. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{\max}	Temp. °C	EMK	Δ_{\max}
635	1,168	0,001	565	1,205	0,005
625	1,170	0,006	555	1,212	0,002
615	1,175	0,005	545	1,218	0,004
605	1,181	0,005	535	1,223	0,006
595	1,188	0,005	525	1,229	0,004
585	1,195	0,003	515	1,235	0,003
575	1,199	0,003			

Δ_{\max} gibt hier, wie auch in den folgenden Tabellen, die maximale Abweichung der einzelnen EMK-Werte vom Mittelwert in Volt an.

Der Schmelzpunkt des Bleichlorids wurde bei 505° gefunden, während Lorenz und Weber 506° angeben.

Unterhalb des Schmelzpunktes des Bleichlorids weichen die Einzelwerte stark voneinander ab, sie sind deshalb in die Tabelle nicht aufgenommen. Diese Erscheinung ist auf den mangelhaften Kon-

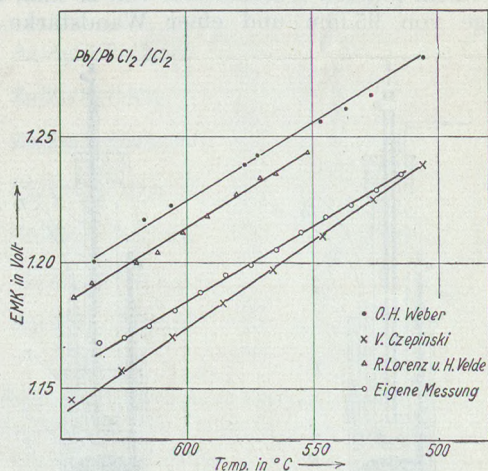


Fig. 4.

takt zwischen der auskristallisierenden Schmelze, dem Glas und der Elektrode, sowie auf Sättigungsschwierigkeiten zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte von Czepinski¹⁾, Weber²⁾, sowie von Lorenz und Velde in die Figur eingetragen. Von diesen sind die von Lorenz und Velde die neuesten, sie unterscheiden sich von den unsrigen um

¹⁾ V. Czepinski, Ztschr. anorgan. Chem. **19**, 208 (1899).

²⁾ O. H. Weber, Ztschr. anorgan. Chem. **21**, 305 (1899).

etwa 30 mV. Allen Messungen gemeinsam ist der lineare Abfall der EMK mit wachsender Temperatur. Man sieht jedoch, daß der Temperaturkoeffizient der Kette bei Trennung der Elektrodenräume durch eine Glasschicht ein anderer ist als ohne Glas. Er beträgt bei der Kette von Lorenz und Velde $-6,5 \cdot 10^{-4}$ V/Grad, bei der unstrigen $-6,0 \cdot 10^{-4}$ V/Grad.

b) Die Silberchlorid-Bildungskette.

Als Metallelektrode diente bei den Messungen der Silberchlorid-Bildungskette ein Feinsilberdraht, der in die Salzschmelze im Tiegel eintauchte. Der Einsatz bestand wieder aus Jenaer Geräteglast. Tabelle 3 gibt die Mittelwerte von 6 Messungen an dieser Bildungskette wieder.

Tabelle 3.
Ag/AgCl/Cl₂. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
630	0,857	0,002	550	0,878	0,002
620	0,859	0,001	540	0,879	0,003
610	0,860	0,002	530	0,882	0,003
600	0,864	0,004	520	0,885	0,003
590	0,868	0,006	510	0,889	0,003
580	0,870	0,002	500	0,891	0,003
570	0,873	0,004	490	0,893	0,004
560	0,876	0,003	480	0,895	0,005

Um den Einfluß zu untersuchen, den die Glasorte des für die Messungen benutzten Einsatztiegels auf die EMK und den Temperaturkoeffizienten der Kette hat, wurde die Silberchlorid-Bildungskette auch mit Einsätzen aus Supremax- und Felsenglas gemessen (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.
Ag/AgCl/Cl₂. EMK in Volt.

Temp. °C	Supremaxglas EMK	Felsenglas EMK
704	0,862	0,866
694	0,861	0,866
684	0,862	0,866
674	0,863	0,866
664	0,864	0,867
654	0,865	0,868
644	0,866	0,867
634	0,867	0,868
624	0,868	0,868
614	0,869	0,870

In Fig. 5 ist die Messung von Tabelle 3 mit der ersten von Tabelle 4 und den Ergebnissen von Suchy¹ zusammengestellt. Während bei den Messungen von Suchy die EMK mit steigender Temperatur etwas stärker als linear absinkt, zeigen die Messungen mit Glaseinsätzen in den untersuchten Temperaturgebieten einen streng linearen Verlauf. Voraussetzung dabei ist allerdings, daß die obere

¹) R. Suchy, Ztschr. anorgan. Chem. 27, 152 (1901).

