

HANDBUCH DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. G. BREDIG

Band 11: Abteilung I

**ELEKTROCHEMIE
GESCHMOLZENER SALZE**

VON

DR. RICH. LORENZ

PROFESSOR FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE AM EIDGEN. POLYTECHNIKUM
ZÜRICH

UND

DR. F. KAUFLE

PRIVATDOZENT AM EIDGEN. POLYTECHNIKUM ZÜRICH

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1909

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH

VOLHARD, J., Justus von Liebig. Zwei Bände 1909. I. Band: IX, 456 S. mit Bildnis in Heliogravüre. II. Band: VI, 438 S. mit Bildnis in Heliogravüre. Preis M. 22.—, geb. M. 24.—. Luxus-Ausgabe auf Velinpapier in 30 nummerierten Exemplaren hergestellt, von denen nur 20 in den Handel kommen. Preis geb. in Ganzleder M. 60.—.

Literarisches Zentralblatt. Längst erwartet, ist das Buch nun erschienen von einem der Wenigen, welche diesem großen Geiste persönlich nahe standen und noch unter den Lebenden weilen. Kannte man Bruchstücke aus dem Leben dieses Heroen, war die eine Seite oder die andere seiner Tätigkeit gewürdigt worden und gibt es gute Arbeiten in dieser Richtung, so fehlte doch die richtige Zusammenfassung, es fehlte uns die Darstellung, welche diesen Geisteshelden aus einem Guß in der richtigen Auffassung uns zeigte. Wenn das Erscheinen dieses Werkes nahezu mit dem Zurücktreten Vs. zusammenfällt, so wollen wir den Dank für diese Gabe abstaten, mit der er sich selbst ein Denkmal gesetzt hat. . . . Nicht nur für Chemiker, auch für weitere Kreise ist dieses Denkmal der Dankbarkeit errichtet, wir haben es mit der Darstellung eines Stückes Wissenschaft aus der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu tun. Der Preis ist für das Gebotene besonders niedrig zu bezeichnen.

Chemiker-Zeitung. Neben den Denkmalern in Erz und Stein hat Liebig nun auch ein würdiges literarisches Denkmal erhalten: in der vorliegenden zweibändigen Biographie hat J. Volhard ein Werk geschaffen, das dauernd Liebig zur Ehr, uns aber zur Lehr dienen wird. Um Liebig als Menschen und Lehrer in allen Zügen und Wandlungen uns vorzuführen, bedurfte es eines Mannes, der zu dem großen Meister von Jugend auf in naher Beziehung gestanden; um die geniale Kraftnatur Liebigs, sein in Lieben und Hasen, Arbeiten und Forschern gleich leidenschaftliches Wesen im richtigen Lichte vor uns stehen zu lassen, war ein Mann erforderlich, der über die leidenschaftslose geklärte Ruhe des Alters verfügt. Um die schier unfaßbare Leistungsfähigkeit Liebigs auf allen Gebieten der Chemie ausführlich zu schildern und auf ihre bleibende Bedeutung abzus hatzen, mußte der Biograph ein Chemiker sein, der selbst zu den Meistern gezählt wird. . . . In der Volhard'schen Biographie haben die deutschen Chemiker einem ihrer Allergrößten ein Ehrenkmal errichtet. Diese Liebig-Biographie sollte ein Hausbuch jedes Chemikers werden; wer sie erst einmal durchgelesen hat, wird sie immer wieder hervorsuchen, denn sie wirkt auf unser Gemüt und auf unsern Geist, und indem sie uns Liebig bewundern und verehren lehrt, läßt sie uns seinen Biographen lieb gewinnen.

BOLTZMANN, L., Populäre Schriften. [VII, 440 Seiten.] 1905. M. 10.—; geb. M. 11.—.

Die Populären Schriften des zu früh Verstorbenen sind von verschiedenem Inhalt, teils Reden, teils populärwissenschaftliche Vorträge, Abhandlungen mehr philosophischen Inhalts, Rezensionen usw. Die Anschauungen des Verfassers sind immer originell, und deshalb werden seine Populären Schriften nicht nur im Kreise der Fachgenossen sondern weit darüber hinaus Freunde finden.

BEILSTEINS Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage. Neu bearbeitet von Prof. E. Winterstein und Dr. G. Trier in Zürich. [VI, 80 S.] 1909. M. 2.—, geb. M. 2.60.

Die Anleitung, die früher im Verlag von Quandt & Händel erschien, ist in dieser neuen Auflage einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen worden. Durch Aufnahme eines allgemeinen Teiles wurde den modernen Anschauungen in der analytischen Chemie Rechnung getragen. Ich hoffe, daß hierdurch seine Beliebtheit sich auch weiterhin erhalten wird.

BUNGE, G., von, Lehrbuch der organischen Chemie für Mediziner. In 17 Vorträgen. [IV, 268 S.] 1906. M. 7.—, geb. M. 8.25.

Chemiker-Zeitung: Während an elementar geschriebenen Lehrbüchern der organischen Chemie für Mediziner kein Mangel herrscht, versucht Verf. dem Mediziner das große Tatsachenmaterial in 17 Vorträgen etwas eingehender vorzuführen. Es ist ihm in vortrefflicher Weise gelungen, den gewaltigen Stoff derart festzulegen zu formen, daß er das Interesse des Lesers nicht allein zu erregen, sondern auch festzuhalten versteht. Im 1. Vortrage wird der Aufschwung der organischen Chemie in den letzten Dezennien durch Anführung der wichtigsten Synthesen der organischen Chemie illustriert. Prof. Dr. E. Lippmann-Wien.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. 3., völlig umgearbeitete Auflage. [XII, 120 Seiten mit 68 Abbildungen.] 1904. M. 2.40; geb. M. 3.—.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskurses zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt. . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, daß kein Chemiker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfällige Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8°. [48 Seiten mit 3 Figuren.] 1908. M. 1.—.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physiologen, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis oft schlimme Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

GIBBS, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik. Deutsch bearbeitet von Ernst Zermelo. [XI, 216 Seiten.] 1905. M. 10.—; geb. M. 11.—.

Das letzte Werk des jüngst verstorbenen amerikanischen Physikers wird hiermit dem deutschen Publikum in einer guten Übersetzung geboten. Es ist der erste Versuch, die statistischen und die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in der Mechanik, wie sie auf verschiedenen Gebieten der Physik, namentlich aber in der kinetischen Gastheorie unentbehrlich sind, unabhängig von ihrem Anwendungsgebiet auf sicherer Grundlage mathematisch streng zu entwickeln.

HANTZSCH, A., Grundriß der Stereochemie 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [VIII, 188 S.] 1904. M. 5.60; geb. M. 6.40.

Trotz vielfacher Erweiterung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses durchweg gewahrt. Bei dem Streben nach möglicher Konzentration des Inhaltes sind alle Detailangaben vermieden und die Literaturnachweise auf das notwendigste beschränkt worden. Für die Brauchbarkeit des Buches spricht neben dem Erfordernis einer neuen Auflage der Umstand, daß das Buch sowohl eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Englische und ins Russische gefunden hat.

ELEKTROCHEMIE GESCHMOLZENER SALZE

VON

DR. RICH. LORENZ

PROFESSOR FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE AM EIDGEN. POLYTECHNIKUM
ZÜRICH

UND

DR. F. KAUFLEDER

PRIVATDOZENT AM EIDGEN. POLYTECHNIKUM ZÜRICH

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH

1909

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Im Gegensatz zu dem dreibändigen Werk von R. LORENZ „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“ (Halle a. S.) waren wir für den vorliegenden Teil des BREDIGSchen Handbuches bestrebt, unsere Arbeit so wenig als möglich historisch zu gestalten, sondern nur das hervorzuheben, was nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vor strenger Kritik Stand hält. Hierbei haben wir uns bemüht, überall, auch bei den Arbeiten aus dem eigenen Laboratorium, die Grenzen lieber enger als weiter zu ziehen, in dem Bestreben, für die Elektrochemie der geschmolzenen Salze ein vollkommen modernes, kurz und knapp geschriebenes Büchlein zu schaffen, das neben seiner Aufgabe, als Nachschlagebuch zu dienen, als Ganzes gelesen werden kann. Auch dem Studenten soll es als Behelf bei der praktischen Laboratoriumsarbeit in die Hand gegeben werden. Wenn hierbei der Umfang des Werkchens nicht groß geworden ist, so rührt dies davon her, daß, wie schon LORENZ in den Vorreden zu seinem größeren Werke hervorgehoben hat, die Forschung auf dem Gebiete der Elektrochemie der geschmolzenen Salze gegenwärtig eben erst aus dem mehr historisch-empirischen Zustande in den methodisch-rationellen überzugehen im Begriffe steht. Wenn es uns gelungen ist, den letzteren so scharf als möglich hervorzuheben, so ist der Zweck unseres Werkchens erfüllt.

Zu besonderem Danke sind wir dem Herausgeber Herrn Prof. BREDIG, sowie der Verlagsbuchhandlung verpflichtet für die Freundlichkeit, womit sie unseren Wünschen betreffs des Erscheinens dieses Werkes entgegengekommen sind.

Zürich, im Frühjahr 1909.

Richard Lorenz und Felix Kaufler.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Die Eigenschaften der geschmolzenen Salze	I
1. Schmelzpunkt	1
2. Schmelzwärme	3
3. Spezifisches Gewicht	3
4. Innere Reibung	4
5. Leitvermögen	6
a) Das Leitvermögen der festen Verbindungen	7
b) Das Leitvermögen geschmolzener Salze	9
c) Leitfähigkeitstabelle	13
6. Oberflächenspannung	21
7. Die Metallnebel	22
II. Die Arbeitsmethoden	24
1. Die Erzeugung der Temperaturen für das Arbeiten mit geschmolzenen Salzen	24
2. Die Vorbereitung der Salze für die Elektrolyse	26
3. Die Apparate zur Elektrolyse geschmolzener Salze	28
III. Das Faradaysche Gesetz	31
1. Das FARADAYsche Gesetz	31
2. Die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze	32
3. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von den Versuchsbedingungen	33
IV. Die elektromotorischen Kräfte	39
1. Theoretisches	39
2. Experimentelles Material	45
3. Konzentrationsketten	48
4. Die Brennstoffelemente und die Knallgaskette	49
5. Die Störungen der EMK. bei Ketten mit geschmolzenen Salzen	51
6. Polarisation	51
7. Zersetzungsspannung	54
8. Das Verhalten von Salzgemischen bei der Elektrolyse	56
V. Ionentheorie	57
Die elektrolytische Dissoziation der geschmolzenen Salze	57
VI. Spezieller Teil	61
1. Alkalimetalle	61
Lithium	61
Natrium	62
Kalium	66
Cäsium und Rubidium	69
2. Erdalkalien	70
Beryllium	70
Magnesium	70
Calcium	72
Strontium	73
Baryum	73

	Seite
3. Erdmetalle	74
Aluminium	74
Die seltenen Erden	75
4. Schwermetalle	78
Mangan, Eisen, Chrom, Nickel	78
Wolfram	78
Uran	79
Kupfer	79
Silber	79
Zink	80
Cadmium	80
Zinn	81
Blei	81
Wismut	81
Antimon	81
5. Die Elektrolyse geschmolzener organischer Salze	81
Namenregister	83
Sachregister	84

I. Die Eigenschaften der geschmolzenen Salze.

1. Schmelzpunkt.

Trotz der großen Anzahl der vorliegenden Schmelzpunktangaben ist das wirklich verlässliche Beobachtungsmaterial relativ gering, wie schon aus den überaus großen Abweichungen der Resultate der verschiedenen Forscher hervorgeht, indem Differenzen von 100 und mehr Graden vorkommen.¹ Der Grund hierfür liegt zum Teil in unzureichenden Versuchsanordnungen, zum Teil auch darin, daß die Definition der hohen Temperaturen erst in den letzten Jahrzehnten eine wirklich präzise geworden ist.

Eine verlässliche Bestimmung des Schmelzpunktes von hochschmelzenden Salzen ist nur durch Aufnahme der Abkühlungskurve² der Schmelze möglich, indem der Haltepunkt die Erstarrungstemperatur angibt, und gleichzeitig das Konstantbleiben der Temperatur, solange noch flüssige Phase vorhanden ist, ein Kriterium für die Reinheit der Substanz abgibt und beweist, daß beim Schmelzen keine Zersetzung eingetreten ist.

Die Temperaturmessung geschieht entweder durch ein Thermolement (Platin, Platinrhodium) in Verbindung mit einem Zehntelmillivoltmeter oder einem Spiegelgalvanometer von entsprechender Empfindlichkeit³ oder nach neueren Vorschlägen mittels Widerstandsthermometer, oder bei ganz hohen Temperaturen mit dem Wannerypyrometer. Die Abkühlungskurve wird am besten so aufgenommen, daß die Substanz in einem Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glase oder Porzellan im elektrischen Widerstandsofen über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Durch eine geeignete Führung muß das Thermolement, resp. Widerstandsthermometer möglichst in der Mitte der Schmelze gehalten werden, da beim Berühren der Gefäßwandung Fehler entstehen.⁴ Nach dem Ausschalten des Stromes findet infolge der großen Wärmeisolation durch den Ofen eine sehr langsame Abkühlung statt. Man liest die Temperatur am besten alle 10 Sekunden ab.

Verlässliche Bestimmungen dieser Art liegen insbesondere von HÜTNER und TAMMANN,⁵ RUFF und PLATO,⁶ PLATO⁷ und LORENZ mit seinen Mitarbeitern WEBER,⁸ RUCKSTUHL,⁹ KALMUS,¹⁰ FOX¹¹ vor.

Nachstehend mögen einige Schmelzpunktangaben von Salzen folgen, von denen die mit einem Stern * bezeichneten auch zur approximativen Kontrolle der Pyrometer dienen können. Die genaue Eichung¹² hat nach den Angaben

¹ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabelle p. 269 u. f. — ² Vgl., insbesondere die Arbeiten von TAMMANN. — ³ Eine bequeme Versuchsanordnung ist bei LORENZ und KALMUS, Z. Physik. Chem. **59**, p. 17 (1907) beschrieben. — ⁴ Eine zweckentsprechende Form der Gefäße ist bei R. LORENZ und W. RUCKSTUHL, Z. anorg. Chem. **51**, p. 71 (1906) beschrieben. — ⁵ Z. anorg. Chem. **43**, p. 215 (1905). — ⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, p. 2357 (1903). — ⁷ Z. Physik. Chem. **55**, p. 721 (1906); **58**, p. 350 (1907). — ⁸ Z. anorg. Chem. **21**, p. 305 (1899). — ⁹ Z. anorg. Chem. **51**, p. 72 (1906). — ¹⁰ Z. Physik. Chem. **59**, p. 17 (1907). — ¹¹ Diss. Zürich. — ¹² KOHLRAUSCH, Praktische Physik.

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

der physikalischen Reichsanstalt mit Bezug auf das Wasserstoffthermometer, resp. durch Vergleich mit einem geeichten Instrument zu erfolgen.

Tabelle der Schmelz- und Siedepunkte von Salzen.¹

Substanz	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Lithiumchlorid	606	
Natriumfluorid	980	
Natriumchlorid	820 ⁵ 804,1 ⁶	
Natriumbromid	749 ⁵ 795 ⁶	
Natriumjodid	664	
Kaliumfluorid	885	
Kaliumchlorid	778 ⁵ 772,3 ⁶ 771 ⁷	
Kaliumbromid	740	
Kaliumjodid	680 ⁵ 705 ⁶	
Lithiumcarbonat	735	
Natriumcarbonat	853	
Kaliumcarbonat	894	
Natriumnitrat	308	
Kaliumnitrat	339	
Lithiumsulfat	359	
Natriumsulfat	897	
Kaliumsulfat	1074	
Rubidium-sulfat	1074	
Cäsium-sulfat	1019	
Calciumchlorid	773,9	
Strontiumchlorid	871	
Baryumfluorid	1280	
Baryumchlorid	958,9	
Zinkchlorid	365	730
Cadmiumchlorid	590 ⁸ 560 ¹¹	964 ⁸
Cadmiumbromid	um 580 ⁸	863 ⁸
Bleichlorid	506 ⁸ 493 ⁹ 498 ¹⁰ 498 ¹¹	956 ⁸
Bleibromid	367 ¹⁰ 372 ¹¹	920 ⁸
Silberchlorid	460 450 ⁸	über 1200
Silberbromid	426	über 1300
Silberjodid	530	
Kupferchlorür	434	ca. 1000
Kaliumbichromat	397 ¹⁰	

Im Anschlusse hieran seien noch einige Schmelz- und Siedepunkte von Metallen und sonstigen, für das Arbeiten mit geschmolzenen Salzen wichtigeren Stoffen angeführt, von denen die exakten Angaben für Eichungszwecke ebenfalls mit einem * bezeichnet sind.

Substanz	Schmelzpunkt	Siedepunkt (b = Druck in mm Hg)
Aluminium	657,9*	
Antimon	630	
Baryum	850	
Blei	326,9*	
Cadmium	321,7*	$778^0 + \frac{b - 760^*}{9}$
Calcium	780	
Chrom	1515	
Eisen	1545	
Gold	1063,5*	
Kalium	62,5	758 ²

¹ Die Indizes bezeichnen die Beobachter entsprechend der vorstehenden Zusammenstellung.
— ² RUFF und JOHANNSEN, Ber. d. deutschen chem. Ges. **37**. (1905) 3602.

Substanz	Schmelzpunkt	Siedepunkt (b = Druck in mm Hg)
Kupfer	1084,1* (Luftabschluß)	
Magnesium	632,6*	
Natrium	97	878 ¹
Nickel	1484	
Palladium	1587	
Platin	1780	
Quecksilber	- 38,85	357*
Schwefel	115	444,7 + 0,088 (b -760)
Silber	961,5* (Luftabschluß)	
Wismut	269,2*	1435
Zink	419*	$918 + \frac{b - 760^*}{8}$
Zinn	232*	

2. Schmelzwärme.

Über die Bestimmung der hierher gehörenden Schmelzwärmen liegen Arbeiten von EHRHARDT² und PLATO³ vor. PLATO benutzte für die direkte Bestimmung ein Nitrobenzolkalorimeter; indem er die so gewonnenen Werte als Basis benutzte, konnte er dann durch Vergleich der Abkühlungskurven unter sonst gleichen Umständen die Schmelzwärmen ohne Benutzung eines Kalorimeters bestimmen.