Temperaturgrenze der Messung der Haltbarkeit des Glases angepaßt wird. Supremax- und Felsenglaseinsätze lassen sich bei höheren Temperaturen verwenden als solche aus Geräteglast. Die graphische Auswertung ergibt für Geräteglast einen Temperaturkoeffizienten von $-2,9 \cdot 10^{-4}$ V/Grad, für Supremaxglas $-1 \cdot 10^{-4}$ V/Grad, für Felsenglas $-0,5 \cdot 10^{-4}$ V/Grad.

Die Werte der mit Glaseinsätzen gemessenen EMK liegen teils oberhalb, teils unterhalb der von Suchy ohne Glaseinsatz gemessenen EMK.

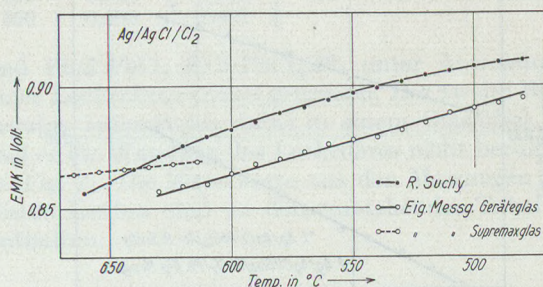


Fig. 5.

Man sollte zunächst annehmen, daß bei der Messung einer Bildungskette mit Glaseinsatz zwischen den beiden Seiten der Glasschicht keine Potentialdifferenz auftritt, da sie mit derselben Schmelze in Berührung sind. Die Unterschiede der EMK und der Temperaturkoeffizienten bei den Ketten der Tabelle 2 und 4 weisen jedoch darauf hin, daß offenbar geringe Potentialdifferenzen an den Glasschichten einstellen. Diese können veranlaßt sein durch die minimalen Ströme, die bei der Messung die Glasschicht passieren müssen.

c) Die Kette Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag.

Im Gegensatz zu den Bildungsketten war bei Einschaltung einer Trennungsschicht aus Glas bei den Daniellketten eine wesentlich veränderte EMK zu erwarten. Infolgedessen wird sich auf eine solche Kette die Lorenzsche Differenzrechnung nicht mehr direkt anwenden lassen. 6 Messungen an der Kette Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag ergaben folgende Mittelwerte.

Tabelle 5.
Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
636	0,151	0,005	576	0,181	0,005
626	0,157	0,005	566	0,186	0,005
616	0,162	0,005	556	0,191	0,007
606	0,166	0,003	546	0,196	0,007
596	0,169	0,004	536	0,203	0,007
586	0,175	0,005			

Die erhaltenen elektromotorischen Kräfte sind gegenüber den Werten von Suchy stark erniedrigt, liegen jedoch bedeutend höher als die von Tamman, wie nachstehende Übersicht zeigt.

Temp. °C	Tammann	Suchy	Eigene Messung
628	0,057	0,311	0,158 Volt
530	0,111	0,339	0,203 „

Die Differenzen zwischen den Werten für die von Suchy in einem Lochrohrsystem gemessenen Kette und den eigenen Werten mit Glaseinsatz stellen den Einfluß des Glases auf die Vorgänge an der Grenzfläche beider Salze dar. Auch die Temperaturkoeffizienten beider Ketten weichen

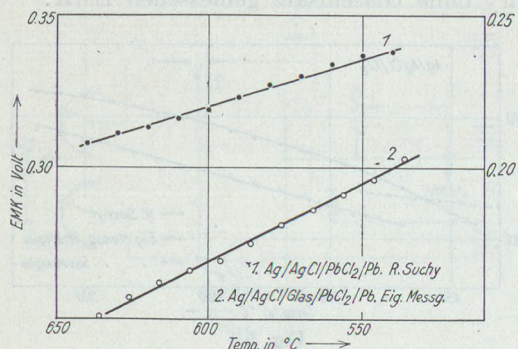


Fig. 6.

stark voneinander ab. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 6 der Messungsergebnisse geht hervor, daß bei dieser Kette die EMK mit der Temperatur stärker sinkt als bei der Messung von Suchy. In der Figur gilt der Maßstab auf der linken Ordinate für die Messungen von Suchy, der auf der rechten für die eigenen Messungen.

d) Die Ketten $\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ und $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$.