Substanz	Schmelzwärme (Kalorie pro Kilogramm)
PbCl ₂ ¹	20,90
PbBr ₂ ²	12,34
PbJ ₂ ³	11,50
NaCl	123,5
KCl	86
SrCl ₂	25,6
CaCl ₂	53,9
BaCl ₂	27,5
NaF	186,1
KF	108,1
HgJ ⁴	9,6
AgNO ₃ ⁴	17,9

3. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung⁵ geschieht nach TAMMANN mittels eines Senkkörpers unter Anwendung der analytischen Wage, nach LORENZ am einfachsten nach dem Prinzip der MOHR-WESTPHALSchen Wage; als Senkkörper dient wegen der hohen Arbeitstemperatur und zur Vermeidung eines chemischen Angriffes der Schmelze am besten ein Platinzylinder von ca. 10 g Gewicht. Der Aufhängedraht muß wesentlich länger sein, als bei der üblichen Versuchsanordnung, um eine Ausdehnung der Wagebalken durch die strahlende Wärme des geschmolzenen Salzes zu verhindern (40—50 cm). Außerdem wird die Wage gegen Wärme und eventuell sublimierende Dämpfe so geschützt, daß sie vom Ofen durch eine Asbestplatte getrennt wird,

¹ RUFF und JOHANNSEN, Ber. d. deutschen chem. Ges. **37**, p. 3602 (1905). — ² WIED. Ann. **24**, p. 257 (1885). — ³ Z. Physik. Chem. **55**, p. 710 (1906); **58**, p. 350 (1907); **63**, (1908) 447. — ⁴ GULNCHANT, C. R. **145**, (1907) 320. — ⁵ BRUNNER, Z. anorg. Chem. **38**, p. 352 (1904).

welche nur eine, für den Durchgang des Drahtes notwendige Öffnung besitzt. Man kann überdies die vom Ofen aufsteigenden Dämpfe absaugen. Die Veränderung des Volumens des Senkkörpers mit der Temperatur ist entsprechend der Tabelle von HOLBORN und DAY¹ für den Ausdehnungskoeffizienten des Platins zu berücksichtigen.

Durch Vergleich des spezifischen Gewichtes bei verschiedenen Temperaturen ist nach diesem Verfahren der thermische Ausdehnungskoeffizient leicht bestimmbar.

Eine derartige Untersuchung liegt von LORENZ, FREI und JABS² vor. Hierbei wurde bemerkt, daß zur Vermeidung von Störungen durch am Aufhänge-draht erstarrendes Salz die Messung bei langsam steigender Temperatur vorgenommen werden muß.

Die Dichte reiner Salze, sowie von Salzgemischen läßt sich recht befriedigend durch lineare Formeln wiedergeben.

Substanz	Dichte	Temperaturintervall
Kaliumnitrat	2,044 - 0,0006 <i>t</i>	348— 492
Natriumnitrat	2,12 - 0,0007 <i>t</i>	320— 515
Bleichlorid	5,627 - 0,00144 <i>t</i>	522— 740
Bleibromid	6,175 - 0,00145 <i>t</i>	600— 800
Kadmiumchlorid	3,731 - 0,000685 <i>t</i>	600— 800
Kaliumbromid	2,626 - 0,00081 <i>t</i>	600— 800
Natriumchlorid	1,986 - 0,00054 <i>t</i>	800—1000
Kaliumchlorid	1,963 - 0,00057 <i>t</i>	800—1000
Natriumbromid	2,9325 - 0,0008 <i>t</i>	780— 950
Lithiumchlorid	1,762 - 0,00043 <i>t</i>	800—1000

Mischungen.

Substanz	Dichte	Temperaturintervall
N Mole PbCl ₂ , (1-N) Mole KCl	$2,3375 - \frac{7}{8000} t + \left(3,316 - \frac{28,1}{50000} t \right) N$	500—900
N Mole PbCl ₂ , (1-N) Mole BaCl ₂	$3,46 - \frac{8}{30000} t + \left(2,04 - \frac{1}{1000} t \right) N$	
N Mole PbBr ₂ , (1-N) Mole KBr	$3,48 - \frac{1}{600} t + \left(2,786 + \frac{1}{15000} t \right) N$	

4. Innere Reibung.

Da man für die Elektrolyse geschmolzener Salze den Transport der Elektrizität gerade so wie bei den Lösungen durch Ionen annehmen muß, ist für die Beurteilung dieses Vorganges, ebenso wie für die Diffusionsprozesse an den Elektroden die Kenntnis der inneren Reibung notwendig. Die Messung wird am einfachsten nach der Ausflußmethode vorgenommen, indem man aus einem Gefäß mit angesetzter Kapillare zunächst Wasser oder eine andere Flüssigkeit von bekannter innerer Reibung unter konstantem Druck ausfließen läßt, die Zeit bestimmt und damit jene vergleicht, die das geschmolzene Salz zum Ausfließen braucht.³ Eine Korrektur für die thermische Ausdehnung des Gefäßes ist nicht erforderlich, da nach dem POISEUILLESchen Gesetz für die Ausflußgeschwindigkeit im Zähler und Nenner die linearen Dimensionen in der gleichen Potenz vorkommen, sich also die Ausdehnungsfaktoren aufheben. Bezeichnet man die

¹ HOLBORN u. DAY (LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, p. 207). — ² Z. Physik. Chem. 61. p. 468 (1908). — ³ FOUSSEREAU, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 5. p. 241, 317 (1885).

innere Reibung mit η , den Druck mit p und die Ausflußzeit mit t , und die auf den Versuch mit Wasser bezüglichen Größen mit dem Index w , jene auf die Substanz bezüglichen mit dem Index s , so erhält man

$$\eta_s = \eta_w \frac{p_s t_s}{p_w t_w}.$$

Über die Dimensionen des Apparates, sowie einige kleine anzubringende Korrekturen vgl. LORENZ und KALMUS,¹ welche folgende Werte ermittelten:

T bedeutet die Temperatur, η die innere Reibung im absoluten Maß ($\text{cm}^{-1} \text{g sec}^{-1}$), Δ die Abnahme für je 1° Temperaturerhöhung.

Natriumnitrat			Kaliumnitrat		
T	η	Δ	T	η	Δ
308	0,02919	0,000132	333	0,02970	0,000140
318	0,02787	126	343	0,02830	137
328	0,02661	119	353	0,02693	130
338	0,02542	103	363	0,02563	121
348	0,02439	105	373	0,02442	115
358	0,02334	0,000097	383	0,02327	111
368	0,02237	95	393	0,02216	107
378	0,02142	85	403	0,02109	102
388	0,02057	80	413	0,02007	
398	0,01977	77			
408	0,01900	72			
418	0,01828				

Bleichlorid			Bleibromid		
T	η	Δ	T	η	Δ
498	0,05532	0,000471	372	0,1019	0,00139
508	0,05061	401	382	0,08800	0,000740
518	0,04660	360	392	0,08060	590
528	0,04300	280	402	0,07470	500
538	0,04020	235	412	0,06970	435
548	0,03785	197	422	0,06535	402
558	0,03588	170	432	0,06133	388
568	0,03418	136	442	0,05745	361
578	0,03282	117	452	0,05384	349
588	0,03165	108	462	0,05035	335
598	0,03057	101	472	0,04700	320
608	0,02956		482	0,04380	307
			492	0,04073	

Eine sehr genaue Untersuchung von inneren Reibungen wurde von GOODWIN und MAILEY² ausgeführt; sie benutzten Platinkapillaren, wodurch sich die Notwendigkeit ergab, die Beobachtung der Ausflußzeit zu modifizieren, da eine direkte Ablesung des Momentes, wo die Flüssigkeitsoberfläche eine Marke passiert, infolge der Undurchsichtigkeit des Apparates unmöglich ist. Es wurden daher zwei voneinander unabhängige Platinkontakte in verschiedener Höhe in den oberen Behälter des Viskosimeters eingesetzt und mit je einem Induktorium und Telefon verbunden. Die Stromunterbrechung am oberen Kontakt bezeichnete den Beginn, jene des unteren Kontaktes das Ende der Durchflußzeit.

Für Kalium- und Natriumnitrat wurden Werte erhalten, die mit jenen von

¹ LORENZ u. KALMUS, Z. Phys. Chem. **59**, p. 244 (1907). — ² Physical Review **26**, p. 28 (1908).

LORENZ und KALMUS gut übereinstimmten, ferner wurden folgende Resultate erhalten:

Lithiumnitrat		Silbernitrat	
T	η	T	η
259	0,0559	244	0,0377
269	0,0510	265,5	0,0328
274	0,0485	275	0,0305
284	0,0450	309	0,0261
310	0,0369	342	0,0230
319	0,0348		
344	0,0294		

Bestimmungen der inneren Reibung von Quecksilberbromid und -jodid, sowie von Mischungen derselben wurden von BECK¹ ausgeführt.

Eine Methode, die vielleicht etwas ungenauer ist, aber für hochschmelzende Salze sehr große Vorteile bietet, wurde von FAWSITT² für geschmolzene Salze ausgearbeitet. Sie beruht auf der Beobachtung der Dämpfung, welche eine Platte aus Eisen, Platin oder feuerfestem Ton bei der Schwingung innerhalb der Schmelze erleidet.

Bei Kaliumnitrat und Natriumnitrat wurden die Resultate von LORENZ und KALMUS sowie von GOODWIN und MAILEY bestätigt, ferner wurden folgende Werte ermittelt:

Natriumchlorid		Natriumbromid		Kaliumchlorid	
T	η	T	η	T	η
841	0,0130	762	0,0142	790	0,0142
850	0,0120	766	0,0135	835	0,0121
896	0,0101	780	0,0128	920	0,0099
924	0,0097	880	0,0109	1035	0,0071

Kaliumbromid		Lithiumchlorid	
T	η	T	η
745	0,0148	617	0,0181
775	0,0134	645	0,0164
805	0,0119	675	0,0141
862	0,0105	742	0,0125
		765	0,0114

Bezüglich der Mischungen geschmolzener Salze sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Bei vergleichbaren Temperaturen, z. B. 20⁰ über dem Schmelzpunkt, haben Natrium- und Kaliumsalze annähernd die gleiche innere Reibung. Der Schmelzpunkt ist ein scharfer Knickpunkt, von dem aufwärts die innere Reibung nahezu linear verläuft.

5. Leitvermögen.

Gewöhnlich unterscheidet man metallisches und elektrolytisches Leitvermögen, die derart definiert werden, daß die Metalle (Leiter 1. Klasse) ohne Zersetzung leiten und das Leitvermögen mit steigender Temperatur abnimmt, während die

¹ Z. Physik. Chem. 58. p. 425 (1907). — ² Journ. Chem. Soc. 69. p. 1299 (1908).

Elektrolyten (Leiter 2. Klasse) beim Durchgang des Stromes zerlegt werden und mit steigender Temperatur besser leiten. Beide Arten des Leitvermögens finden sich sowohl im festen als im flüssigen Aggregationszustande der Materie. Da das Verhalten der festen Elektrolyten für das Verständnis der geschmolzenen Salze wichtig ist, möge ihr Verhalten parallel zu jenem der flüssigen Elektrolyten besprochen werden.

Es fragt sich zunächst, welches Kriterium für die Leitfähigkeit als das maßgebendere bezeichnet werden soll, die Zersetzung oder der Temperaturkoeffizient. Wie bei der Besprechung der Abweichungen vom FARADAYSchen Gesetz gezeigt wird, finden sich alle Übergänge von der genauen Realisierung der quantitativen Abscheidung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden bis zu jenem extremen Falle, wo die abgeschiedenen Produkte durch Nebelbildung oder Lösung vollständig im Elektrolyten bleiben, durch Wirbelbewegung oder Diffusion an die entgegengesetzten Elektroden anlangen und dort mit den anderen Zersetzungsprodukten unter Rückbildung des ursprünglichen Elektrolyten reagieren. (Reststrom oder Konvektionsstromphänomen.) Findet dies statt, so ist keine Zersetzung zu bemerken, da sich ja die Zersetzungsprodukte gleich wieder vereinigen, und man wäre versucht, von metallischer Leitung zu sprechen. Daß dies unrichtig wäre, ergibt sich am einfachsten daraus, daß das Bleichlorid bei 956° (seinem Siedepunkt) beim Stromdurchgang weder Blei noch Chlor abscheidet, obwohl aus der Betrachtung seines Verhaltens bei niederen Temperaturen der ausschließlich elektrolytische Charakter seines Leitvermögens klar hervortritt.

Es ist daher gerechtfertigt, das Leitvermögen immer dann als elektrolytisches zu bezeichnen, wenn die Abscheidung von Zersetzungsprodukten auch nur durch das Auftreten einer Polarisation nachgewiesen werden kann und selbst, wenn dies nicht möglich wäre, auch jene Fälle dazuzuzählen, bei welchen das Leitvermögen einen in weitem Intervalle positiven Temperaturkoeffizienten hat.¹ Eine gewisse Schwierigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus der Betrachtung einiger Elemente, die ebenfalls einen positiven Temperaturkoeffizienten haben wie Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, da ja bei einem Element anscheinend die Möglichkeit einer elektrolytischen Leitung ausgeschlossen ist. Jedoch zeigt es sich, daß diese Elemente sämtlich in allotropen Modifikationen vorkommen, von denen einzelne den Metallen näher stehen und daß diese Modifikationen verschieden gut leiten. Das Verhältnis der einzelnen Molekül-gattungen variiert mit der Temperatur, wie sich auch im Verhalten des Schwefels ersehen läßt, ebenso ergeben die Untersuchungen von MARC² eine Bestätigung der bereits von WERNER SIEMENS ausgesprochenen Ansicht über das Vorliegen verschiedener Selenmodifikationen bei verschiedenen Temperaturen.

Der positive Temperaturkoeffizient ist also nur dann ein Beweis für den elektrolytischen Charakter des Leitvermögens, wenn sonstige chemische Veränderungen ausgeschlossen sind.

a) Das Leitvermögen der festen Verbindungen.

Die in der Literatur beschriebenen Fälle, bei welchen feste Verbindungen einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen, ohne daß man ursprünglich eine Elektrolyse beobachten konnte, ließen sich alle nachträglich in einwandfreier Weise erklären.

¹ Nach den Untersuchungen KÖNIGSBERGERS kommt auch den Elektrolyten ein gewisses metallisches Leitvermögen infolge ihres Gehaltes an Elektronen zu; jedoch ist für die Beurteilung der elektrolytischen Vorgänge diese Art der Elektrizitätsleitung ohne Einfluß. — ² Z. anorg. Chem. 37. p. 459.

So zeigte es sich, daß das feste Kupfersulfür,¹ sofern es rein ist, beim Stromdurchgang feine Kupferfäden an der Kathode abscheidet; an der Anode bildet sich Kupfersulfid, und es tritt eine Polarisation auf; ebenso leitet festes Schwefelsilber² elektrolytisch, es scheidet sich Silber ab, nur verhindert der abgeschiedene Schwefel infolge seines Widerstandes bald den weiteren Stromdurchgang. In beiden Fällen kann man folgende Erscheinung beobachten: Da das Leitvermögen des Metalles unvergleichlich größer ist, als jenes des Salzes, so wird, so wie einmal an der Kathode ein dünner Metallfaden sich abgeschieden hat, fast die ganze Elektrizitätsmenge durch denselben fließen und durch weitere Metallabscheidung, immer an der Spitze desselben, ihn sehr schnell bis zur Anode verlängern, wodurch dann ein metallischer Kurzschluß erfolgt. Der Widerstand des Systems nimmt in diesem Falle rapid ab, eine weitere Zerlegung tritt natürlich dann nicht mehr ein.

Ähnliche, nur noch kompliziertere Verhältnisse scheinen beim festen Quecksilberjodid³ vorzuliegen, bei dessen Elektrolyse man zwar Polarisation nachweisen kann, jedoch sind die entstandenen Jodmengen sehr gering und Quecksilber wird nicht frei. Zunächst bildet sich an der Kathode Quecksilberjodür, und dieses wird in das Innere diffundieren; dann entstehen durch die Selbstersetzung des Jodürs nach der Formel $2\text{HgJ} = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}$ leitende Quecksilberteilchen, und man kann in diesem Falle von einem genau definierten System überhaupt nicht sprechen.

Auch für das feste Fluorblei⁴ konnte durch das Auftreten einer Polarisation das Vorliegen elektrolytischer Leitung nachgewiesen werden.

Das Leitvermögen der festen Oxyde ist ein elektrolytisches, es gilt dies auch für die Oxyde,⁴ welche zur Herstellung der Glühkörper der Nernstlampen benutzt werden.

Bereits FARADAY⁵ erkannte das Leitvermögen der Salze im festen Zustande als elektrolytisches. Mit der Leitfähigkeit fester Salze hat sich dann noch eine Anzahl von Forschern beschäftigt, welche fanden, daß eine große Reihe von Salzen auch im festen Zustande ein ausgesprochenes Leitvermögen aufweist, und es liegen viele Angaben qualitativer und quantitativer Art darüber vor. Jedoch ist die genaue quantitative Bestimmung dadurch sehr erschwert, daß sich beim Erkalten der geschmolzenen Masse meist Sprünge bilden; ferner ist es oft schwer, einen guten Kontakt mit den Elektroden herzustellen, so daß die Zahlen einigermaßen differieren.

Durch Drucksteigerung wird nach GRAETZ⁶ das Leitvermögen in einigen Fällen sehr stark erhöht, z. B. bei den Silberhaloiden durch Erhöhung des Druckes von 1 Atm. auf 4000 Atm. etwa auf das 200fache.

Dieser Befund ist insofern interessant, als hoher Druck auch in anderer Hinsicht⁷ wie z. B. bezüglich Plastizität und Reaktionsgeschwindigkeit festen Körpern einigermaßen den Charakter von Flüssigkeiten verleiht.

Bei lichtempfindlichen Salzen wird das Leitvermögen durch Bestrahlung⁸ verändert.

Auch das Leitvermögen des Glases, Quarzes, Porzellans ist elektrolytischer Natur, genauere Angaben hierüber finden sich in den Arbeiten von BEETZ,⁹ WARBURG und TEGETMEIER,¹⁰ FOUSSEREAU,¹¹ POINCARÉ.¹²

¹ HITTORF, POGG. Ann. **84**. p. 1 (1851). — ² HITTORF, POGG. Ann. **84**. p. 20 (1851). — ³ BEETZ, POGG. Ann. **92**. p. 457 (1854). — ⁴ BEETZ, POGG. Ann. **92**. p. 461 (1854). — ⁵ Philos. Transactions, p. 507 (1833), OSTWALDS Klassiker Nr. 86. — ⁶ WIED. Ann. **20**. p. 314 (1886). — ⁷ SPRING. Bull. Acad. Roy. de Belg. 1878—1884. — ⁸ ARRHENIUS, Wiener Akad. Ber. **96**. p. 831; Beibl. d. Physik **12**. p. 119. — ⁹ POGG. Ann. **92**. p. 452 (1854); Jubelband p. 23 (1874). — ¹⁰ WIED. Ann. **32**. p. 442 (1887); **41**. p. 18 (1890). — ¹¹ Ann. de Chim. et de Phys. [6] **5**. p. 375 (1885). — ¹² Ann. de Chim. et de Phys. [6] **21**. p. 378 (1890).