In der ersten dieser beiden Ketten ist die Bildung des Bleichlorids, in der zweiten die des Silberchlorids der elektromotorisch wirksame Vorgang. Hier waren die Messungen insofern schwierig, als eine gewisse Abhängigkeit von der Sättigung der Chlorelektrode beobachtet wurde. Gleichwohl zeigte eine einzelne Kette, wenn die Sättigung nach einiger Zeit erreicht war und nichts an der Stärke des Chlorstromes geändert wurde, eine Konstanz auf lange Zeit. Besonders bei der Kette $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ war die Streuung der Werte sehr groß, so daß die Messungen an dieser Kette als unsicher gelten müssen. Die Mittelwerte aus je 4 bzw. 7 Messungen finden sich in den folgenden Tabellen.

Tabelle 6.

$\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{\max}	Temp. °C	EMK	Δ_{\max}
616	1,111	0,012	556	1,059	0,006
606	1,020	0,011	546	1,067	0,005
596	1,029	0,009	536	1,074	0,005
586	1,037	0,006	526	1,082	0,003
576	1,043	0,005	516	1,093	0,003
566	1,052	0,006			

Tabelle 7.

$\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{\max}	Temp. °C	EMK	Δ_{\max}
630	1,128	0,024	570	1,119	0,031
620	1,126	0,025	560	1,118	0,029
610	1,125	0,026	550	1,117	0,029
600	1,123	0,026	540	1,116	0,030
590	1,122	0,026	530	1,114	0,031
580	1,121	0,027	520	1,113	0,032

Die Streuung der Werte bei der Kette $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ist sehr groß, sie beträgt 24 bis 30 mV. Aus der graphischen Darstellung der Mes-

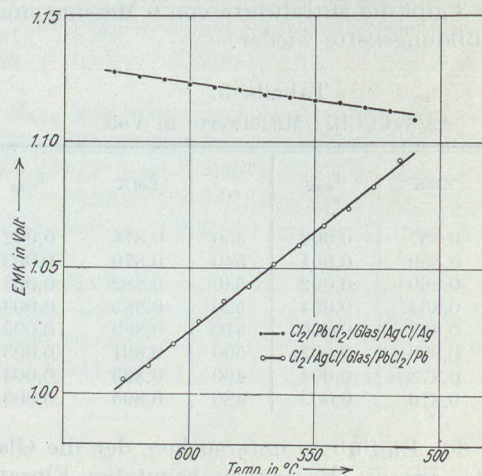


Fig. 7.

sungen in Fig. 7 geht hervor, daß bei beiden Ketten die EMK linear mit der Temperatur verläuft. Es ist auffallend, daß die EMK der Kette $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ mit der Temperatur zunimmt.

e) Auswertung der Messungen an den Ketten mit reinen Salzen.

Nach der Differenzrechnung von Lorenz sollte die Differenz der Bildungsketten $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2 - \text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$ die EMK der Daniellkette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ergeben. Das ist in der Tat der Fall:

	550° C	600° C	
$\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$	1,215	1,184 V	}
$-\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$	0,878	0,864 V	
$\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$ berechnet	0,337	0,320 V	
$\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$ von Suchy gemessen	0,337	0,319 V	

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung ist also hier vollständig.

Will man andererseits feststellen, ob in den Ketten $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ und $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$ die Potentialdifferenz $\text{PbCl}_2/\text{Glas}/\text{AgCl}$ von dem Elektrodenvorgang in der Silberchloridschmelze unabhängig ist, so kann man dies ebenfalls durch Differenzrechnung prüfen:

	550° C	600° C	
Pb/PbCl ₂ /Glas/AgCl/Cl ₂	1,064	1,025 V	}
Pb/PbCl ₂ /Glas/AgCl/Ag	0,193	0,168 V	
Ag/AgCl/Cl ₂ berechnet	0,871	0,857 V	
Ag/AgCl/Glas/AgCl/Cl ₂ gemessen	0,878	0,864 V	

Auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend, es ist also die Potentialdifferenz PbCl₂/Glas/AgCl von dem Elektrodenvorgang in der Silberchlorid-schmelze unabhängig.

Bei den Bildungsketten wurden demnach bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Glasschicht Werte erhalten, durch die die Lorenzsche Differenzregel für den Fall der Kette Pb/PbCl₂/AgCl/Ag vollkommen bestätigt wird. Durch die Einschaltung der Glattrennungsschicht werden bei der Messung der Bildungsketten alle Schwierigkeiten behoben, die bei den früheren Autoren durch teilweise sehr komplizierte Anordnungen beseitigt werden mußten.