Zur approximativen Orientierung für praktische Zwecke seien hier einige Zahlen von BERTZ angeführt, der verschiedene Glassorten bei höheren Temperaturen untersuchte:

- I. weißes französisches Spiegelglas,
- II. grünes Flaschenglas,
- III. schweres Bleiglas.

Spezifische Leitfähigkeit in cm/ohm^1

	I	II	III
200	$0,866 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$0,281 \cdot 10^{-6}$
250	8,22 „	26,9 „	2,57 „
300	53,1 „	151 „	14,3 „
350	274 „	704 „	107,— „

Bei hohen Temperaturen wächst also das Leitvermögen des Glases zu beträchtlichen Werten und man muß bei exakten Versuchen darauf Rücksicht nehmen. Wesentlich vorteilhafter ist es in solchen Fällen, Porzellan anzuwenden, für welches nach den Untersuchungen von POINCARÉ über das Porzellan von BAYEUX folgende Zahlen gelten:

Leitvermögen in cm/ohm^1

400	$6,8 \cdot 10^{-6}$
450	11,2 „
500	14,9 „
550	18,2 „
600	23,0 „
650	26,5 „
700	28,9 „
750	33,0 „
800	39,8 „
850	43,8 „
900	50,2 „

Quarz zeigt, je nach dem vorhergehenden Erhitzen wechselnden Widerstand. Gefäße aus geschmolzenem Quarz haben ein sehr geringes Leitvermögen und sind daher auch in dieser Hinsicht für das Arbeiten mit geschmolzenen Salzen vorteilhaft.

Von besonderem Interesse sind jene Untersuchungen, bei denen das Leitvermögen über größere Temperaturintervalle unter und oberhalb des Schmelzpunktes gemessen wurde, da sich hieraus Schlüsse auf die molekularen Veränderungen beim Übergang fest-flüssig ziehen lassen. Es sind daher diese Bestimmungen des Leitvermögens fester Salze mit jenen der geschmolzenen Substanz in je einer Tabelle vereinigt.

b) Das Leitvermögen geschmolzener Salze.

1. Qualitative Beobachtungen.

Die ersten qualitativen Versuche liegen von DAVY² (1801) vor, der Kaliumnitrat, trockenes Ätzkali und Ätznatron untersuchte. Ausführlichere Beobachtungen

¹ Diese Größe wird oftmals als „reziprokes Ohm“ bezeichnet. — ² Journ. of the Royal Institution 1801, p. 51.

wurden von FARADAY¹ angestellt, der für folgende Substanzen eine Elektrolyse im Schmelzfluß nachwies:

Oxyde: Kali, Bleioxyd, Antimonoxydul, Wismutoxyd.

Chloride folgender Metalle: Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Blei, Silber, Kupferchlorür, Antimonchlorür.

Jodide von: Kalium, Zink, Blei, Quecksilber, Zinnjodür.

Nitrate von: Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Blei, Kupfer, Silber.

Sulfate von: Natrium, Blei; Mercurosulfat.

Sulfide von: Kalium, Antimon.

Phosphate von: Kalium, Natrium, Blei, saures Calciumphosphat.

Borate: Borax, Bleiborat, Stanniborat.

Chromate von: Kalium, Blei, Kaliumbichromat.

Ferner: Kaliumfluorid, Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid, Kaliumchlorat, Natrium- und Kaliumcarbonat, Kaliumsilikat, Kaliumpermanganat.

Als Nichtleiter erwiesen sich: Zinnjodid, Realgar, Auripigment, Zinnchlorid, Arsenchlorür und Borsäure.

Eine wesentliche Erweiterung des qualitativen Materials rührt von HAMPE² her, aus dessen Arbeit sich folgendes ergab:

Die Haloidsalze der Alkalien und Erdalkalien leiten im geschmolzenen Zustande, ebenso jene des Zinks. Quecksilberchlorid leitet, jedoch schlecht, die Chloride von Beryllium, Aluminium, Yttrium leiten nicht, ebensowenig Aluminiumbromid; Galliumchlorid leitet schlecht, dagegen leitet Galliumchlorür, wenn auch schwach, ebenso Indiumchlorid.

Die Tetrachloride von Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, ebenso Titan-tetrabromid sind Nichtleiter, Thoriumtetrachlorid leitet schlecht.

Zinntetrachlorid leitet nicht, dagegen Zinnchlorür gut, die Bleihaloide sind gute Leiter. Vanadintetrachlorid und -oxychlorid, ferner Niobpentachlorid sind Nichtleiter, Tantalpentachlorid leitet, ebenso Didymchlorid.

Die Halogenderivate des Phosphors isolieren, ebenso das Pentachlorid und -jodid des Antimons, dagegen leiten die Antimontrihaloide, wenn auch schlecht.

Die Wismuthaloide leiten gut, ferner die Chloride des zweiwertigen Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, dagegen leitet Eisenchlorid nicht.

Die Molybdän- und Wolframhaloide leiten nicht, dagegen Urantetrachlorid und Uranylchlorid.

2. Quantitative Bestimmungen.

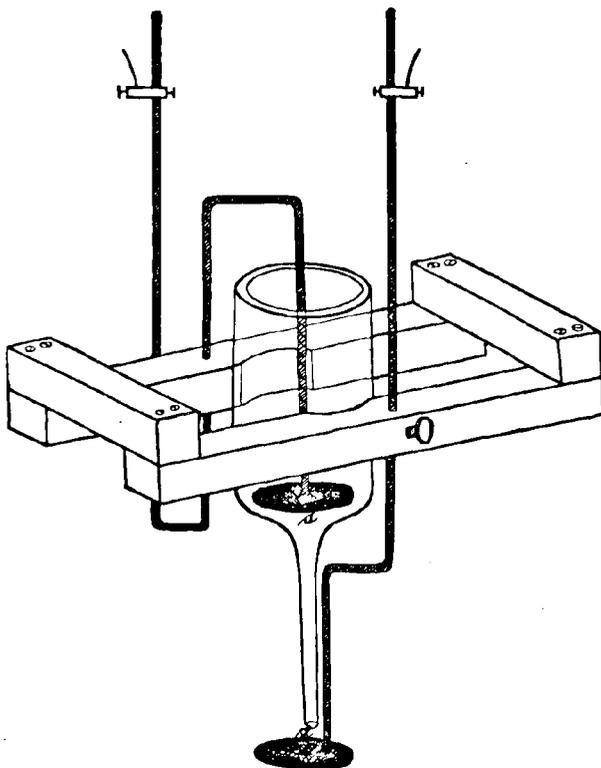
Obwohl über die quantitativen Bestimmungen des Leitvermögens sehr viele Arbeiten aus älterer und neuerer Zeit vorliegen, ist bei der Besprechung ihrer Resultate große Vorsicht geboten. Zunächst verlieren die meisten älteren Arbeiten dadurch sehr an Bedeutung für die genaue quantitative Feststellung des Leitvermögens, da sie mit Gleichstrom durchgeführt wurden, und so bedeutende Fehler durch die Polarisierung möglich sind. In dieser Hinsicht seien die sonst mit großer Präzision ausgeführten Versuche von BRAUN³ erwähnt.

Auch die Temperaturmessung, ebenso die Methoden zur Herstellung konstanter hoher Temperaturen waren früher ziemlich mangelhaft, und in einigen Fällen scheinen die Substanzen auch durch die Flammgase der Heizvorrichtungen verändert worden zu sein. Wenngleich also die Zahlen von BRAUN nicht als Basis für eine exakte quantitative Beschreibung dienen können, so konnte der

¹ Philos. Transact. 1833, p. 507; POGG. Ann. 31; OSTWALDS Klassiker, Bd. 86. — ² Chem. Ztg. 11. p. 54 (1887); 12. p. 1 (1888). — ³ POGG. Ann. 154. p. 161 (1875).

genannte Forscher doch eine Reihe bemerkenswerter Konsequenzen mehr qualitativer Natur ziehen, die sich auch weiterhin als richtig erwiesen haben. Es zeigt sich, daß der Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Leitvermögen bei den geschmolzenen Salzen weit weniger direkt ist als bei den wässrigen Lösungen. Ein genauer Parallelismus zwischen Leitfähigkeit im geschmolzenen und im gelösten Zustand besteht nicht, ebensowenig ist eine direkte Abhängigkeit des Leitvermögens von Kohäsion, Schmelzpunkt, spezifischem Gewicht, Zähigkeit, vom Leitvermögen des Metalles oder vom Molekulargewicht, Molekularvolumen, der Valenz oder der Bildungswärme aus den Elementen zu beobachten.

Das Leitvermögen einiger relativ niedrig schmelzender Salze wurde von FOUSSEREAU¹ untersucht, von BOUTY und POINCARÉ² wurde eine Untersuchung



Figur 1.

an Kalium- und Natriumnitrat vorgenommen, jedoch ist ihre Methode, bei der als Stromzuführung Asbestfäden dienen, die mit der Lösung des betreffenden Salzes imprägniert sind, im höchsten Grade bedenklich, da durch Wasser bei hohen Temperaturen die meisten Salze zersetzt werden.

In einer weiteren Untersuchung benutzte POINCARÉ³ zur Vermeidung der Polarisation Silberelektroden, die an und für sich weniger Störung verursachen, und fügte, sofern dies notwendig war, dem zu untersuchenden Salze eine geringe Menge des entsprechenden Silbersalzes hinzu. Dieser Zusatz, für den allerdings

¹ Ann. de Chim. et de Phys. [6] 5. p. 24, 317 (1885). — ² Ann. de Chim. et de Phys. [6] 17. p. 52 (1889). — ³ Ann. de Chim. et de Phys. [6] 21. p. 289 (1890).

wegen der Leitfähigkeit des Silbersalzes eine Korrektur angebracht werden muß, ist nur bei niederen Temperaturen notwendig, bei hohen sind die Silberelektroden frei von Polarisationserscheinungen. Diese Methode ist jedoch nicht allgemein anwendbar, da manche geschmolzene Salze, z. B. Bleichlorid, Silberelektroden auflösen. Ein wesentlicher Fortschritt war es, als W. KOHLRAUSCH¹ im Jahre 1882 die Wechselstrommethode auf geschmolzene Salze, speziell die Silberhaloide anwendete. Von den späteren Untersuchungen wurden jene von GRAETZ,² SCHULTZE,³ LORENZ und KALMUS,⁴ ARNDT⁵ nach der Wechselstrommethode ausgeführt. Während für schlechter leitende Salze die üblichen Elektrodenanordnungen genügen, man also das Leitvermögen in U-Röhren oder Tiegeln bestimmen kann, muß für gut leitende Salze die Widerstandskapazität ihres Gefäßes vermehrt werden, indem ein Kapillargefäß angewendet wird. Ein Arrangement dieser Art ist in der Arbeit von LORENZ und KALMUS beschrieben. Als Elektroden dienen blanke Platinbleche, da eine Platinierung bei hoher Temperatur in kurzer Zeit zusammengeschweißt wird.

Das Kapillargefäß wird aus Jenaer Glas, für hochschmelzende Salze aus Quarz hergestellt. Die Konstruktion ist aus der Zeichnung (Figur 1, p. 11) ersichtlich.

Die horizontalen Längsbalken des Apparates sind aus starkem Vierkantmessing verfertigt; jeder Balken dient als Träger einer Elektrode. Die Querbalken bestehen aus Stabilit der „Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin“, der sich auch bei mäßigem Erwärmen nicht deformiert. Zwischen die Längsbalken, die innen etwas ausgerundet sind, wird das Kapillargefäß eingeklemmt. Die Platindrähte der Elektroden sind etwa 2 mm stark, um Verbiegungen zu vermeiden; die Dimensionen der Kapillare richten sich nach der Leitfähigkeit; bei sehr gutleitenden Salzen empfiehlt sich eine Länge von 5 cm und ein Durchmesser von ca. 2 mm.

Die Vorrichtung wird nach Art einer Tauchelektrode in das in einem Reagensglas geschmolzene Salz eingetaucht, infolge der Anwendung der Kapillare ist die Widerstandskapazität von geringen Deformationen der Elektroden nahezu unabhängig. Über die Korrektur wegen der Wärmeausdehnung der Kapillare, sowie eventueller Korrekturen für das Eigenleitvermögen der Glaskapillaren vgl. die angeführte Arbeit. Bei Quarzkapillaren fällt letztere Korrektur weg.

Ebenfalls mittels einer Quarzkapillare, die sich zwischen Platinröhren befand, wurden von GOODWIN und MAILEY⁶ Leitfähigkeiten gemessen.

Die Methode von ARNDT,⁷ bei welcher sich das geschmolzene Salz in einem U-Rohre aus Porzellan befindet, eignet sich mehr für schlechtleitende Salze als für gute Leiter, bei welchen der Gesamtwiderstand ziemlich klein wird und die Korrekturen für die Zuleitungen relativ bedeutend sind.

¹ WIED. Ann. 17. p. 642 (1882). — ² WIED. Ann. 40. p. 18 (1890). — ³ Z. anorg. Chem. 20. p. 333 (1899). — ⁴ Z. Physik, Chem. 59. p. 17 (1907). — ⁵ Z. f. Elektrochem. 12. p. 337 (1906). — ⁶ Physical Review 26. p. 28 (1908). — ⁷ Z. f. Elektrochem. 12. p. 335 (1906).

c) Leitfähigkeitstabelle.

Der Schmelzpunkt ist mit einem * bezeichnet. Die Leitfähigkeit K ist in cm/ohm (reziproken Ohm) angegeben.

NaCl		KCl		NaBr	
ARNDT		ARNDT		POINCARÉ	
T	K	T	K	T	K
850	3,50	850	2,28	710	2,40
900	3,66	900	2,38	750	2,85
950	3,82	950	2,48	760	2,95
		1000	2,58	780	3,27
				800	3,52

KBr		NaJ		KJ	
POINCARÉ		POINCARÉ		POINCARÉ	
T	K	T	K	T	K
710	1,24	615	2,00	605	1,00
735	1,35	650	2,30	618	1,08
750	1,40	670	2,43	640	1,07
765	1,47	680	2,59	650	1,16
770	1,59	700	2,72	680	1,29
790	1,72				

NaNO_3 (Schmelzpunkt 306°).

FOUSSEREAU		LORENZ und KALMUS		GOODWIN und MAILEY	
T	K	T	K	T	K
52	0,65 $\cdot 10^{-12}$				
71	2,76 "				
84	5,5 "				
92	9,3 "				
109	33,0 "				
119	57,5 "				
127	107 "				
132	165 "				
144	362 "				
164	0,0023 $\cdot 10^{-6}$				
186	0,0089 "				
197	0,0145 "				
218	0,0562 "				
238	0,221 "				
250	0,654 "				
264	1,55 "				
275	4,08 "				
289*	15,5 "				
300	0,440 "				
303	0,452 "				
310	0,476 "	308	0,965		
320	0,526 "	318	1,022	318,7	1,022
330	0,559 "	328	1,065	329,7	1,073
340	0,600 "	338	1,108		
356	0,661 "	348	1,151	349,8	1,172
		358	1,195	363,3	1,228
		368	1,239		
		378	1,283	379,7	1,316
				397,8	1,376
				417,9	1,448
				428,9	1,487
				446,3	1,570
				477,6	1,697

KNO_3 (Schmelzpunkt $333,7^\circ$).

FOUSSEREAU		GRAETZ	
T	K	T	K
30	0,312 $\cdot 10^{-12}$		
38	0,559 "		
52	1,63 "		
62	3,58 "		
72	7,29 "		
85	19,4 "		
100	56,8 "		
106	90,9 "		
110	182 "		
113	386 "		
118	1088 "		
130	4762 "		
142	0,00769 $\cdot 10^{-6}$		
152	0,0114 "		
164	0,0189 "		
180	0,0403 "		
194	0,0794 "		
205	0,133 "		
218	0,260 "	220	30 $\cdot 10^{-6}$
231	0,952 "	230	0,0022 "
243	0,980 "	240	0,025 "
		250	0,265 "
259	2,42 "	260	0,350 "
∇		∇	
∧		∧	
274	6,54 "	270	0,371 "
		280	0,376 "
290	16,5 "	290	0,424 "
301	36,5 "	300	0,498 "
312	76,3 "	310	0,519 "
320	141 "	320	0,615 "
329	0,600 "	330	0,636 "
335	0,637 "	336	0,689 "
344	0,688 "	340	0,683 "
335	0,763 "	350	0,747 "

 KNO_3 (Schmelzpunkt $333,7^\circ$). (Fortsetzung.)

BOUTY und POINCARÉ		LORENZ und KALMUS		GOODWIN und MAILEY	
T	K	T	K	T	K
335	0,6574	333	0,6060		
340	0,6830				
345	0,7042	343	0,6454	346,1	0,6563
350	0,7241				
355	0,7429	353	0,6759	355,3	0,7047
360	0,7610				
365	0,7787	363	0,7040	369,5	0,7179
370	0,7967				
375	0,8149	373	0,7320		
380	0,8333			381,1	0,7662
385	0,8510	383	0,7600	387,5	0,7887
390	0,8688				
		393	0,7880		
		403	0,8160	403,4	0,8291
		413	0,8440		
				420,0	0,9000
				434,2	0,9256
				474,4	1,039
				491,0	1,086
				508,9	1,131

NH_4NO_3 (Schmelzpunkt 153°).

FOUSSEREAU		POINCARÉ	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
44	$0,184 \cdot 10^{-6}$		
61	0,535 „		
70	1,15 „		
79	2,91 „		
88	7,23 „		
103	28,0 „		
113	67,5 „		
122	165 „		
130*	0,000356		
154	0,324		
164	0,368		
174	0,389	172	0,320
177	0,412		
188	0,478	187	0,369
		202	0,397
		213	0,447

 LiNO_3 (Schmelzpunkt 250°).

GOODWIN und MAILEY	
<i>T</i>	<i>K</i>
248,5	0,7806
264,9	0,8669
275,9	0,9374
290,6	0,9897
303,7	1,068
319,4	1,182

 KClO_3 (Schmelzpunkt 359°).

FOUSSEREAU			
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
145	$0,267 \cdot 10^{-12}$	267	$0,0104 \cdot 10^{-6}$
166	1,61 „	288	0,0574 „
185	8,77 „	306	0,314 „
195	20,6 „	328	1,92 „
218	151 „	346	8,06 „
239	943 „	352	0,0000125
255	$0,00375 \cdot 10^{-6}$	359*	2,387

 CaCl_2 (Schmelzpunkt 774°). SrCl_2 (Schmelzpunkt 873°). BaCl_2 (Schmelzpunkt 950°).

ARNDT		ARNDT		ARNDT	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
850	2,14	900	1,98	950	1,89
900	2,32	950	2,14	1000	2,05
950	2,49	1000	2,29	1050	2,19
1000	2,65	1050	2,43	1100	2,31
		1100	2,56		

 Na_2SO_4 (Schmelzpunkt 833°). K_2SO_4 (Schmelzpunkt 1066°). K_2CO_3 (Schmelzpunkt 900°).

ARNDT		ARNDT		ARNDT	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
900	2,23	1100	1,84	900	1,95
950	2,37	1150	1,94	950	2,12
1000	2,50			1000	2,26
1050	2,64				
1100	2,77				

CdCl ₂		CdBr ₂		CdJ ₂	
GRAETZ		GRAETZ		GRAETZ	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
370	0,0007	510	0,0003	270	0,0003
80	0,0009	20	0,0004	80	0,0006
90	0,0011	30	0,0007	90	0,0016
400	0,0014	40	0,0013	300	0,0058
10	0,0017	50	0,0027	10	0,0138
20	0,0020	60	0,0053	20	0,0795
30	0,0023	70	0,0127	30	0,1563
40	0,0028	80	0,0249	40	0,1802
50	0,0032	585*	0,0297	50	0,1961
60	0,0038	90	0,0300	60	0,2088
70	0,0046	600	0,0305	70	0,2173
80	0,0058	10	0,0314	80	0,2301
90	0,0080	20	0,0320	90	0,2449
500	0,0106			400	0,2586
10	0,0350			404*	0,2639
20	0,0657			10	0,2756
30	0,1039			20	0,2947
538*	0,1208			30	0,3254
40	0,1225			40	0,3678
50	0,1314				
60	0,1400				
70	0,1473				
80	0,1558				

ZnCl₂ (Schmelzpunkt FOUSSEREAU 256^o, GRAETZ 262^o, SCHULTZE ca. 294^o).

FOUSSEREAU		GRAETZ		SCHULTZE	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
		230	0,0002	230	0,000008
		40	0,0005	40	0,000015
		50	0,0011	50	0,000026
		60	0,0017	60	0,00011
258	0,224	262*	0,0106	70	0,00022
265	0,244	70	0,0452	80	0,00048
280	0,278	80	0,0589	90	0,00087
296	0,295	90	0,0956	300	0,00186
302	0,313	300	0,1541	10	0,0029
310	0,330			20	0,0038
	0,345			30	0,0050
				40	0,0070
				50	0,0088
				60	0,0109
				70	0,0138
				80	0,0144
				90	0,0221
				400	0,0260
				10	0,0306
				20	0,0365
				30	0,0445
				40	0,0520
				50	0,0570
				60	0,0655
				70	0,0750
				80	0,0835
				90	0,093
				500	0,104
				10	0,118
				20	0,137
				30	0,147
				40	0,161

ZnCl ₂ (Fortsetzung).		ZnBr ₂		ZnJ ₂	
SCHULTZE		GRAETZ		GRAETZ	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
550	0,180	320	0,0063	410	0,0032
60	0,1925	30	0,0133	20	0,0319
70	0,214	40	0,0170	30	0,0531
80	0,238	50	0,0220	40	0,0669
90	0,261	60	0,0266	50	0,1116
600	0,279	70	0,0335	60	0,1211
10	0,295	80	0,0388	70	0,1317
20	0,309	90*	0,0457	80	0,1408
30	0,323	400	0,0535	90	0,1509
40	0,338	10	0,0618	500	0,1594
50	0,354	20	0,0691	10	0,1668
60	0,375	30	0,0781	20	0,1764
70	0,399	40	0,0871		
80	0,4185	50	0,0956		
90	0,439	60	0,1016		
700	0,460				

PbCl₂ (Schmelzpunkt GRAETZ 520°).

GRAETZ		POINCARÉ		LORENZ und KALMUS	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
200	0,00009				
250	0,0003				
290	0,0006				
320	0,0011				
350	0,0018				
370	0,0026				
380	0,0036				
390	0,0043				
400	0,0079				
10	0,0170				
20	0,0424				
30	0,0795				
40	0,124				
50	0,185				
60	0,318				
70	0,424				
80	0,562				
90	0,721				
500	1,21			498	1,395
10	1,80	508	1,56	508	1,478
20*	2,38	520	1,60	518	1,544
30	3,18			528	1,596
		540	1,71	538	1,646
				548	1,692
				558	1,738
				568	1,783
				578	1,826
				588	1,866
				598	1,904
		605	2,00	608	1,941
		664	2,32		
		730	2,60		

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

2

PbBr ₂		PbJ ₂		K ₂ Cr ₂ O ₇	
LORENZ und KALMUS		GRAETZ		LORENZ und KALMUS	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
372	0,5397	290	0,0006	397	0,1959
382	0,6115	300	0,013	407	0,2198
392	0,6479	10	0,048	17	0,2381
402	0,6842	20	0,106	27	0,2563
12	0,7202	30	0,154	37	0,2745
22	0,7557	40	0,223	47	0,2927
32	0,7900	50	0,265	57	0,3109
42	0,8239	60	0,318	67	0,3291
52	0,8570	70	0,382	77	0,3473
62	0,8900	80	0,424	87	0,3655
72	0,9220	385*	0,445	97	0,3837
82	0,9530	390	0,466	507	0,4019
92	0,9835	400	0,488		

CuCl ₂				Cu ₂ S	
GRAETZ		GRAETZ		HITTORF	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
140	0,0010	320	0,180	0	0,00143
60	0,0017	30	0,188	10	0,00238
80	0,0032	40	0,193	51	0,0135
200	0,0075	50	0,198	67	0,0238
10	0,0108	60	0,200	85	0,0403
20	0,0162	70	0,202	103	0,0578
30	0,0223	80	0,204	107	0,171
40	0,0265	400	0,207	113	0,204
50	0,0344	20	0,208	136	0,313
60	0,0435	440*	0,208	152	0,425
70	0,551	50	0,208	187	0,733
80	0,704	60	0,225	192	0,811
90	0,108	70	0,283		
300	0,151	80	0,341		
10	0,168	90	0,394		

SbCl ₃		SnCl ₂			
GRAETZ		GRAETZ		GRAETZ	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
100	0,781 · 10 ⁻⁴	140	0,0006	250*	0,705
10	0,831	50	0,0008	60	0,806
20	0,860	60	0,0013	70	0,887
30	0,895	70	0,0024	80	0,949
40	0,923	80	0,0037	90	0,988
50	0,973	90	0,0064	300	1,018
60	1,010	200	0,0382	10	1,041
70	10,68	10	0,0663	20	1,060
80	10,90	20	0,193	30	1,076
90	11,24	30	0,419	40	1,089
200	11,40	40	0,585	50	1,094
10	11,99				

AgCl		AgBr		AgI	
KOHLEAUSCH		KOHLEAUSCH		KOHLEAUSCH	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
20	$3,5 \cdot 10^{-6}$	20	$3,5 \cdot 10^{-6}$	86	$10,6 \cdot 10^{-6}$
147	6,7 „	113	9,7 „	107	21,3 „
197	46,2 „	145	39,4 „	114	53,2 „
222	$0,126 \cdot 10^{-3}$	176	$0,186 \cdot 10^{-3}$	124	106 „
252	0,394 „	206	0,532 „	131	213 „
288	1,063 „	227	1,208 „	134	532 „
309	2,126 „	265	3,94 „	138	$1,06 \cdot 10^{-3}$
335	5,32 „	295	10,63 „	138,7	2,13 „
362	10,63 „	321	22,12 „	139,4	5,32 „
380	21,3 „	350	53,2 „	140,6	10,6 „
424	53,2 „	362	70,9 „	143	21,3 „
433	70,9 „	373	106,3 „	145,2	53,2 „
446	106,3 „	392	213 „	145,9	70,9 „
460	213 „	400	0,354 „	147,1	213 „
473	0,354 „	405	0,532 „	149,1	213 „
480	0,532 „	411	0,709 „	150,7	354 „
487*	0,709 „	420*	1,063 „	152	532 „
493	1,063 „	430	1,771 „	153,6	0,709 „
500	1,833 „	440	2,17 „	156	1,063 „
510	3,04 „	450	2,53 „	160	1,21 „
550	4,25 „	500	2,94 „	200	1,31 „
600	4,43 „	550	3,17 „	250	1,56 „
650	4,72 „	600	3,35 „	300	1,70 „
				350	1,83 „
				400	1,97 „
				450	2,07 „
				500	2,13 „
				550*	2,17 „
				600	2,26 „
				650	2,36 „
				700	2,53 „

Ag₂S

HITTOFF			
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
84,1	0,00473	158,2	0,0625
93	0,00640	165,2	0,0984
113,2	0,0177	170	0,1833
129,2	0,0210	180,5	2,865
148	0,0374	195	3,271

AgNO₃ (Schmelzpunkt 218⁰).

POINCARÉ		GOODWIN und MAILEY	
<i>T</i>	<i>K</i>	<i>T</i>	<i>K</i>
		200	0,0102
		218	0,6815
		246,6	0,8172
272	0,970	267,0	0,9083
282	1,002	286,1	0,9921
316	1,131	315,0	1,113
325	1,159		
332	1,180		
337	1,190		
344	1,219		
375	1,320		

AgClO₃ (Schmelzpunkt 215⁰).

GOODWIN und MAILEY	
<i>T</i>	<i>K</i>
197	0,0256
200,5	0,3210
210,1	0,3531
220,8	0,3853
234,0	0,4232
240,0	0,4444

2*

In letzter Zeit wurde von ARNDT und GESSLER¹ die Leitfähigkeit einer Reihe geschmolzener Salze bestimmt; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

<i>T</i>	CaCl ₂	KCl	KBr	KJ	NaBr	NaJ	AgCl	AgBr	AgJ	NaPO ₃	B ₂ O ₃
450	—	—	—	—	—	—	—	2,93	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	3,02	—	—	—
550	—	—	—	—	—	—	4,34	3,10	2,46	—	—
600	—	—	—	—	—	—	4,48	3,18	2,52	0,30	—
650	—	—	—	—	—	—	4,62	—	2,59	0,425	—
700	—	—	—	1,39	—	2,56	4,76	3,34	2,64	0,55	—
750	—	—	1,65	1,51	—	2,63	—	—	—	0,675	—
800	1,90	2,19	1,75	1,64	3,06	2,70	4,98	3,50	2,72	0,80	0,000007
850	2,12	2,30	1,85	—	3,23	2,76	—	—	—	0,925	0,000012
900	2,32	2,40	1,95	—	3,30	2,83	5,14	3,68	—	1,05	0,000021
950	2,50	2,50	2,05	—	—	2,90	—	—	—	1,175	0,000033
1000	2,66	2,61	—	—	—	—	—	—	—	1,30	0,000046
1050	2,76	—	—	—	—	—	—	—	—	1,42	—
1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,54	—

Aus diesen Tabellen ergeben sich einige bemerkenswerte Konsequenzen. Zunächst zeigt sich, daß bei großer Entfernung vom Schmelzpunkt das Leitvermögen sehr gering ist, dann rapid zunimmt und über dem Schmelzpunkt nur langsam wächst. Dagegen weicht die Gestalt der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes bei den verschiedenen Salzen sehr ab.

In vielen Fällen bildet der Schmelzpunkt zwar nicht den Knickpunkt der Kurve, aber einige Grade unterhalb beginnt das Leitvermögen rapid zuzunehmen. In diese Reihe gehören CdCl₂, CdBr₂, AgCl, AgBr, ZnCl₂, und es ist hier wenigstens mit einiger Annäherung eine diskontinuierliche Änderung² der Eigenschaften beim Schmelzen zu beobachten.³

Bei anderen Salzen hingegen, wie bei ZnJ₂, CdJ₂, AgJ ist in der Nähe des Schmelzpunktes keine Anomalie zu bemerken; die Zunahme der Leitfähigkeit erfolgt in einem sehr weiten Intervall unterhalb des Schmelzpunktes, und erst sehr weit unterhalb findet eine schnellere Abnahme statt; beim AgJ z. B. bei 150°. Man ersieht hieraus die Wahrscheinlichkeit molekularer Umlagerungen im festen Zustande, eine Erscheinung, welche TAMMANN und HÜTTNER auch bei der Untersuchung der Abkühlungskurven beobachten konnten.

Aus der scheinbaren Unabhängigkeit oder wenigstens geringen Abhängigkeit des Leitvermögens von der Verflüssigung kann man auch erkennen, daß eine direkte Beziehung zwischen Leitvermögen und innerer Reibung nicht besteht, denn diese müßte immer genau beim Schmelzpunkt zu einem scharfen Knick in der Leitfähigkeitskurve führen.

Die Regel, daß das Produkt aus Leitvermögen und innerer Reibung konstant ist, gilt nur innerhalb kleinerer Temperaturintervalle, und da die Konstanten der verschiedenen Salze verschieden sind, müssen also jedenfalls noch von der speziellen chemischen Natur der Salze abhängige Einflüsse wirken.

Für Salzgemische hat POINCARÉ gefunden, daß sich das Leitvermögen aus der Mischungsregel berechnen läßt, wenn man dieselbe auf Volumenteile anwendet (für Salze mit annähernd gleicher Dichte ist bei dieser Formel die gewöhnliche Form der Mischungsregel nach Gewichtsteilen anwendbar). Er bewies dies an Gemischen von KNO₃ + NaNO₃, KCl + NaCl, KNO₃ + AgNO₃. Immerhin erscheint es bedenklich, dieses Resultat als eine allgemein gültige Regel zu be-

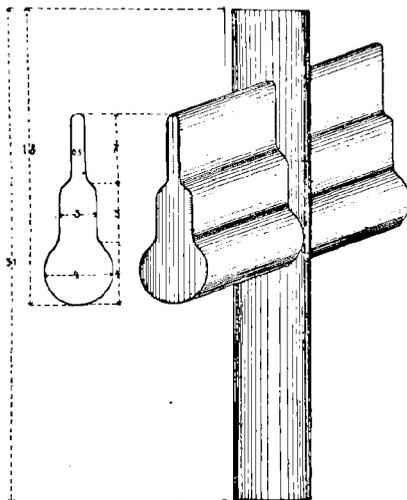
¹ Z. f. Elektrochem. 14. p. 662 (1908). — ² Vgl. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen. — ³ Noch schärfer tritt diese Änderung nach den Messungen BENRATHS [Z. Physik. Chem. 64. p. 693 (1908)] beim Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Silbernitrat hervor.

trachten, denn die untersuchten Salze zeigen wenig Neigung zur Bildung von Komplexsalzen, und bei solchen sind jedenfalls Abweichungen von der Mischungsregel zu erwarten. Auf die weiteren Versuche, Beziehungen zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit der Dichte zu finden, ferner den Begriff der molekularen Leitfähigkeit einzuführen, sei hier nur kurz verwiesen. Vorderhand sind nur wenige derartige Beziehungen und auch diese nur innerhalb kleiner Temperaturintervalle ermittelt. Es erscheint derzeit verfrüht, daraus weitergehende Schlüsse ziehen zu wollen, um so mehr, als wir nicht wissen, wann sich zwei Salze in „korrespondierenden Zuständen“ befinden.

Über das Leitvermögen von Silikaten und Mineralien liegen ausgedehnte Versuche von C. DOELTER¹ vor.

6. Oberflächenspannung.

In einer Reihe von Arbeiten hat QUINCKE² Oberflächenspannungen geschmolzener Salze nach der Tropfenmethode bestimmt; bei dieser Meßmethode ist die Temperatur nicht sehr scharf definiert, ferner ist bei empfindlichen Substanzen eine Veränderung der Oberfläche durch Flammengase möglich. Da in-



Figur 2.

zwischen durch die Ausbildung der elektrischen Heizung die Herstellung konstanter hoher Temperaturen sehr erleichtert wurde und die Oberflächenspannung geschmolzener Salze durch die Auffassung der Metallnebel als Kolloidalphänomen an Interesse gewonnen hatte, wurde die Messung der Oberflächenspannung nach der Methode der kapillaren Steighöhen auf die geschmolzenen Salze übertragen.³

Hierzu ist ein Ofen erforderlich, der eine Durchsicht gestattet und trotzdem ein konstantes Temperaturfeld hat; aus diesem Grunde ist der Heizkörper als Röhrenkreuz ausgebildet (Figur 2). Die Bewicklung und Isolation entsprechen genau den bei der Beschreibung der Nickeldrahtöfen gemachten Angaben.

Die Salze wurden in kommunizierende Röhren eingebracht, deren einer Schenkel eine Kapillare war, und die Niveaudifferenz mit dem Kathetometer ab-

¹ M. f. Chem. 28, p. 1313 (1907). — ² POGG. ANN. 105. 134. 135. 138. 139. 160 usw. — ³ LORENZ und KAUFLE, Ber. d. d. chem. Ges. 41, p. 3727 (1908).

gelesen. Hieraus konnte nach der Formel $\gamma = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d$ die Oberflächenspannung berechnet werden.

Hierbei ist

γ Oberflächenspannung (in gcm),

r Radius der Kapillare,

d Dichte des Salzes.

Durch Messung bei verschiedenen Temperaturen kann mit demselben Apparat der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung gemessen werden; derselbe erwies sich als abnorm klein; über die Konsequenzen hieraus vergleiche den Abschnitt: Die Dissoziation der geschmolzenen Salze. In der Nähe des Schmelzpunktes treten keine auffallenden Unregelmäßigkeiten auf, sondern die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur ist vom Schmelzpunkt an eine ziemlich genau lineare Funktion.

In analoger Weise kann man die Oberflächenspannung an der Grenzschichte: geschmolzenes Metall, geschmolzenes Salz bestimmen, was für die Theorie der Metallnebel von Belang ist.

Das kapillarelektische Verhalten geschmolzener Salze wurde von LUGGIN untersucht.¹

7. Die Metallnebel.

Bei einer jeden Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes bildet sich das System: Metall, geschmolzenes Salz aus, und es ist daher zunächst zu betrachten, wie sich ein solches ohne Zufuhr elektrischer Energie verhält.

Die ersten Mitteilungen über die merkwürdigen Erscheinungen in diesem System wurden von R. LORENZ² gemacht.

Wenn in ein geschmolzenes Salz das entsprechende Metall eingeworfen wird, z. B. in Bleichlorid metallisches Blei, so beobachtet man zunächst einen Tropfen geschmolzenen Bleis und darüber eine klare Bleichloridschmelze, sofern man die Temperatur möglichst tief hält. Beim Erwärmen steigen aber aus dem Blei braunschwarze Nebel auf, die sich zuerst in der Schmelze anscheinend lösen und sie gelb färben; bald scheint eine gewisse Sättigung eingetreten zu sein, die Nebel bleiben bestehen und machen die Schmelze trübe und undurchsichtiger, bis bei entsprechend höherer Temperatur die Schmelze ganz dunkel und undurchsichtig geworden ist. Läßt man die Temperatur wieder sinken, so setzen sich die Nebel wieder ab und werden von der Bleimasse langsam aufgenommen. Sowohl bei der Bildung als beim Verschwinden der Nebel sind ziemlich scharf abgegrenzte Schichten wahrnehmbar.