Bei der Messung der Daniellketten mit Glattrennungsschicht zwischen den beiden Salzen bildet sich eine zusätzliche Potentialdifferenz MeCl/Glas/Me₁Cl, die die EMK der Kette außerordentlich stark beeinflußt. Ihre Entstehung ist auf die veränderten Wanderungsverhältnisse an der Grenzfläche zurückzuführen. Nach der Lorenzschen Auffassung sollten nur die Chlorionen durch die Grenzfläche wandern. Da aber die Anionen im Glase nach den Versuchen von Warburg, Kraus, u. a., praktisch festliegen, werden die Wanderungsverhältnisse an der Grenzfläche grundlegend geändert, d. h. es müssen jetzt beim Arbeiten der Kette Metallionen die Grenzfläche passieren. Damit wird aber auch die Potentialdifferenz MeCl/Glas/Me₁Cl von der Zusammensetzung des Glases abhängig, womit sich die Diskrepanz zwischen der Messung von Tammann und der unsrigen an der Kette Pb/PbCl₂/AgCl/Ag erklären ließe.

4. Ketten mit Bleichlorid-Kaliumchlorid-Schmelzgemischen.

- a) Die Konzentrationsketten
Pb/2 PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb
und Pb/PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb.

Um die Verhältnisse an der Grenzfläche zwischen reinem Salz und Salzgemisch zu untersuchen, wurden die Konzentrationsketten Pb/PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb

Tabelle 8.

Pb/2 PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
630	0,048	0,003	550	0,036	0,002
620	0,046	0,002	540	0,034	0,002
610	0,043	0,003	530	0,033	0,002
600	0,039	0,003	520	0,031	0,002
590	0,038	0,002	510	0,031	0,003
580	0,037	0,003	500	0,029	0,001
570	0,036	0,004	490	0,027	0,002
560	0,036	0,002			

Tabelle 9.

Pb/PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
630	0,079	0,004	540	0,068	0,002
620	0,078	0,004	530	0,066	0,002
610	0,077	0,003	520	0,065	0,001
600	0,076	0,003	510	0,064	0,001
590	0,074	0,003	500	0,060	0,002
580	0,072	0,003	490	0,056	0,002
570	0,071	0,002	480	0,052	0,001
560	0,070	0,002	470	0,047	0,002
550	0,069	0,002			

und Pb/2 PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb unter Anwendung eines Lochrohrsystemes gemessen. Der zweite Bleiregulus befand sich dabei in einem Glaslöffel, so daß er die Wandung des Lochrohres nicht berührte (s. Fig. 2). Die Mittelwerte aus den Messungen an diesen Ketten sind in den vorstehenden Tabellen enthalten.

- b) Die Bildungsketten Pb/2 PbCl₂·KCl/Cl₂ und Pb/PbCl₂·KCl/Cl₂.

Die entsprechenden Bildungsketten wurden unter Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durch eine Schicht aus Jenaer Glas gemessen. Die Mittelwerte aus den Meßreihen sind in den folgenden Tabellen angegeben und in Fig. 8 aufgetragen.

Tabelle 10.

Pb/2 PbCl₂·KCl/Cl₂. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
626	1,234	0,002	516	1,294	0,003
616	1,239	0,002	506	1,299	0,002
606	1,244	0,003	496	1,304	0,001
596	1,249	0,002	486	1,310	0,001
586	1,255	0,003	476	1,315	0,001
576	1,260	0,003	466	1,321	0,001
566	1,266	0,002	456	1,329	0,003
556	1,271	0,002	446	1,335	0,002
546	1,277	0,002	436	1,340	0,002
536	1,282	0,003	426	1,346	0,001
526	1,288	0,003			

Tabelle 11.

Pb/PbCl₂·KCl/Cl₂. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{max}	Temp. °C	EMK	Δ_{max}
630	1,270	0,005	500	1,337	0,004
620	1,275	0,002	490	1,342	0,004
610	1,280	0,004	480	1,347	0,004
600	1,285	0,003	470	1,350	0,005
590	1,291	0,003	460	1,358	0,005
580	1,296	0,004	450	1,365	0,004
570	1,301	0,003	440	1,372	0,005
560	1,306	0,003	430	1,379	0,003
550	1,312	0,004	420	1,385	0,003
540	1,317	0,003	410	1,387	0,005
530	1,321	0,003			
520	1,327	0,004			
510	1,332	0,005			

Die Schmelzgemische dieser Ketten wurden vor der Messung zusammengeschmolzen. Wie aus Fig. 8 hervorgeht, stellen die EMK-Temperaturkurven aus den Mittelwerten dieser Ketten bis in die Gegend von 470° C eine fast vollkommene Gerade dar. Von da ab wächst der Temperaturkoeffizient, ohne daß diese Erscheinung auf das

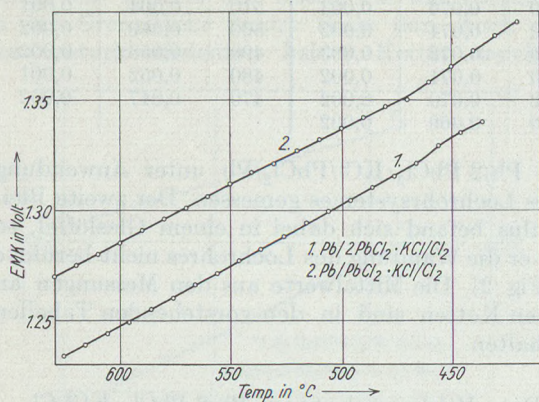


Fig. 8.

Erstarren der Schmelzen zurückgeführt werden kann (Schmelzpunkt der Gemische 430 und 405°). Bei allen Einzelmessungen war dieses Anwachsen des Temperaturkoeffizienten deutlich zu bemerken.

Lorenz und Fox¹⁾ fanden für die Kette Pb/PbCl₂·KCl/Cl₂ bei 600° 1,237 V.

c) Daniellketten mit Schmelzgemischen.

In gleicher Weise wie die Daniellketten mit reinen Salzen wurden die Daniellketten mit Schmelzgemischen unter Trennung der beiden

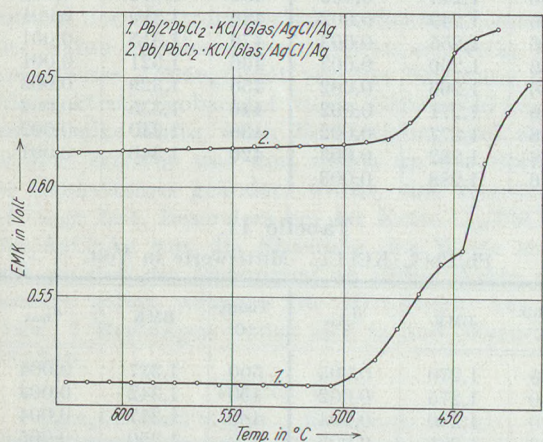


Fig. 9.

Salze durch eine Glasschicht gemessen. Die folgenden Mittelwerte sind in Fig. 9 aufgetragen.

¹⁾ R. Lorenz und M. G. Fox, Ztschr. physikal. Chem. 63, 109 (1908).

Tabelle 12.

Pb/2 PbCl₂·KCl/Glas/AgCl/Ag. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{\max}	Temp. °C	EMK	Δ_{\max}
626	0,511	0,002	516	0,510	0,003
616	0,511	0,002	506	0,510	0,003
606	0,511	0,002	496	0,516	0,002
596	0,511	0,002	486	0,522	0,004
586	0,511	0,002	476	0,536	0,008
576	0,511	0,002	466	0,552	0,006
566	0,511	0,003	456	0,566	0,006
556	0,510	0,003	446	0,582	0,008
546	0,510	0,002	436	0,612	0,012
536	0,510	0,002	426	0,635	0,029
526	0,510	0,002			

Tabelle 13.

Pb/PbCl₂·KCl/Glas/AgCl/Ag. Mittelwerte in Volt.

Temp. °C	EMK	Δ_{\max}	Temp. °C	EMK	Δ_{\max}
630	0,616	0,003	520	0,619	0,005
620	0,616	0,003	510	0,619	0,005
610	0,616	0,003	500	0,620	0,005
600	0,617	0,003	490	0,621	0,005
590	0,617	0,003	480	0,622	0,005
580	0,617	0,003	470	0,630	0,009
570	0,618	0,003	460	0,642	0,015
560	0,618	0,004	450	0,662	0,021
550	0,618	0,004	440	0,668	0,017
540	0,619	0,004	430	0,673	0,018
530	0,619	0,004			

Es ist auffallend, daß durch die Beimischung von Kaliumchlorid zum Bleichlorid die EMK der Daniellkette gegenüber der Kette mit reinem Bleichlorid und Glasdiaphragma mehr als dreifach wird. Das weist darauf hin, daß in diesem Falle an dem Glasdiaphragma sehr hohe Potentiale auftreten.

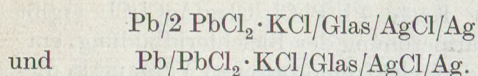
d) Auswertung der Messungen an den Ketten mit Schmelzgemischen.