Die Farbe der Nebel scheint jener der Metaldämpfe zu entsprechen. Zinknebel sind bläulich, Cadmiumnebel braun, Silbernebel schwarz. Über den chemischen Charakter der Nebel sind zwei Auffassungen möglich. Entweder bestehen die Nebel aus dem Metalle selbst in entsprechender Verteilung, oder sie bestehen aus einer niederen Verbindungsstufe derselben, also nach der ersten Auffassung wäre der Bleinebel fein zerstäubtes Blei, nach der zweiten ein Bleisubchlorid. Letztere Anschauung erscheint weniger plausibel, denn geschmolzene Salze zeigen im allgemeinen ein großes gegenseitiges Lösungsvermögen; man muß also annehmen, daß sich ein Chlorür oder Subchlorid im Chlorid ziemlich reichlich lösen wird. Nun sind aber die Metallmengen, die zur Herbeiführung einer vollständigen Undurchsichtigkeit einer Schmelze hinreichen, äußerst gering. Abgesehen von den quantitativen Bestimmungen des Metallverlustes durch die Nebelbildung, die sehr geringe Werte für die Konzentration sogar ganz dunkler

¹ Z. Physik. Chem. **16**, p. 677 (1895). — ² Z. f. Elektrochem. **7**, p. 277 (1901).

Metallnebel ergaben, läßt sich dieser Beweis auch so führen, daß man die Nebel durch reduzierend wirkende Substanzen erzeugt, z. B. durch Einwurf von Kaliumcyanid in geschmolzenes Bleichlorid. Bereits ganz geringe Mengen an Reduktionsmittel liefern intensive Nebel, umgekehrt kann man die stärksten Nebel, gleichgültig, ob sie aus flüssigem Metall oder durch ein Reduktionsmittel erzeugt wurden, durch ganz minimale Mengen an Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd oder Mennige, zum Verschwinden bringen.

Dieser Umstand erklärt auch, warum nebelhaltige Schmelzen, die vom Metall abgegossen wurden, sich allmählich klären, und warum beim längeren Erhitzen eines Metalles mit seinem Salz doch beträchtliche Metallverluste eintreten; der Luftsauerstoff oxydiert die Nebel zu den Metalloxyden, die sich im Salze lösen; eine Schmelze, die eine bestimmte Nebelmenge enthält, wird also entnebelt werden, andererseits wird bei Gegenwart von Metall dasselbe von neuem Nebel erzeugen, so daß nach einiger Zeit der Metallverlust merklich wird.

Wenn man die wahre Konzentration der Metallnebel bestimmt,¹ indem man die Fehler durch Oxydation möglichst eliminiert, ergeben sich Größen von weniger als $0,1\frac{0}{0}$; selbst dieser Betrag ist nur als maximaler Grenzwert zu betrachten. Es scheint also richtiger, die Nebel als Metallteilchen anzunehmen. Über die Art, in welcher diese Teilchen in der Schmelze verteilt sind, lassen sich bisher keine ganz bestimmten Aussagen machen; sehr viel Gründe sprechen allerdings dafür, daß eine Suspension nach Art der Kolloidlösungen vorliegt. Für diese Ansicht kann geltend gemacht werden, daß für die festen „Lösungen“ von Metallen in erstarrten Schmelzen der Suspensionscharakter durch die Untersuchung von ZSIGMONDY über das Goldrubinglas und ähnliche Systeme mit dem Ultramikroskop nachgewiesen ist. Mit diesem Suspensionscharakter würde auch vollständig stimmen, daß bei Zusatz von Neutralsalzen, wie z. B. von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid zu Bleichlorid oder Cadmiumchlorid, die Nebelbildung zurückgedrängt und bei einer gewissen Konzentration sogar ganz aufgehoben wird, was mit der Ausflockung von Kolloiden durch Neutralsalze in Analogie steht. In einzelnen Fällen, so beim Zinknebel, kann man übrigens direkt beobachten, daß er aus feinen Tröpfchen geschmolzenen Metalles besteht, die in der Schmelze emulsiert sind.

Allerdings ist noch nicht festgestellt, welche Kräfte das Metall verursachen, sich in dieser Weise zu verteilen. Ein gewisser Zusammenhang scheint mit der Dampfspannung zu bestehen, indem die flüchtigen Metalle, wie Zink, Cadmium, auch besonders leicht Nebel bilden; wenn es sich um Erscheinung vom Typus der Kolloidauflösung handelt, muß die Oberflächenspannung hier ebenfalls eine Rolle spielen.

Ein Beweis für diese Auffassung konnte von A. LIEBMANN² erbracht werden, indem nachgewiesen wurde, daß die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Metall und entsprechendem Salz, also zwischen Blei und Bleichlorid, durch Zusätze von Kaliumchlorid stark verändert wird, die ja auch die Nebelbildung zurückdrängen.

Überdies stellte L. WÖHLER³ eine Anzahl von Subhaloiden dar, deren Eigenschaften mit jenen der Metallnebel keineswegs übereinstimmten, womit ein weiteres Argument gegen die Auffassung der Nebel als niederer Verbindungsstufen gegeben ist.

¹ A. HELFENSTEIN, Z. anorg. Chem. **23**, p. 255 (1900). — ² Diss. Zürich (1909). — ³ WÖHLER und RODEWALD, Z. anorg. Chem. **61**, p. 54 (1908).

II. Die Arbeitsmethoden.

1. Die Erzeugung der Temperaturen für das Arbeiten mit geschmolzenen Salzen.¹

Bevor durch die Ausbreitung der elektrischen Beleuchtung und Kraftübertragung größere Stromstärken allgemein zugänglich wurden, war man gezwungen, die Gefäße, in denen das Verhalten geschmolzener Salze untersucht wurde, mit Kohle oder Gas, eventuell unter Anwendung von Gebläsen, zu heizen. Obzwar man bei letzterem Verfahren durch Verwendung von Gasdruckreglern, ferner durch möglichste Verhinderung der Wärmestrahlung durch Einhüllen der Apparate in schlechte Wärmeleiter, wie Ziegel, Schamotte, Asbest usw., durch Anwendung von Bädern aus geschmolzenen Salzen oder Metallen eine leidliche Temperaturkonstanz erreichen kann, wird man heutzutage prinzipiell die elektrische Heizung vorziehen, da diese nicht nur leicht zu regulieren ist und sehr konstante Temperaturen liefert, sondern auch alle Störungen durch Flammengase ausschließt. Man wendet immer das System der Widerstandserhitzung an. Als Heizkörper kommen folgende Substanzen in Betracht:

1. Platin. Hier sind besonders die Öfen der Firma Heraeus² zu nennen, bei welchen der Strom durch Platinfolie oder Platindraht fließt, welche um den zu erhitzenden Körper gewickelt sind. Derartige Öfen werden in verschiedenen Formen, wie z. B. Tiegelöfen oder Röhrenöfen, angefertigt und haben sich bei vorsichtigem Arbeiten gut bewährt. Immerhin haben sie den Nachteil, daß bei einer Beschädigung, wie sie bei der Schmelzflußelektrolyse durch Bruch eines Gefäßes zuweilen vorkommt, oder bei einem Durchbrennen infolge von Überlastung eine sofortige Reparatur im Laboratorium nicht möglich ist. Je nach der Ausführungsart kann man mit diesen Öfen Temperaturen bis 1600⁰ erreichen. Noch höhere Temperaturen erreicht man mit dem allerdings sehr teuren Iridiumöfen derselben Firma.

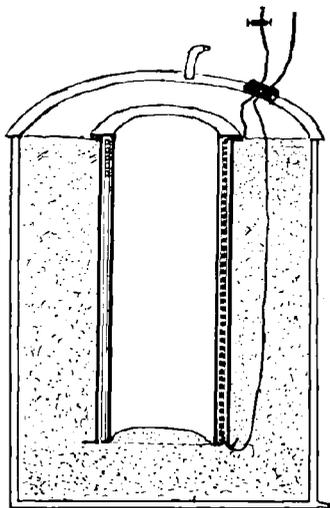
2. Kohle. Das Leitvermögen des Kohlenstoffs wird in den Kryptolöfen³ benutzt, bei welchen die zu erhitzenden Röhren oder Tiegel in Kryptol eingebettet sind, eine körnige Masse, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist. Man kann auch an Stelle von Kryptol entsprechend ausgewählten und zerkleinerten Koks anwenden. Ein großer Vorzug der Kryptolöfen ist die hohe erreichbare Temperatur, die Möglichkeit, verschiedene Ofenformen leicht selbst herzustellen und zu reparieren; dagegen haben sie den Nachteil, daß der Kohlenstoff allmählich ausbrennt, und daher der Widerstand und somit die Temperatur der Kryptolöfen bei längerdauernden Versuchen nicht konstant bleibt.

Den Kryptolöfen bei weitem vorzuziehen sind die Röhrenöfen, bei denen der Heizkörper aus einem röhrenförmigen Körper aus Bogenlichtkohle hergestellt ist, in welchen das zu erhitzende Porzellanrohr, Magnesitrohr oder dgl. eingesetzt wird. Überall dort, wo höhere Temperaturen, als solche durch Heizkörper aus Metallen erzielbar sind, erreicht werden sollen, ist man auf die Verwendung von Kohle als Heizkörper angewiesen. Es sei deshalb auf die Konstruktionen von HELBIG,⁴ LORENZ⁵ und besonders von TAMMANN⁶ verwiesen.⁷

¹ Eine ausführliche und kritische Beschreibung der verschiedenen Ofentypen wurde von K. ARNDT gegeben. *Z. f. Apparatenkunde* (1908). — ² Vgl. die Kataloge der Firma Heraeus in Hanau. — ³ Vgl. die Kataloge der Kryptolgesellschaft. — ⁴ *Z. f. Elektrochem.* p. 392 (1897). — ⁵ *Z. f. Elektrochem.* 7, p. 277 (1900). — ⁶ Vgl. R. RUER, *Metallographie*, Hamburg u. Leipzig 1907, p. 281. — ⁷ Vgl. auch FRIEDRICH, *Chem. Ztg.* 1908, Nr. 94.

3. Nickel. Bei den Versuchen, welche im Züricher elektrochemischen Laboratorium über geschmolzene Salze ausgeführt wurden, erwies es sich als wünschenswert, über ein Material zu verfügen, welches ohne großen Kostenaufwand die Anfertigung von Öfen beliebiger Form gestattet; es zeigte sich, daß das Nickel dieser Anforderung entspricht, da es einen genügend hohen Schmelzpunkt (1450°) hat, sich an der Luft wenig oxydiert und im Handel in Drähten verschiedener Dicke erhältlich ist. Es ist für diesen Zweck unbedingt nötig, ganz reines Nickel anzuwenden.¹ Man wendet vorteilhaft Nickeldraht von 1 oder 2 mm Dicke an, je nach der Ofengröße und den Strahlungsverlusten. Der Draht muß mit Asbest umklöppelt werden, was man in einer Fabrik isolierter Drähte² ausführen läßt. Nachstehend sei die Herstellung eines Ofens zur Erhitzung von Tiegeln kurz beschrieben, die Abänderungen bei Öfen anderer Form sind daraus ohne weiteres abzuleiten (Figur 3).

Man läßt sich aus reinem Nickelblech einen Zylinder von etwas größerem Durchmesser als der Tiegel anfertigen. Dieser Zylinder wird mit Asbestpapier



Figur 3.

umhüllt und auf dieses der mit Asbest umklöppelte Nickeldraht gewickelt. Man muß darauf achten, an den Stellen, wo der Draht die Kante des Zylinders berührt, ein eventuelles Verletzen der Asbestumhüllung durch die Kante zu verhindern, was durch Unterlegen einer Asbestschnur geschieht. Es ist natürlich vorteilhaft, so zu wickeln, daß nicht Drahtstücke nahe aneinander geraten, zwischen welchen eine bedeutende Spannung besteht, da sonst ein Durchschlagen der Isolation und Kurzschluß schneller eintritt. Durch Umwicklung des fertigen Heizkörpers mit Asbestschnur werden die Windungen in ihrer Lage vollständig festgehalten, was die Lebensdauer des Ofens wesentlich verlängert. Der Heizkörper wird dann in einen Blechtopf oder Schamottekörper gestellt, und der Außenraum mit Sand oder Schamottemehl bis über die obersten Windungen angefüllt. S. Figur.

Die Länge des Drahtes ergibt sich aus folgenden Daten. Unter den obwaltenden Strahlungs- und Leitungsverhältnissen verträgt ein Nickeldraht von

¹ Zu beziehen bei Westfälische Nickelwerke, A.-G. Schwerte i. W. — ² Z. B. bei R. und E. Huber, Pfäffikon, Kt. Zürich,

2 mm Dicke eine Stromstärke von 30 Amp.; bei stärkerer Belastung brennt er bald durch. Der Widerstand des Drahtes ist bei der entsprechenden Temperatur für 1 m Länge $0,15 \Omega$, d. h. für 50 Volt Spannung wird man den Draht 11 m, für 110 Volt 24 m lang nehmen, um vor einem Durchbrennen sicher zu sein. Hierbei erhält man im Innenraum Temperaturen bis etwa 1200° . Für Drahtdicken von 1 oder $1\frac{1}{2}$ mm gilt annähernd dieselbe Längenbemessung; da in Anbetracht der Umhüllung des Drahtes mit Asbest und Sand die Strahlung und Leitung des Metalles viel weniger in Betracht kommt als die Ableitung durch die genannten Körper, die gute Isolatoren sind, so wird in erster Annäherung im stationären Zustande ein dünner Draht ebenso heiß sein als ein dicker, die zulässige Belastung pro Einheit des Querschnittes ist die gleiche, der Gesamtwiderstand des Ofens muß also verkehrt proportional dem Drahtquerschnitt sein, d. h. die Drahtlänge muß konstant bleiben, also 2,2 m für je 10 Volt Spannung. Für niedere Temperaturen wählt man den Draht länger, für 700° etwa 15 m lang.

Man läßt die Enden des Nickeldrahtes etwa 30 cm aus dem Ofen ragen, und entfernt von ihrem obersten Teile die Isolation, um die Anschlußklemmen nicht zu stark zu erhitzen.

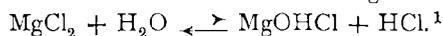
Das Anheizen des Ofens hat langsam zu geschehen, besonders beim ersten Gebrauch des Ofens, wobei gleichzeitig das Austrocknen der Materialien erfolgt; jeder Ofen ist mit einem Regulierwiderstand zu verbinden.

Analog baut man Röhrenofen, indem das zu erhitzende Glas- oder Porzellanrohr in ein Nickel- oder Eisenrohr geschoben und dieses in der beschriebenen Weise umwickelt wird. Die Temperaturkonstanz ist sehr befriedigend; wenn man sich von sämtlichen äußeren Einflüssen freimachen will, kann man dies auf Kosten eines geringen Energieverlustes tun, indem man die Sand- oder Schamotteschicht nur etwa 2–3 cm dick nimmt und mit einem wassergekühlten Blechmantel umgibt; die konstante Temperatur des Leitungswassers bewirkt eine sehr gute Temperaturkonstanz im Innern, und feinere Meßinstrumente in der Umgebung werden durch keinerlei Wärmestrahlung beeinflußt.

2. Die Vorbereitung der Salze für die Elektrolyse.

Ein großer Teil der Widersprüche in der älteren Literatur rührt davon her, daß man chemische Veränderungen beim Schmelzen übersah. Solche können, abgesehen von den rein thermischen Zersetzungen, zunächst durch Einwirkung der Flammgase auf das geschmolzene Salz eintreten, wobei hauptsächlich der Wassergehalt, dann auch die reduzierenden Bestandteile der Verbrennungsgase wirken. Man schützt sich davor durch Anwendung entsprechend hoher Elektrolysegefäße oder von V-Röhren, noch besser ist es natürlich, elektrisch zu heizen.

Besonders muß dafür gesorgt werden, die Salze in vollständig wasserfreiem Zustande zur Elektrolyse zu verwenden. Bei Nichtbeachtung dieses Umstandes ergeben sich folgende Störungen: Zunächst wird bei der Elektrolyse eines wasserhaltigen Salzes kein Metall abgeschieden, sondern es findet einfach Wasserzersetzung statt, die so lange dauert, bis das Salz wasserfrei geworden ist; hierbei entwickelt sich bei der Elektrolyse von Chloriden zunächst Sauerstoff, dann ein Gemisch aus Sauerstoff und Chlor und dieses greift die Kohlenelektroden, welche man bei Schwermetallsalzen anwenden muß, stark an. Bei hoher Temperatur reagieren die meisten Salze mit Wasser unter Bildung basischer Salze, z. B.



Durch Elektrolyse derartiger basischer Salze kann ebenfalls Sauerstoff gebildet werden, der die bereits beschriebenen Störungen hervorruft. Andererseits

¹ Vgl. die quantitativen Untersuchungen von HABER u. FLEISCHMANN, Z. anorg. Chem. 51. p. 336 (1906); MOLDENHAUER, Z. anorg. Chem. 51. p. 369 (1906).

kann das bei der Elektrolyse im fein verteilten Zustande abgeschiedene Metall mit den basischen Salzen reagieren, es entsteht Metalloxyd und dieses überzieht das Metall mit einer schlammigen Schichte und verunreinigt es. Um das Wasser zu entfernen sind folgende Mittel anzuwenden:

1. Bei Salzen, die keine merkliche Hydrolyse zeigen, scharfes Trocknen im Luftbade, bei Chlornatrium und Chlorkalium direktes Erhitzen bis zum Verknistern.

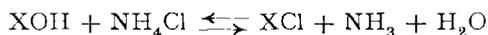
Bei Salzen, die hydrolytisch gespalten werden, sind mehrere Methoden anwendbar.

2. Man drängt die Reaktion (beispielsweise beim Chlorzink)



durch Anwendung eines Überschusses an Salzsäure zurück. Man bewirkt dies durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure; will man das Wasser vollständig vertreiben, so leitet man unter immer gesteigertem Erhitzen Chlorwasserstoffgas ein.

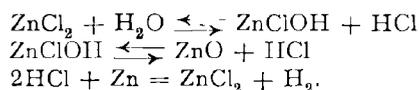
3. Eine ähnliche Wirkung wie das Eindampfen mit Salzsäure hat das Erhitzen mit Salniak. Hier wird eben durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks das Gleichgewicht der Reaktion



zugunsten der Chloridbildung verschoben.

4. Erhitzen des geschmolzenen Salzes mit dem entsprechenden Metall.

Diese Reaktion ist wohl am besten so zu formulieren:



Hierdurch wird allmählich die Salzsäure aufgezehrt, es bildet sich Zinkoxyd und Oxychlorid, und das Wasser wird aufgebraucht. Man kann das geschmolzene Salz von dem ausgeschiedenen Schwamm abgießen, sobald das Aufhören der Gasentwicklung anzeigt, daß die Reaktion beendet ist.