Die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsketten sollten sich mit Hilfe der Lorenzschen Differenzregel aus den entsprechenden Bildungsketten berechnen lassen.

	550° C	600° C
Pb/2 PbCl ₂ ·KCl/Cl ₂	1,274	1,246 V
— Pb/PbCl ₂ /Cl ₂	1,215	1,184 V
Pb/2 PbCl ₂ ·KCl/PbCl ₂ /Pb		
berechnet	0,059	0,062 V
Pb/2 PbCl ₂ ·KCl/PbCl ₂		
gemessen	0,035	0,041 V
Pb/PbCl ₂ ·KCl/Cl ₂	1,312	1,285 V
— Pb/PbCl ₂ /Cl ₂	1,215	1,184 V
Pb/PbCl ₂ ·KCl/PbCl ₂ /Pb		
berechnet	0,097	0,101 V
Pb/PbCl ₂ ·KCl/PbCl ₂ /Pb		
gemessen	0,069	0,076 V

Die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind bei beiden Ketten recht erheblich. Ähnliche Differenzen ergeben sich bei

der Berechnung der Konzentrationsketten aus der Differenz der Daniellketten



Offensichtlich lassen sich bei derartig gebauten Ketten die elektromotorischen Kräfte nicht nach der Differenzregel berechnen, sondern es treten an den Grenzflächen Salzgemisch-reines Salz besondere Diffusionspotentiale auf.

Während bei den Ketten mit reinen Salzen praktisch stets ein linearer Verlauf der EMK-Temperaturkurve bis zum Schmelzpunkt des Salzes gefunden wurde, ändert sich der Temperaturkoeffizient der Ketten mit Schmelzgemischen schon oberhalb des Schmelzpunktes der Gemische. Diese Änderung tritt bei allen Ketten in der Gegend von 500° ein. Bei den Bildungsketten kommt diese Änderung besonders bei der Kette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}/\text{Cl}_2$, als der Kette mit dem niedriger schmelzenden Elektrolyten, zum Ausdruck. Man könnte zunächst daran denken, diese Erscheinung in diesem Falle mit der Bildung einer Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ im Schmelzfluß zu erklären. Diese Verbindung tritt aber in dem von Lorenz und Ruckstuhl¹⁾ aufgestellten PbCl_2 -KCl-Diagramm nicht auf. Vielmehr zeigt sich an dieser Stelle ein eutektischer Punkt. Bei der Zusammensetzung $2 \text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ tritt allerdings in dem Diagramm eine Verbindung dieser Zusammensetzung auf. Sehr deutlich zeigt sich die Änderung des Temperaturkoeffizienten bei den Daniellketten mit Bleichlorid-Kaliumchlorid-Schmelzgemischen (s. Fig. 9). In Hinblick auf die Natur der Potentialdifferenz Schmelze/Glas/Schmelze und deren großen Einfluß auf die EMK der Kette ließe sich diese Erscheinung am einfachsten mit der Bildung von komplexen Anionen in der Bleichlorid-Kaliumchlorid-Schmelze erklären. Die Bildung der Komplexe würde dann in der Gegend von 500° C einsetzen. Gegen diese Annahme scheint allerdings das sehr plötzliche Anwachsen des Temperaturkoeffizienten, besonders bei der Daniellkette $\text{Pb}/2 \text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ zu sprechen.

Die Möglichkeit der Existenz von komplexen Verbindungen in geschmolzenen Bleichlorid-Kaliumchlorid-Gemischen hat Lorenz nach den Überführungsversuchen mit Ruckstuhl²⁾ angenommen. Diese Versuche wurden bei 415° C durchgeführt, also weit unterhalb der Temperatur, bei der bei unseren Messungen die Änderung des Temperaturkoeffizienten bemerkt wurde.

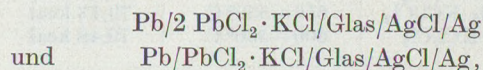
Hildebrand und Ruhle³⁾ maßen ebenfalls Bildungsketten mit Kaliumchlorid-Bleichlorid-

¹⁾ R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Ztschr. anorgan. Chem. 51, 71 (1906).

²⁾ R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Ztschr. anorgan. Chem. 52, 41 (1906).

³⁾ I. H. Hildebrand und G. C. Ruhle, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 722 (1927).

Schmelzgemischen und berechneten daraus die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Aktivitätskoeffizient des geschmolzenen Bleichlorids. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Komplexe KPb_2Cl_5 , K_2PbCl_4 und K_4PbCl_6 in der Schmelze beständig sein können, und daß daneben nicht ionisiertes PbCl_2 in Lösung ist. Sie stellen fest, daß die Aktivitäten bei 600° C höher sind als bei 506° C, daß somit die Dissoziation der Komplexe mit steigender Temperatur anwächst. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der eigenen Messungen, da sich hier, z. B. bei den Ketten



eine kleine Änderung des Temperaturkoeffizienten schon oberhalb von 500° C bemerkbar macht. Bei den Bildungsketten selbst sind die Effekte klein, werden also auch später bemerkt. Auffallend ist jedoch, daß, wie sowohl bei der Kette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}/\text{Cl}_2$ als auch bei der Kette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}/\text{Glas}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ gefunden wird, in einem gewissen Intervall unterhalb von 500° C nochmals eine Konstanz des Temperaturkoeffizienten eintritt. Es ist deshalb durchaus wahrscheinlich, daß in einer solchen Schmelze zunächst verschiedene Komplexe oder komplexe Ionen mit den Ionen der Salze im Gleichgewicht sind, das sich dann mit sinkender Temperatur zugunsten einer Art verschiebt.

5. Berechnung der Wärmetönungen.

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionen in den Ketten isotherm und reversibel geleitet sind, läßt sich die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung auf sie anwenden. Die Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck, man erhält also die Wärmetönung bei konstantem Druck W_p für den Umsatz eines Moles nach:

$$W_p = A_n - T \left(\frac{\partial A_n}{\partial T} \right)_p$$

Zur Berechnung von W_p setzt man die maximale Nutzarbeit $A_n = n \cdot F \cdot E$ und erhält:

$$W_p = n \cdot F \cdot \left(E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right).$$

Bei allen Ketten, mit Ausnahme der Ketten mit Schmelzgemischen, wurde der Temperaturkoeffizient in den untersuchten Intervallen konstant gefunden. Damit ist das Kopp-Neumannsche Gesetz erfüllt und die Wärmetönung wird für das ganze Intervall konstant.

Zum Vergleich wurden aus thermischen Daten mit Hilfe des Kirchhoffschen Satzes die bei Zimmertemperatur bestimmten Wärmetönungen für die Versuchstemperatur umgerechnet.

¹⁾ R. Lorenz und H. Velde, loc. cit.



Die Bildungswärme des Bleichlorids kann aus den Bildungsketten mit reinem Bleichlorid und aus den Bildungsketten mit Bleichlorid-Kaliumchlorid-Schmelzgemischen berechnet werden. In der folgenden Übersicht sind diese Werte zusammengestellt. Zur Berechnung von W_p wurde eine EMK eingesetzt, die aus einer, durch die Mittelwerte gelegten Geraden entnommen wurde.

Kette	Temperaturintervall	W_p
Pb/PbCl ₂ ·KCl/Cl ₂	620—510° C	78,73 kcal
Pb/2 PbCl ₂ ·KCl/Cl ₂	616—550° C	79,13 kcal
Pb/PbCl ₂ ·KCl/Cl ₂	600—550° C	79,48 kcal

Aus thermischen Daten berechnet sich die Wärmetönung für den Umsatz eines Moles PbCl₂ zu 81,05 kcal, wenn man die Bildungswärme des Bleichlorids bei Zimmertemperatur zu 85,70 kcal (Koref u. Braune¹⁾) die Schmelzwärme des PbCl₂ zu 5,81 cal (Ehrhardt¹⁾) und die Schmelzwärme des Bleis zu 1,16 kcal annimmt.

Unterhalb des Schmelzpunktes der Salze konnte der Temperaturkoeffizient nicht mit Sicherheit bestimmt werden, deshalb wurde auch keine Berechnung der Wärmetönung durchgeführt. Für die Bildungswärme des Bleichlorids berechnen Lorenz und Velde²⁾ für ein Intervall von 559,9 bis 809,4° C 82,1 kcal

Für das Silberchlorid ergibt sich aus der Bildungskette eine Bildungswärme von 25,66 kcal für eine Temperatur von 610 bis 490° C.

Im Gegensatz zu Lorenz und Czepinski³⁾ wurde der Temperaturkoeffizient der Silberchlorid-Bildungskette innerhalb des Meßintervalles konstant gefunden. Als mittlere Wärmetönung geben Lorenz und Czepinski 25,73 kcal an, was sich mit unserem Wert sehr gut deckt.