5. Elektrolyse. Elektrolysiert man ein wasserhaltiges geschmolzenes Salz, so wird das ausgeschiedene Metall in der beschriebenen Weise reagieren, besonders begünstigt durch die feine Verteilung bei seiner Abscheidung. Die Beendigung der Reinigung zeigt sich daran, daß der Schlamm, der aus dem Oxyd und den angegriffenen Elektroden entsteht, zu Boden sinkt und der Elektrolyt sich klärt.

Bezüglich der Vorgänge, die sich hierbei an der Kathode abspielen, kommen dieselben Zeichnungen wie unter 4. angegeben in Betracht. Hingegen unterscheidet sich das elektrolytische Entwässerungsverfahren von dem unter 4. angegebenen durch den Umstand, daß sauerstoffhaltige Chloridschmelzen an Anoden aus Kohlenstoff Kohlendioxyd liefern, das gasförmig entweicht. Es werden demgemäß bei der Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff (in Gestalt von CO_2) entwickelt, was einer vollständigen Entwässerung des Elektrolyten gleichkommt.

Immerhin ist zu bedenken, daß nach dem Verfahren 4 immer basische Elektrolyte erhalten werden, und daß bei Verfahren 3 immer geringe Mengen von Stickstoffverbindungen in der Schmelze verbleiben. Für präzise Messungen und Bestimmungen an hydrolysierbaren Salzen, und in geringem Maße sind dies fast alle Salze, ist also nur Methode 2 empfehlenswert, zumal man das Einleiten des Halogenwasserstoffs und die Elektrolyse im gleichen Gefäß vornehmen kann, so daß auch das Umgießen vermieden wird, wobei hygroskopische Salze wieder Wasser anziehen könnten. Daß dieses Verfahren besonders wirksam ist, ersieht man auch daraus, daß es RICHARDS bei den Atomgewichtsbestimmungen zur Darstellung absolut reiner Haloidsalze anwendet.

Über die speziellen Bedingungen bei der Durchführung vgl. die Untersuchung von GRÜNAUER¹ über das Chlorzink, aus welcher hervorgeht, daß der Zustand einer basischen Schmelze und ihr Verhalten bei der Elektrolyse nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Vorgeschichte abhängt, indem anscheinend irreversible Veränderungen, bzw. Umsetzungen zwischen den Bestandteilen vor sich gehen, so daß beim Stehen derartiger Schmelzen die Erscheinung des „Alterns“ zu beobachten ist.

3. Die Apparate zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Man kann die Unzahl der vorgeschlagenen Apparate in folgende Typen einteilen:

1. Apparate ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Die einfachste Anordnung ergibt sich, wenn man einen Tiegel oder Trog aus leitendem Material, also aus Metall oder Kohle anwenden kann, der dann je nach Bedarf als Anode oder Kathode dient. Die andere Elektrode taucht in die Schmelze ein. Erscheint es unzweckmäßig, den Tiegel als Elektrode zu benutzen, so kann man einen nichtleitenden Tiegel anwenden und durch ein Loch im Boden die eine Elektrode einführen. Falls die Dichtung zwischen Tiegel und Elektrode Schwierigkeiten macht, kann man an der Berührungsstelle durch eine Kühlvorrichtung den Elektrolyten einfrieren lassen. In anderen Fällen werden beide Elektroden von oben in die Schmelze eingeführt. Bei Versuchen im kleinen Maßstab wendet man auch hohe Tiegel oder Reagierzylinder an, in welche die entsprechend geführten Elektroden, meist Kohlenstäbe, hineinragen.

Alle diese Versuchsanordnungen leiden an dem Übelstand, daß die Diffusion und Wirbelbewegung ganz ungehemmt vor sich gehen kann und durch die Gasentwicklung bei der Elektrolyse noch vermehrt werden. Bei der Verwendung von Reagierzylindern kann man sich einigermaßen helfen, indem man den Zylinder schief stellt und die Anode, an welcher sich das Gas entwickelt, oben anordnet; das Gas steigt in Blasen an der oberen Wölbung empor, die abgeschiedenen Metalltröpfchen rollen, falls sie schwerer sind als die Schmelze, der unteren Wölbung entlang auf den Boden des Gefäßes. Man muß in diesem Falle entweder die Kathode ganz auf den Boden reichen lassen, damit das abgeschiedene Metall selbst Kathode wird, oder die Elektroden so hoch anbringen, daß das Metall ganz außerhalb des Bereiches der Stromlinien kommt, denn sonst ist es möglich, daß das Metall zur Zwischenelektrode wird und so teilweise aufgezehrt wird.

Eine andere Anordnung, um die Verluste zu verringern, besteht darin, die eine Elektrode nur möglichst wenig in den Schmelzfluß eintauchen zu lassen und und das abgeschiedene Metall entweder nach Maßgabe seiner Bildung abzuschöpfen, wenn es flüssig ist oder bei der Abscheidung im festen Zustande wie beim Calcium die Elektrode nach und nach emporzuziehen, um das Metall jeweils rasch aus der Schmelze zu entfernen.

Bei Anwendung von großen Oberflächen bezeichnet man diese Vorrichtungen auch als Schalentröge.

2. Apparate mit Trennung von Anoden- und Kathodenraum.

Die einfachste derartige Vorrichtung, die bereits von FARADAY benutzt wurde, ist das V-Rohr, das aus einem recht- oder schiefwinklig gebogenem Glasrohr oder Porzellanrohr besteht.

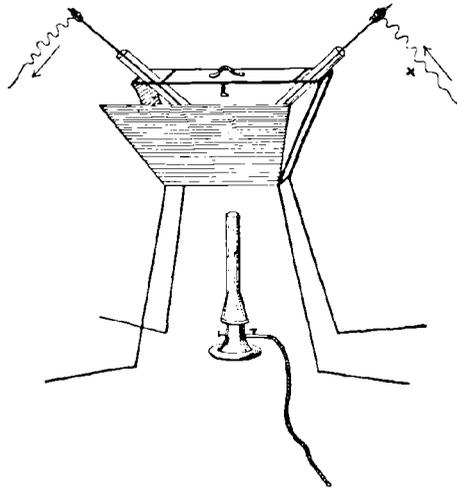
¹ Z. anorg. Chem. **39**. p. 389 (1904).

Für Laboratoriumszwecke empfiehlt es sich, die **V**-Röhren in einem Ofen zu erhitzen, dessen Konstruktion aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich ist (Figur 4).

Die Innenseite des Ofens ist mit Asbestplatten ausgekleidet. Röhren aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas sind bis zu Temperaturen von 700° verwendbar, darüber hinaus muß Porzellan oder Quarz verwendet werden. Bis zu Temperaturen von 900° reicht zur Heizung ein Teclubrenner aus, für höhere ist ein Gebläse erforderlich. Als Elektroden dienen Kohlenstäbe von 4—5 mm Durchmesser.¹

Eine sehr gute Trennung der Elektrodenräume ermöglicht die Kombination des **V**-Rohres mit einer Einkapselung der Elektroden, wie in nebenstehender Zeichnung angegeben ist (Fig. 3).

Die Elektroden sind von Röhren aus schwer schmelzbarem Glase umgeben; die Kathodenkohle ragt einige Millimeter aus der Hülle hervor, bei der Anode ist die Kohle in das Innere des Rohres zurückgeschoben, und das untere Ende des Rohres ist zackig abgebrochen, um eine Kommunikation von innen nach



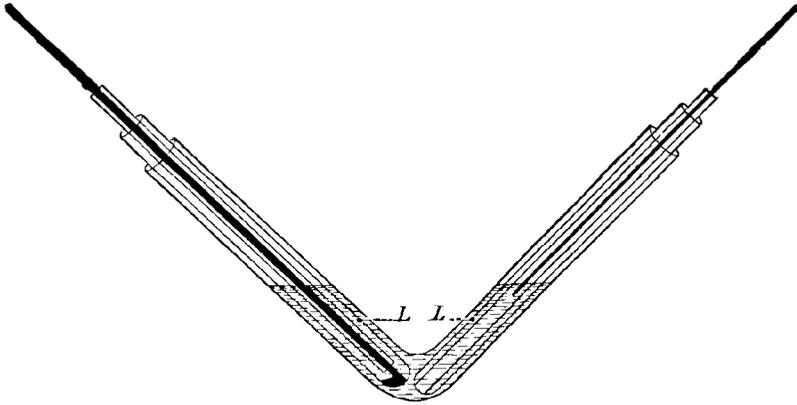
Figur 4.

außen zu bewirken. Die so eingehüllten Elektroden werden in Reagenzgläser aus schwer schmelzbarem Glase gestellt, die in 4—5 cm Abstand vom Boden mit einem Loche von 2—3 mm Durchmesser versehen sind, und in die Schenkel des **V**-Rohres gesteckt. Die Löcher vermitteln also die Verbindung von Elektrodenraum und Raum des **V**-Rohres.

Die vollkommenste Trennung von Anoden und Kathodenraum geschieht durch Diaphragmen. Als solche können Gefäße aus porösem Ton oder Scheidewände aus Ton oder Asbest angewendet werden. Die Wirksamkeit einer derartigen Vorrichtung ist am deutlichsten aus den Versuchen von RICHARDS und STULL² ersichtlich, die ihre Elektroden bei der Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers — bei der Abscheidung aus dem in geschmolzenem Natrium- und Kaliumnitrat gelösten Silbernitrat — in eigens präparierte poröse Tondiaphragmen einhüllten und hierbei genau das gleiche elektrochemische Äquivalent für das Silber erhielten, wie es bei ihren ganz exakten Versuchen der Abscheidung aus wässrigen Lösungen resultiert.

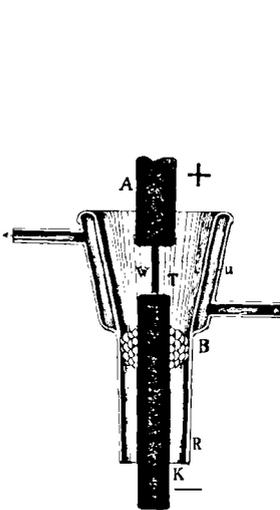
¹ Erhältlich bei M. Conrady in Nürnberg. — ² Z. Physik. Chem. **42**, p. 621 (1903).

Ein weiterer Gesichtspunkt, der oft sehr wichtig ist, ist die Abhaltung des Luftsauerstoffes, da dieser mit den Metallnebeln reagiert und so einen fortwährenden Metallverlust bedingt; ferner ist bei leichtflüchtigen Metallen, wie beim

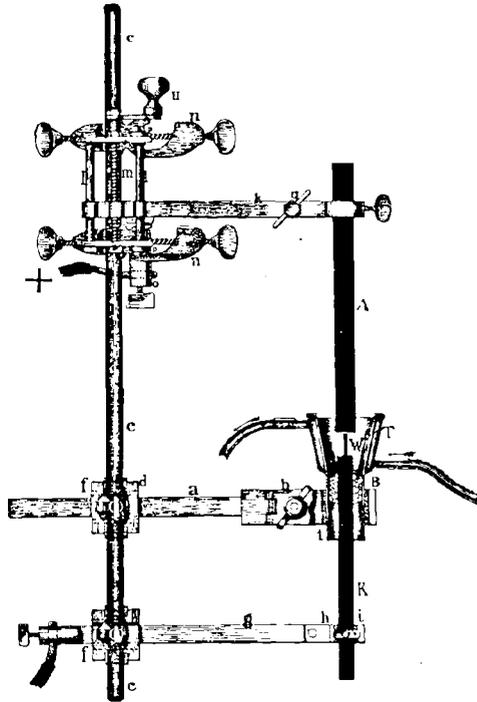


Figur 5.

Cadmium, ein Herausdestillieren des Metalles aus der Schmelze zu befürchten. Man wird daher die der Luft ausgesetzte Oberfläche möglichst klein wählen,



Figur 6.



Figur 7.

eventuell noch den von BUNSEN gefundenen Kunstgriff anwenden, die Oberfläche des Elektrolyten einfrieren zu lassen.

Für eine Anzahl von Elektrolysen hat sich die Ofenkonstruktion von MUTHMANN, HOFER und WEISS¹ sehr gut bewährt. Hierbei werden die Ofenwandungen durch wassergekühltes Kupfer gebildet, das sich mit einer dünnen Schicht erstarrter Schmelze überzieht und so gegen den Angriff der Produkte der Elektrolyse geschützt ist. Falls die Heizung durch den Elektrolysestrom geschehen kann, wird zunächst das Salz mittels eines dünnen elektrisch geheizten Kohlestäbchens eingeschmolzen, dann das Glühstäbchen entfernt und die Elektrolyse begonnen. Ein Ofen dieser Art ist aus Figur 6 und 7 ersichtlich.

Reicht der Elektrolysestrom zur Heizung nicht aus, so müssen noch zwei Kohlenstäbe angewendet werden, die durch Wechselstrom erhitzt werden und so die notwendige Wärme liefern.

III. Das Faradaysche Gesetz.

1. Das Faradaysche Gesetz.

Bezeichnet m die vom Strom i in der Zeit t bei der Elektrolyse abgeschiedene Menge eines Körpers oder Elementes, A das Atomgewicht und n die Wertigkeit, so lautet das FARADAYSche Gesetz:

$$m = \frac{A}{n F} \cdot i \cdot t .$$

Die in dieser Formel vorkommende Zahl F ist die Universalkonstante des FARADAYSchen Gesetzes und bedeutet die Elektrizitätsmenge, welche erforderlich ist, um 1 Grammäquivalent eines Elementes abzuscheiden. Ihr Wert beträgt 96540 Coulombs.

Dieses Gesetz, daß gleichen Elektrizitätsmengen gleiche Äquivalente abgesetzter Substanz entsprechen, wurde von FARADAY gleichzeitig an wässrigen Lösungen und an geschmolzenen Salzen entdeckt. FARADAY führte seine Versuche in Glasröhren mit eingeschmolzenen Platinkathoden aus. Die Kathode wurde vor und nach dem Versuche gewogen, die Strommenge durch ein Knallgasoulombmeter gemessen.

Bei genauerer Betrachtung der FARADAYSchen² Versuche erkennt man aber, daß seine Ausbeuten keineswegs mit den theoretisch zu erwartenden ebensogut übereinstimmen, als bei den Versuchen mit wässrigen Lösungen.

Wir bezeichnen den Quotienten $\frac{\text{erhaltene Menge}}{\text{theoretische Menge}} = \alpha$ als Stromausbeute, beziehungsweise 100α als Stromausbeute in Prozenten, $100 - 100 \alpha$ als den prozentuellen Stromverlust. Nur in wenigen Fällen erhielt FARADAY Stromausbeuten von 99—100⁰/₀, die Ausbeute sinkt in manchen Fällen auf 70⁰/₀, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

¹ Ann. d. Chem. **320**. p. 237 (1901). — ² Philos. Transact. of the Royal Soc. of London, 1834. — OSTWALDS Klassiker Nr. 87, p. 75.

Tabelle der Stromausbeuten bei den FARADAY'schen Versuchen.

Zinnchlorür mit Platinkathode	97,3—98,3
„ „ Zinnkathode (geschmolzen)	99,1
Bleichlorid mit Platinkathode	97,4
„ „ Bleikathode (geschmolzen)	98,1
Bleijodid mit Platinkathode	71,0—86,0
„ „ Bleikathode (geschmolzen)	100
Bleioxyd	90,0
Bleiborat	97,9

Die von späteren Forschern über die Stromausbeuten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gemachten Angaben enthalten oft noch weit niedrigere Zahlen, so gibt z. B. nach BUNSEN¹ die Magnesiumdarstellung 60%, die des Cers² 66% Ausbeute, BORCHERS³ erhielt beim Calcium 2—20%, beim Baryum 1%, beim Strontium 5%.

Von den technischen Verfahren liefert der CASTNER'sche Prozeß zur Natriumdarstellung nach HABER⁴ 40%, die Aluminiumdarstellung 71%. Es fragt sich nun angesichts dieser Ergebnisse: Ist das FARADAY'sche Gesetz für geschmolzene Salze ungültig, oder wird es bei diesen nur durch Störungen so sehr verdeckt, daß es anscheinend nicht mehr gilt?

Die systematische Untersuchung der Störungen bei der Elektrolyse hat ergeben, daß letztere Auffassung die richtige ist, wie insbesondere aus der Arbeit von LORENZ und HELFENSTEIN⁵ hervorgeht. Wenn sämtliche Störungen vermieden werden, wie dies beispielsweise bei den Versuchen von RICHARDS und STULL⁶ geschah, stimmt die aus dem Schmelzflusse erhaltene Gewichtsmenge des Metalles mit jener aus der wässrigen Lösung erhaltenen auf Hundertstel Prozente überein. Der Unterschied im Verhalten der Lösungen und der geschmolzenen Salze besteht also nur in der Größenordnung der Störungen. Während diese bei den Lösungen meist nur den Charakter von kleinen Korrekturgrößen haben, sind sie bei den geschmolzenen Salzen oft so beträchtlich, daß überhaupt keine Abscheidung erfolgt.

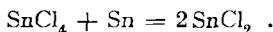
Es ist daher eine genaue Kenntnis dieser Störungen unumgänglich notwendig, zumal auf dieser Kenntnis die zweckmäßige Anordnung und Dimensionierung der Apparate und die Wahl der Versuchsbedingungen beruht.

2. Die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

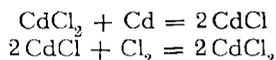
1. Kathodische Störungen. Wie bereits erwähnt, tritt im System: geschmolzenes Salz, geschmolzenes Metall in vielen Fällen die Erscheinung auf, daß das Metall in die Salzphase übergeht. An und für sich würde dies noch keine bedeutenden Stromverluste herbeiführen, wenn es sich um eine einfache Sättigung des Salzes mit den Metallnebeln handelte, denn die in Betracht kommenden Metallmengen sind sehr gering. Nun findet aber auch ein Herausdestillieren der Metallnebel aus der Schmelze statt, ferner wird bei Luftzutritt das Metall in das Oxyd verwandelt; vor allem aber wird der Metallnebel durch Diffusion oder Wirbelbewegungen innerhalb der Flüssigkeit zur Anode gelangen, wo er durch das daselbst entwickelte Halogen oder den Sauerstoff aufgebraucht wird. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es für die weitere Betrachtung irrelevant ist, ob diese Reaktion durch die an den Elektroden abgeschiedenen Produkte oder durch sekundär entstandene höhere oder niedere Verbindungsstufen

¹ Ann. d. Chem. **82**. p. 137 (1852). — ² BUNSEN, HILLEBRAND u. NORTON, Pogg. Ann. **155**. p. 633 (1875). — ³ Z. angew. Chem. **1893**. p. 488. — ⁴ Grundriß d. techn. Elektrochemie, p. 356. — ⁵ Z. anorg. Chem. **23**. p. 255 (1900). — ⁶ Z. phys. Ch. **42**. p. 121 (1903).

erklärt wird. Bei der Elektrolyse des Zinnchlorürs bildet sich ohne Zweifel an der Anode Zinnchlorid, das mit den Metallnebeln nach der Formel reagiert:



Beim Bleichlorid können wir die Formulierung der Aufzehrung der Nebel ebensogut nach dem Schema $\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$ vornehmen und auch, wenn man versuchte, die Auflösung der Metalle in den Schmelzen mit Hilfe von Subhaloiden und ähnlichen Verbindungen zu erklären, so ändert diese Auffassung nichts an der Erklärung der Stromverluste, denn das Schema



gibt schließlich als Bruttogleichung $\text{Cd} + \text{Cl}_2 = \text{CdCl}_2$.

Der maßgebende Umstand für die Größe des Stromverlustes ist eben nicht die Auflösung des Metalles in der Schmelze, sondern das Verschwinden des aufgelösten Metalles aus der Schmelze und die Geschwindigkeit der Nachlieferung.

2. Anodische Störungen. Das an der Anode ausgeschiedene Halogen, der Sauerstoff und die höheren Oxydationsstufen können sich in der Schmelze lösen und durch Diffusion oder Wirbelbewegungen an die Kathode gelangen; hierdurch wird in analoger Weise, wie dies bei den kathodischen Störungen besprochen wurde, die Ausbeute verringert.

3. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von den Versuchsbedingungen.

Auf Grund der Betrachtungen über die Metallnebel, ferner über die Abhängigkeit der Diffusion und der Wirbelbewegung von der Temperatur sind die Beziehungen der Stromausbeute zu den Versuchsbedingungen leicht zu erklären.

1. Der Abstand der Elektroden. Da die kathodischen Stromverluste durch Transport der Metallnebel zur Anode entstehen, ist klar, daß diese Verluste um so geringer sein werden, je größer der Elektrodenabstand ist. Jedoch erhält man hierbei nie eine quantitative Ausbeute, sondern die Werte konvergieren mit steigendem Abstand gegen einen Grenzwert, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht,¹ bei welchen die kathodische Stromausbeute untersucht wurde.

Elektrolyse des Bleichlorids im V-Rohr.

Stromstärke 1 Amp. $T = 600^\circ$. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Elektrodenabstand in mm	Stromausbeute in Prozenten
2,5	77,5
5	79,2
10	81,3
25	85,4
35	87,6
60	87,5

Elektrolyse des Bleibromids im V-Rohr.

Stromstärke 2 Amp. $T = 600^\circ$. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Elektrodenabstand in mm	Stromausbeute in Prozenten
5	70,8
10	81,9
35	88,4
100	97,0

¹ HELFENSTEIN, Z. anorg. Chem. 23. p. 255 (1900).

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

Elektrolyse des Bleijodids im V-Rohr.

Stromstärke 1,5 Amp. $T = 600^\circ$. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Elektrodenabstand in mm	Stromausbeute in Prozenten
5	18,8
30	39,0
60	65,2

2. Die Eihüllung der Elektroden.

Elektrolyse des Bleichlorids bei 520° .

	Stromausbeute
Anode eingekapselt	97,95
Kathode „	99,46
Beide Elektroden eingekapselt	99,98

Elektrolyse des Bleibromids bei 480° .

	Stromausbeute
Anode eingekapselt	96,74
Kathode „	99,31
Beide Elektroden eingekapselt	99,94

Elektrolyse des Cadmiumchlorids bei 600° .

	Stromausbeute
Ohne Einkapselung	0
Beide Elektroden eingekapselt	84,2

Die Einkapselung bewirkt also beim Bleichlorid und Bleibromid eine genaue Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes, beim Cadmiumchlorid bewirkt sie eine sehr gute Ausbeute, während ohne Einkapselung überhaupt keine Abscheidung erfolgt. Ein wesentlicher Nachteil der Einkapselung ist allerdings, daß infolge der engen Öffnung der Widerstand des Systems sehr groß wird, so daß man bei schlecht leitenden Salzen dieses System nicht anwenden kann.

3. Die Temperatur. Obzwar die Natur der Metallnebel nicht vollständig aufgeklärt ist, scheint es doch, daß enge Beziehungen zwischen Nebelbildung und Dampfspannung bestehen, indem gerade jene Metalle, welche niedrig sieden, wie Cadmium und Zink, besonders starke Nebelbildung zeigen. Es ergibt sich hieraus, daß die Metallmenge, die in Nebelform im Elektrolyten enthalten ist, mit zunehmender Temperatur steigen wird. Es werden also die Metallverluste durch Reaktion dieser Nebel mit den Anodenprodukten bei höherer Temperatur größer werden, um so mehr, als ja auch die Diffusion und Konvektion infolge der verringerten inneren Reibung im Elektrolyten verstärkt sind. Beim Siedepunkt des Elektrolyten erreichen die Wirbelbewegungen und damit der Transport der Metallnebel eine solche Intensität, daß das abgeschiedene Metall gleichzeitig wieder aufgezehrt wird, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Elektrolyse des Bleichlorids im V-Rohr.

Stromstärke 1 Amp. Dauer 40 Min.

T	Kathodische Stromausbeute
540	91,8
600	83,4
700	76,0
800	55,1
900	20,0
956 (Siedepunkt des Bleichlorids)	0

Es ergeben sich hieraus wertvolle Gesichtspunkte für die Wahl der Verbindungen, aus denen man ein gegebenes Metall abscheiden will. Man wird ein möglichst niedrig schmelzendes Salz wählen, um die Temperatur der Elektrolyse so weit als möglich unter dem Siedepunkte des Metalles und des Salzes zu halten. Auch die Vorteile der Anwendung von Salzgemischen, die man empirisch schon seit langer Zeit anwendet, erklären sich teilweise aus dem Umstande, denn derartige Gemische schmelzen tiefer als ihre Komponenten. Besonders die Elektrolyse der Alkalisalze bietet eine Reihe von Beispielen für die Richtigkeit dieser Erwägungen. Ferner ist es klar, daß man unterhalb jener Temperatur arbeiten muß, bei welcher eine rein thermische Zersetzung der Schmelze stattfindet, denn die Zersetzungsprodukte reagieren mit den elektrolytisch abgeschiedenen und veranlassen dadurch Stromverluste.

Aus diesem Grunde erscheint es für selbstverständlich, daß bei den Versuchen mit Bleijodid oft beträchtliche Schwankungen auftreten, und daß die Ergebnisse beim Quecksilberjodid noch weit weniger miteinander vergleichbar sind, denn besonders die letztere Verbindung spaltet beim Erhitzen Jod ab.

4. Die Stromdichte. Die Stromausbeute stellt sich nach den bisher beschriebenen Verhältnissen als Differenz der nach dem FARADAYSchen Gesetz erfolgenden Abscheidung, vermindert um die Verluste, dar; es ist infolgedessen auch theoretisch zu überblicken, wie sie von der Stromdichte abhängig werden.

Die Verluste erfolgen nach dem Mechanismus: Auflösung des Metalles bzw. Nebelbildung, Diffusion in den Anodenraum, Verbrauch der Nebel an der Anode. Von diesem Teil des Prozesses ist nur der letztere von der Stromdichte abhängig, indem bei größerer Stromdichte eine höhere Sauerstoff- bzw. Halogenkonzentration an der Anode herrscht. Es wird also der absolute Stromverlust mit der Stromdichte steigen, ihr aber keineswegs proportional sein, da die beiden anderen Faktoren von der Stromdichte unabhängig sind und nur durch die Temperatur und die Dimensionen des Apparates bestimmt werden. Der absolute Stromverlust wird also langsamer wachsen als die Stromdichte, die ausgeschiedene Menge ist aber nach dem FARADAYSchen Gesetz der Strommenge proportional, der relative Stromverlust wird also mit zunehmender Stromdichte abnehmen, d. h. die Stromausbeute steigt.

Aus dieser Betrachtung läßt sich weiterhin ableiten, daß bei immer abnehmender Stromdichte die absoluten Verluste schließlich nahezu konstant werden, da der Faktor, welcher durch die Stromdichte bedingt ist, immer mehr zurücktritt.

Wenn also die Stromdichte unter einen bestimmten Wert sinkt, so werden die Verluste so groß, daß keine Abscheidung mehr eintritt, d. h. daß unter einem gewissen Werte der Stromdichte die Ausbeute den Wert Null annimmt.

Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Elektrolyse des Bleichlorids im V-Rohr.

$T = 600^{\circ}$. Elektrodenabstand 34 mm. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Stromstärke in Amp.	Bleiausbeute in Prozenten
2	95,3
1	92,6
0,5	89,7
0,3	84,1
0,1	72,8
0,05	44,4
0,03	19,7
0,01	0,1

Elektrolyse des Bleichlorids im geneigten Zylinderrohr.

Es wurden zwei Versuchsserien angestellt, die eine mit der Anode an der oberen Seite des Rohres, die andere mit der Anode an der unteren Seite des Rohres. Im letzteren Falle durchstreichen die Chlorblasen eine längere Schichte der Metallnebel, die Ausbeute wird also geringer.

$T = 600^\circ$. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Stromstärke in Amp.	Bleiausbeute in Prozenten	
	Anode oben	Anode unten
2	91,3	86,7
1	87,0	80,3
0,5	79,9	71,8
0,3	75,5	56,6
0,1	59,5	36,0
0,05	42,6	17,3

Eine Formel, welche die Resultate sehr gut wiedergibt, wurde von LORENZ aufgestellt.

Wenn a die Stromausbeute in Prozenten:

k und n Konstante,
 i die Stromstärke ist,

so gilt

$$a = 100 - \frac{k}{i^n}.$$

Die Richtigkeit der Überlegungen bezüglich des Einflusses der Stromstärke kann auch folgendermaßen erklärt werden: Wenn man bei sonst gleichbleibender Stromstärke und Temperatur an die Anode einen Chlorstrom von außen her einleitet, so steigt der kathodische Stromverlust, aber keineswegs im Verhältnis der eingeleiteten Chlormengen, sondern viel langsamer. Genau denselben Einfluß muß natürlich auch eine Steigerung der Chlormenge haben, die durch die Elektrolyse selbst entwickelt wird, d. h. durch die größere Stromdichte erfolgt.

Es wäre demnach anscheinend das Rationellste, zur Erlangung guter Stromausbeuten mit möglichst großer Stromdichte zu arbeiten. Man gelangt hierbei jedoch bald an eine Grenze, indem sich an der Anode Glüherscheinungen einstellen. Diese Beobachtung wurde von R. LORENZ bereits im Jahre 1894 gemacht. Die Glüherscheinung zeigt sich, indem an der Anodenfläche eine Art Funkenentladung vor sich geht; anscheinend bildet sich eine schlechtleitende Gashülle, und ein Geräusch ähnlich jenem eines Induktoriums wird hörbar. Es liegt hier offenbar ein Analogon zum WEHNELT-Phänomen vor.

Derartige Erscheinungen sind beim Bleichlorid, Cadmiumchlorid, Chlorsilber, Schwefelsilber, bei Gemischen von Bleichlorid mit Natriumchlorid beobachtet worden, seltener treten sie beim Silberbromid und Bleibromid auf.

5. Der Einfluß von Zusätzen. Wie aus den praktisch erprobten Versuchsbedingungen bei der elektrolytischen Zerlegung der geschmolzenen Salze hervorgeht, werden in sehr vielen Fällen nicht die reinen Salze angewendet, sondern Gemische; ebenso hat eine Anzahl von Patenten Ausbeuteverbesserungen durch Zusätze zum Gegenstand. Ein Grund für die Anwendung von Zusätzen, die Erniedrigung der Temperatur, wurde bereits besprochen, jedoch auch bei gleicher Temperatur der Elektrolyse üben Zusätze eine große Wirkung aus. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung liegen von APPELBERG¹ und LORENZ und FREI² vor. Einige Beispiele mögen den Zusammenhang zwischen Stromausbeute und Zusätzen illustrieren.

¹ Z. anorg. Chem. **36**. p 36 (1903). — ² Diss. Zürich 1906.

Elektrolyse von Bleichlorid im **V**-Rohr unter Zusatz von Bleichlorid.Elektrodenabstand 35 mm. $T = 600^\circ$. Stromstärke 1 Amp.

Gewichtsprocente KCl	Bleiausbeute in Prozenten
0	92,1
2,4	93,5
5,1	95,7
8,2	96,9
11,9	97,6
16,1	98,3
27,3	98,4
44,6	98,7

Dieselben Bedingungen; $T = 700^\circ$.

Gewichtsprocente KCl	Bleiausbeute in Prozenten
0	80,3
2,4	85,0
5,1	87,8
8,2	89,9
11,9	92,8
16,1	94,6
27,3	96,6
44,6	97,7
74,9	98,7

Analog wirkt ein Zusatz von Natriumchlorid und Baryumchlorid, jedoch haben sich bisher Beziehungen zwischen der Ausbeuteverbesserung und dem Molekulargewicht der Zusätze oder dem spezifischen Gewicht der Gemische nicht ergeben.

Die Verbesserung der Ausbeute wird um so deutlicher, je ungünstiger an und für sich die Bedingungen der Elektrolyse für die Ausbeute sind. So ist die Wirkung bei niederer Stromdichte und hoher Temperatur viel größer als bei hoher Stromdichte und niederer Temperatur; ferner zeigt sich der Einfluß der Zusätze besonders stark bei Salzen, die, allein elektrolysiert, sehr schlechte Ausbeuten geben.

Elektrolyse des Bleibromids im **V**-Rohr, Zusatz Kaliumbromid.Elektrodenabstand 35 mm. $T = 600^\circ$. Stromstärke 1 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Gewichtsprocente Kaliumbromid	Bleiausbeute in Prozenten
0	61,4
2,8	74,4
6,1	82,7
9,8	86,9
13,9	88,0
24,5	89,0
49,3	89,4

Elektrolyse des Bleijodids im **V**-Rohr, Zusatz Kaliumjodid.Elektrodenabstand 35 mm. $T = 600^\circ$. Stromstärke 1 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Gewichtsprocente Kaliumjodid	Bleiausbeute in Prozenten
0	17,8
10,7	45,7
15,3	47,5
26,5	50,5

Elektrolyse des Cadmiumchlorids im V-Rohr, Zusatz Kaliumchlorid.

Elektrodenabstand 35 mm. $T = 650^{\circ}$. Stromstärke 2 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Gewichtsprocente Kaliumchlorid	Cadmiumausbeute in Prozenten
0	0
3,6	0
7,5	0
11,9	0
16,9	0,3
22,5	4,5
28,9	33,2
36,3	58,6
44,9	72,3
55,0	73,8

Man kann also beim Cadmiumchlorid, das für sich elektrolysiert, überhaupt kein Metall abscheidet, ohne Änderung der Apparate durch Zusatz von Kaliumchlorid (Natriumchlorid wirkt ähnlich) sehr erhebliche Ausbeuten erlangen. Der Anwendung eines Salzgemisches — es wurde ja ein Gemisch aus Silbernitrat, Kalium- und Natriumnitrat verwendet — ist es jedenfalls auch zum Teile zuzuschreiben, daß RICHARDS und STULL¹ bei ihren Versuchen zur Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers, bei der Schmelzflußelektrolyse so vorzüglich stimmende Werte erhielten.

Wenn man die Elektroden einkapselt, und so einen Teil der Störungen vermeidet, wirken kleine Zusätze zuweilen auf die Ausbeute ungünstig, bei weiterem Zusätze aber steigt die Ausbeute, und zwar immer über jenen Punkt hinaus, der ohne Zusatz durch bloße Einkapselung erreicht wurde.

Da RICHARDS und STULL mit großen Mengen von Zusätzen arbeiten, liegt bei ihnen also der Effekt einer Kombination von Zusätzen und Einhüllung der Elektroden vor, und es wurde hier der Idealfall der vollständigen Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes durch Vermeidung aller Störungen realisiert. Die aus dem Schmelzflusse abgeschiedenen Silbermengen unterschieden sich von den theoretisch zu erwartenden nie mehr als um 0,1 mg, also

blieben innerhalb der Fehlergrenzen der Wägungen.

Die Ursache des günstigen Einflusses der Zusätze kann man in verschiedenen Umständen suchen:

Erstens in der Bildung von Komplexsalzen, wobei erinnert sei, daß auch in wässerigen Lösungen die Abscheidung aus Komplexsalzen oft Vorteile bietet.

Zweitens in der Beeinflussung des spezifischen Gewichtes der Schmelze, die auf das Ablösen feiner Tröpfchen von Vorteil sein kann; es scheint, daß dieser Punkt hier nicht sehr wichtig ist, da speziell beim Blei und Cadmium die Differenz der Dichten von Metall und Salz immer sehr groß ist. Bei anderen Metallen, z. B. beim Aluminium oder Magnesium, könnte ja dieser Faktor wesentlich sein.

Drittens in einer Beeinflussung der Nebelbildung. Erwiesenermaßen sind die Stromverluste zum großen Teil durch die Nebelbildung bedingt. Nun kann man beobachten, daß durch Zusatz von Salzen, die sich im übrigen vollkommen neutral verhalten, die Nebel zum Verschwinden gebracht werden. Man könnte hier etwa eine Analogie mit der Aussalzung von kolloidal gelösten Substanzen annehmen. Ob man vielleicht weitergehend auch hier den Einfluß der Oberflächenspannung als entscheidend annehmen will oder nicht, jedenfalls bleibt die experimentell gefundene Tatsache bestehen, daß die Zusätze den Übergang des Metalles in die Salzphase verhindern, es ist daher eine der Hauptursachen für den Stromverlust beseitigt.

¹ Z. Physik. Chem. 42. p. 621 (1903).

Andererseits gibt es Zusätze, welche die Stromausbeute herabdrücken. Es sind dies solche, welche die Reaktion der Anodenprodukte mit den Metallnebeln beschleunigen, etwa derart, daß sie mit den Metallnebeln reagieren, hierbei in niedere Verbindungsstufen übergehen und ihrerseits durch die Anodenprodukte regeneriert werden. Als Beispiel hierfür ist die Einwirkung von Eisenchlorid auf die Elektrolyse des Bleichlorids von APPELBERG¹ untersucht worden.

Elektrolyse des Bleichlorids im V-Rohr, Zusatz Eisenchlorid.
Elektrodenabstand 35 mm. $T = 600^{\circ}$. Stromstärke 1 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Eisenchlorid in Prozenten	Bleiausbeute in Prozenten
0	96,3
0,005	95,6
0,03	87,6
0,1	76,8
0,4	70,5
0,8	51,7
1,6	22,3
3,2	19,8

Diese Zahlen zeigen, welche große Aufmerksamkeit der Reinheit der Materialien, aber auch der Zusammensetzung der Gefäße und der Elektrodenkohlen gewidmet werden muß.