In der Daniellkette Pb/PbCl₂/AgCl/Ag vollzieht sich die Reaktion $Pb + 2 AgCl = PbCl_2 + 2 Ag$. Daher sollte die Wärmetönung dieser Kette gleich sein der Differenz der Bildungswärmen von 1 Mol PbCl₂ und 2 Molen AgCl. Für diese Differenz ergibt sich, berechnet aus den Wärmetönungen der gemessenen Bildungsketten, 27,41 kcal. Aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung ergibt sich für diese Kette bei einem Temperaturkoeffizient von $-4,8 \cdot 10^{-4}$ V/Grad ein W_p von 27,25 kcal. Dieser Wert bezieht sich auf die mit Glaseinsatz gemessene Kette. Er stimmt mit der oben angegebenen Differenz der Bildungswärmen gut überein. Durch das Einschalten des Glases an der Grenzfläche der Salze werden also EMK und Temperaturkoeffizient derart geändert, daß sich die Änderun-

gen kompensieren und der richtige Wert für die Wärmetönung resultiert.

Für die Kette Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Cl₂ ergibt sich die Wärmetönung der Bleichloridbildung, entsprechend dem elektromotorischen Vorgang in dieser Kette. Bei 586° C wurde für diese Kette eine Wärmetönung von 78,4 kcal berechnet.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurden systematische Messungen der EMK von Bildungs- und Daniellketten im Schmelzfluß ausgeführt, bei denen die Elektrodenräume durch Glasdiaphragmen voneinander getrennt waren.

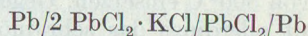
2. Die EMK der Bildungskette Pb/PbCl₂/Cl₂ und Ag/AgCl/Cl₂ wird durch die Einschaltung eines Glasdiaphragmas etwas verschoben, obwohl an beide Seiten des Diaphragmas dieselbe Schmelze grenzt. Auch ist der Temperaturkoeffizient in den Zellen mit Diaphragma ein anderer als in denen ohne. EMK und Temperaturkoeffizient der Ketten hängen von der Glassorte des Diaphragmas ab.

3. Bei der Daniellkette Pb/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag weichen EMK und Temperaturkoeffizient stark von der ohne Glasschicht gemessenen Kette ab. Bei 628° C beträgt die EMK im ersten Falle 0,158 V, im zweiten 0,311 V. Die Differenz kommt auf Rechnung der Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen PbCl₂/Glas/AgCl.

4. Die EMK der mit Glasdiaphragmen gemessenen Ketten ändert sich linear mit der Temperatur, der Temperaturkoeffizient ist negativ. Eine Ausnahme bildet die Kette Cl₂/PbCl₂/Glas/AgCl/Ag deren EMK einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.

5. Die Differenzregel von Lorenz läßt sich auch auf die Bildungsketten mit Glasdiaphragmen anwenden.

6. Es wurden ferner die Konzentrationsketten



und Pb/PbCl₂·KCl/PbCl₂/Pb ohne Diaphragma, die Bildungsketten Pb/2 PbCl₂·KCl/Cl₂ und Pb/PbCl₂·KCl/Cl₂ mit Diaphragma, sowie die Daniellketten Pb/2 PbCl₂·KCl/Glas/AgCl/Ag und Pb/PbCl₂·KCl/Glas/AgCl/Ag gemessen. Bei den Bildungs- und Daniellketten mit Schmelzgemischen verläuft der Temperaturkoeffizient der EMK bei höherer Temperatur linear, bei tieferer Temperatur steigt er stärker als linear an. Dieser Verlauf wird auf die Bildung von Komplexen in der Schmelze zurückgeführt.

Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

¹⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl.

²⁾ R. Lorenz und H. Velde, loc. cit.

³⁾ R. Lorenz und V. Czepinski, loc. cit.

Lebenslauf und Bildungsgang des Ernst Albert Rau.

8. Juli 1905 geboren zu Oberlahnstein/Rh.

Ostern 1914 bis 1924: Gymnasium zu Oberlahnstein/Rh.

Ab Wintersemester 1924: Technische Hochschule Stuttgart.

1. Nov. 1927: Diplomvorprüfung daselbst.

6. Mai 1929: Diplomhauptprüfung daselbst.

Mai 1929 bis Okt. 1930 Ausführung vorliegender Dissertation.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

III

38249

Politechniki Gdańskiej

Lehrbuch der Differentialrechnung

von Dr. phil. med. Albert Kneser

Leipzig, Verlag von B.G. Teubner, 1901

1. Auflage, 1901, 120 Seiten, 1/2 Mark

2. Auflage, 1907, 120 Seiten, 1/2 Mark

3. Auflage, 1910, 120 Seiten, 1/2 Mark

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Printed in Germany.