6. Die anodische Stromausbeute. Von vornherein ist klar, daß die anodische Stromausbeute der kathodischen gleich sein muß, da der Stromverlust auf der Vereinigung von Anoden- und Kathodenprodukten beruht. Bei der praktischen Ausführung ergeben sich aber oft Unregelmäßigkeiten, da die angewendeten Elektrodenkohlen ein bedeutendes Absorptionsvermögen für Halogen besitzen. Man muß daher vor jeder Messung die Elektroden sättigen, wenn man die anodische Ausbeute bestimmen will. Wird diese Fehlerquelle der Absorption eliminiert, so ergeben sich für die anodische Stromausbeute genau die gleichen Verhältnisse wie für die kathodische. Der Nachweis des in der Zeit relativ langsamen Fortschrittes der Absorption der Kohlenanoden für Halogene durch die Bestimmung der Stromausbeute ist von grundlegender Wichtigkeit für die Erkenntnis der komplizierten Veränderungen geworden, welche die EMK. der Anode bei derartigen Elektrolysen vielfach durchmacht.

IV. Die elektromotorischen Kräfte.

1. Theoretisches.

Das Auftreten einer EMK. an der Berührungsstelle eines Leiters erster Klasse mit einem geschmolzenen Salz ist mit Hinblick auf die Verhältnisse der wässrigen Lösungen von vornherein zu erwarten, denn hier wie dort liegen im Elektrolyten Ionen vor und ist eine Lösungstension des Metalles anzunehmen.

Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, für derartige Einzelpotentiale eine theoretische Vorausberechnung aufzustellen, da die beiden Grundlagen, die

¹ Z. anorg. Chem. **36**. p. 36 (1903).

Ionenkonzentration des geschmolzenen Salzes wie die elektrolytische Lösungstension unbekannt sind. Wohl aber lassen sich jene Systeme theoretisch behandeln, bei welchen endliche Veränderungen vor sich gehen, d. h. die galvanischen Ketten aus geschmolzenen Salzen.

1. Chemische Ketten. Die Beziehung der elektrischen Energie zu der Wärmetönung des stromliefernden Vorganges ist durch die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung, die sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt, gegeben. Bezeichnet man die Änderung der freien Energie bei einem Prozesse mit E , die Änderung der Gesamtenergie mit Q und die absolute Temperatur mit T , so lautet die Gleichung von GIBBS-HELMHOLTZ:

$$E = Q + T \frac{dE}{dT} . \quad (1a)$$

Das Glied $T \frac{dE}{dT}$ stellt den Betrag der in Arbeit nicht umwandelbaren Wärme dar, die das System nach außen abgibt bzw. von außen erhält, damit der Prozeß isotherm vor sich geht.

HELMHOLTZ bezeichnet den Ausdruck $T \frac{dE}{dT}$ als „gebundene Energie“ des Systems.

Für die Behandlung der galvanischen Elemente ist diese Formel folgendermaßen auszuwerten:

Die elektrische Energie des bei konstanter Temperatur arbeitenden Elementes ist gleich der freien Energie, da sie theoretisch vollständig in mechanische Energie umwandelbar ist.

Ist die EMK. des Elementes ϵ Volt, so liefert es beim Durchgang von 1 Coulomb ϵ Volt-Coulomb = ϵ Watt. Setzt sich ein Grammmolekül des aktiven Stoffes um, wobei n die Wertigkeit dieses Stoffes sei, so ist entsprechend dem FARADAYSchen Gesetze, die gelieferte elektrische Energie $nF\epsilon$. F ist hierbei die Konstante des FARADAYSchen Gesetzes, also 96540 Coulomb.

Setzt man den Wert $nF\epsilon$ anstatt E in die Gleichung Ia ein, so resultiert

$$nF\epsilon = Q + nFT \frac{d\epsilon}{dT} . \quad (1b)$$

Diese Gleichung gibt die Beziehungen zwischen der Wärmetönung und der elektrischen Energie an.

Ist $\frac{d\epsilon}{dT} = 0$, d. h. die EMK. von der Temperatur unabhängig, so gilt

$$nF\epsilon = Q .$$

Die elektrische Energie entspricht in diesem Spezialfall genau der Wärmetönung.

Dasselbe ist der Fall für $T = 0$, also am absoluten Nullpunkt wird ebenfalls die gesamte Wärmetönung in elektrische Energie verwandelt.

Ist $\frac{d\epsilon}{dT} < 0$, nimmt die EMK. des Elementes mit steigender Temperatur ab (der gewöhnliche Fall), so folgt, daß $nF\epsilon > Q$, d. h. daß die EMK. kleiner ist als der Wärmetönung entspricht; das Element gibt Wärme an die Umgebung ab bzw. ohne Wärmeabfuhr erwärmt es sich.

Ist $\frac{d\epsilon}{dT} > 0$, was praktisch selten vorkommt, d. h. hat das Element einen positiven Temperaturkoeffizienten der EMK., so wird $nF\epsilon > Q$; die EMK. ist

größer als der Wärmetönung entspricht, das Element nimmt aus der Umgebung beim Arbeiten Wärme auf bzw. kühlt sich ab.

Die Gleichung Ib ermöglicht also, die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion zu ermitteln. Da diese Größe in der Regel in Calorien angegeben wird, ist noch eine Umrechnung erforderlich:

$$96540 \text{ Volt-Coulomb} = 23041 \text{ cal.}$$

Es ergibt sich somit aus Gleichung Ib

$$Q = n \cdot 23041 \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right). \quad (\text{II})$$

Die Richtigkeit dieser Ableitung läßt sich dadurch kontrollieren, daß die auf elektrischem Wege ermittelte Wärmetönung mit der calorimetrisch gemessenen verglichen wird. Hierbei sind allerdings noch folgende Punkte zu berücksichtigen. Gleichung Ia, daher auch Gleichung II, sind zunächst für Systeme abgeleitet, welche nach außen außer der elektrischen Arbeit und der Wärmeabgabe keine Energie liefern, bzw. aufnehmen. Diese Formel gilt also zunächst für Systeme bei konstantem Volumen, wobei als Wärmetönung ebenfalls die Wärmetönung bei konstantem Volumen anzusetzen wäre. Für Systeme unter konstantem Druck, bei welchen also durch Volumveränderung nach außen Arbeit geleistet wird, oder von außen Energie aufgenommen wird, ist diese äußere Arbeit zu berücksichtigen. Die Formel läßt sich im Anschluß an die Ausführungen von JAHN¹ folgendermaßen ableiten.

Bezeichnet E_p die freie Energie bei konstantem Druck,
 U die innere Energie,
 S die Entropie,

so gilt

$$E_p = U + pV - TS. \quad (\text{II})$$

Für konstantes p gilt ferner

$$\frac{dE_p}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} - T \frac{dS}{dT} - S, \quad (\text{IIa})$$

aus der allgemeinen Beziehung $dS = \frac{dU + p dV}{T}$ ergibt sich für ein System unter konstantem Druck

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} \right) dT,$$

somit in Gleichung IIa eingesetzt:

$$\frac{dE_p}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} - S - \frac{dU}{dT} - \frac{p dV}{dT} = -S.$$

$S = -\frac{dE_p}{dT}$ und dies in Gleichung II eingesetzt, ergibt:

$$E_p = U + pV + T \frac{dE_p}{dT},$$

nun ist aber $U + pV$ nichts anderes als die Energieabgabe bei konstantem Druck, d. h. die bei konstantem Druck calorimetrisch meßbare Wärmetönung des

¹ Elektrochemie, p. 109, 115.

stromliefernden Vorganges. F_p ist die freie Energie, die bei einer reversibel leitenden Vorrichtung der elektrischen Energie gleich ist, also den Wert $nF\varepsilon_p$ hat, wobei n die Wertigkeit, F die Konstante des FARADAYSchen Gesetzes und ε_p die EMK. bedeutet.

Die Formel für die EMK. bei konstantem Druck lautet also:

$$nF\varepsilon_p = Q_p + nF \cdot T \frac{d\varepsilon_p}{dT}$$

$$Q_p = n \cdot 23041 \left(\varepsilon_p - T \frac{d\varepsilon_p}{dT} \right). \quad (\text{III})$$

Für Ketten bei konstantem Druck sind also die Wärmetönungen bei konstantem Druck einzusetzen und es besteht eine vollständige formale Analogie zwischen Q_p und Q_v .

Vergleicht man die aus den elektrischen Messungen abgeleiteten Wärmetönungen mit den calorimetrisch ermittelten, so ist weiter zu bemerken, daß sich die von den Thermochemikern beobachteten Wärmetönungen fast ausschließlich auf die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur beziehen und daher für die Anwendung auf geschmolzene Salze umgerechnet werden müssen.

Es sei Q_0 die Bildungswärme bei der Temperatur T_0 , analog Q die Bildungswärme bei der Temperatur T , m_1 , m_2 das Molekular- bzw. Atomgewicht der reagierenden Bestandteile, m das Molekulargewicht ihres Reaktionsproduktes,

c_1 c_2 die spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile, c die spezifische Wärme des Reaktionsproduktes,

S_1 und S_2 die Summen der molekularen Schmelz- und Verdampfungswärmen der reagierenden Bestandteile, S die molekulare Schmelzwärme des Reaktionsproduktes.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt also:

$$Q = Q_0 + m_1 \int_{T_0}^T c_1 dT + m_2 \int_{T_0}^T c_2 dT + S_1 + S_2 - \left(m \int_{T_0}^T c dT + S \right). \quad (\text{IV})$$

Bei der Verwendung der thermochemischen Daten ist zu beachten, ob bei ihnen die äußere Arbeit infolge des Entstehens oder Verschwindens von Gasen berücksichtigt ist; sonstige äußere Arbeitsleistungen durch Volumveränderungen fester oder flüssiger Stoffe können in der Regel vernachlässigt werden.

An Stelle der Integrale $\int_{T_0}^T c_1 dt$ kann man oft den Tabellen direkt die Mittelwerte der spezifischen Wärmen für das gesuchte Temperaturintervall entnehmen.

Bei der Untersuchung der freien Energie der Bildung der geschmolzenen Metallhaloide wurde die sehr interessante Tatsache beobachtet, daß der Temperaturkoeffizient der freien Energie bzw. jener der EMK. der entsprechenden Ketten konstant oder nahezu konstant bleibt.

Hieraus läßt sich folgendes ableiten:

$$\frac{dE}{dT} = \text{konst.} \quad \text{daher} \quad \frac{d^2E}{dT^2} = 0,$$

$$E = Q + T \frac{dE}{dT} \quad Q = E - T \frac{dE}{dT},$$

nach T differenziert, ergibt sich

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} - T \frac{d^2 E}{dT^2} = 0. \quad (\text{V})$$

Der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung ist Null, die Wärmetönung ist von der Temperatur unabhängig.

Nach Formel (III) ist nun, wenn wir ein Temperaturintervall betrachten, in welchem keine Änderungen des Aggregatzustandes vor sich gehen, also die Werte S_1 , S_2 und S wegfallen:

$$Q = Q_0 + m_1 \int_{T_0}^T c_1 dF + m_2 \int_{T_0}^T c_2 dT - m \int_{T_0}^T c dT.$$

Da ferner nach Gleichung (V) $Q = Q_0$ ist, so ergibt sich für das ganze Intervall:

$$m \int_{T_0}^T c dT = m_1 \int_{T_0}^T c_1 dT + m_2 \int_{T_0}^T c_2 dT.$$

Hieraus erhält man durch Differenzierung oder anschaulicher durch Wahl des Temperaturintervalles von 1^0

$$m c = m_1 c_1 + m_2 c_2,$$

d. h. die Molekularwärme der entstehenden Produkte ist jeweils gleich der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile. Es findet sich also hier eine Analogie zum KOPP-NAUMANN'Schen Gesetz, das ja bekanntlich für feste Körper ziemlich genau gilt.

Obzwar die Konstanz des Temperaturkoeffizienten der EMK. bzw. der freien Energie bei veränderlicher Temperatur nicht immer ganz exakt gilt, so ist diese Beziehung doch sehr wertvoll für die Berechnung der Wärmetönungen aus der EMK.

Bei der Umrechnung der Wärmetönungen, die bei niederen Temperaturen bestimmt wurden, auf die hohen Versuchstemperaturen der geschmolzenen Salze sind die spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Körper in Formel (III) enthalten. Nun ist aber das experimentelle Material über spezifische Wärmen sehr lückenhaft, außerdem sind nicht alle Angaben verlässlich. Es ist daher der Fehler, den man durch Benutzung der mangelhaft bestimmten spezifischen Wärmen macht, in den meisten Fällen wahrscheinlich viel größer, als wenn man auf Grund der angenäherten Konstanz des Temperaturkoeffizienten der freien Energie $m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c = 0$ setzt.

Es wird daher von dieser Regel im weiteren Verlaufe mehrfach Gebrauch gemacht werden.

Eine wichtige Anwendung der GIBBS-HELMHOLTZ'Schen Formel findet sich in jenem Falle, wo die Veränderung der EMK. betrachtet wird, wenn eine der Elektroden ihren Zustand ändert, also z. B. aus dem festen Zustande in den flüssigen übergeht. Bei der oberflächlichen Betrachtung der Formel läßt sich hier ein Sprung in der EMK. voraussehen, da sich die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses beim Schmelzpunkt des betreffenden Bestandteiles um die Schmelzwärme (allgemein gefaßt um die Umwandlungswärme) verändert; also innerhalb eines unendlich kleinen Temperaturintervalles um einen endlichen Betrag zunimmt.

Eine derartige sprunghafte Änderung steht aber im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wie sich aus folgender Überlegung ergibt.

Würde ein solcher Sprung stattfinden, so hätte die Kette:

geschmolzenes Metall | Salz | festes Metall

eine endliche EMK. und zwar derart, daß der Strom von der flüssigen Elektrode zur festen fließt, sich flüssiges Metall auflöst und festes abscheidet; denn wenn man annimmt, daß die Wärmetönung des chemischen Prozesses ganz in elektrische Energie übergeht, so wird jene Reaktion stattfinden, bei welcher sonst Wärme frei würde, also das Erstarren des flüssigen Metalles und die Erstarrungswärme würden sich in Form von elektrischer Energie wiederfinden. Man könnte nun folgenden Kreisprozeß ausführen. Das abgeschiedene feste Metall wird nun geschmolzen und wieder zur flüssigen Elektrode hinzugefügt, wodurch das System in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt ist. Der ganze Prozeß, Stromlieferung sowie Schmelzung, verläuft vollständig bei der Schmelztemperatur; wir könnten daher bei konstanter Temperatur aus Wärme (der Schmelzwärme) Strom und damit mechanische Arbeit erzeugen. Dies ist aber ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, es muß daher die Annahme, daß das System eine endliche EMK. hat, unrichtig sein. In der Tat konnte LASH MILLER¹ nachweisen, daß die EMK. eines Elementes beim Schmelzen der einen Elektrode keine Änderung erleidet.

Hingegen läßt sich aus der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung ableiten, welche Änderung der EMK. einer Zustandsänderung der Elektroden entspricht.

Bezeichnen wir mit T den Schmelzpunkt (dieselbe Ableitung gilt natürlich auch für den Siedepunkt oder eine anderweitige isotherme Zustandsänderung, ferner mit e_{T+0} und e_{T-0} , bzw. mit $\frac{de}{dT_{T+0}}$ und $\frac{de}{dT_{T-0}}$ die EMK. bzw. ihren Temperaturkoeffizienten unmittelbar oberhalb und unterhalb des Umwandlungsproduktes, mit m die molekulare Schmelzwärme (Verdampfungswärme, Umwandlungswärme), so gilt:

$$e = \frac{Q}{nF} + T \frac{de}{dT}$$

$$e_{T+0} = \frac{Q_{T+0}}{nF} + T \frac{de}{dT_{T+0}}$$

$$e_{T-0} = \frac{Q_{T-0}}{nF} + T \frac{de}{dT_{T-0}}$$

Nun ist aber, wie bewiesen, $e_{T+0} = e_{T-0}$, daher

$$T \left(\frac{de}{dT_{T+0}} - \frac{de}{dT_{T-0}} \right) = \frac{1}{nF} (Q_{T+0} - Q_{T-0})$$

$$Q_{T+0} - Q_{T-0} = m, \quad \text{somit} \quad \frac{de}{dT_{T+0}} - \frac{de}{dT_{T-0}} = \frac{1}{nFT} \cdot m. \quad (\text{VI})$$

Der Temperaturkoeffizient der EMK. ändert sich also beim Schmelzpunkte sprunghaft; der Schmelzpunkt ist durch einen Knick in der Kurve der EMK. charakterisiert. Die Richtungsänderung in diesem Punkte ist aus der Schmelzwärme (Umwandlungswärme) nach Formel (VI) berechenbar.

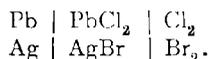
Beispiele für die Anwendung dieser Formeln finden sich z. B. in den Arbeiten von WEBER und KATAYAMA (siehe unten).

¹ Z. Physik. Chem. 10. p. 459 (1892).

2. Experimentelles Material.

Die Versuche mit Ketten aus geschmolzenen Salzen wurden ziemlich bald nach der Untersuchung der wässrigen Ketten begonnen; so haben sich schon RITTER¹ (1802), SCHWEIGGER² (1811), DAVY³ (1826), FARADAY⁴ und andere mit derartigen Ketten beschäftigt.

Der einfachste Typus einer solchen Kette ist: Metall (zugehöriges Halogen-salz) Halogen, z. B.:

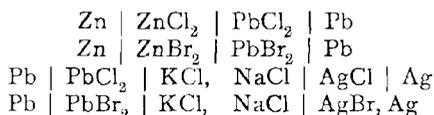


Eine anscheinend noch einfachere Kette glaubte EXNER⁵ in der Kombination $\text{Ag} \mid \text{Br}_2$, oder $\text{Pb} \mid \text{Br}_2$ gefunden zu haben, wie jedoch aus den Versuchen von BRAUN⁶ hervorgeht, bildet sich zunächst an der Berührungsstelle das entsprechende Metallhaloid und es entsteht eine Kette vom vorbeschriebenen Typus.

Die genauere Untersuchung der Ketten mit geschmolzenen Metallhaloiden wurde von LORENZ mit seinen Schülern CZEPINSKI,⁷ WEBER,⁸ SUCHY,⁹ FOX¹⁰ durchgeführt. Die Versuchsanordnung war folgende:

Als Kathode diente ein Stab aus dem betreffenden Metall oder ein entsprechend überzogener Stab, z. B. für die Kette $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}_2$ ein versilberter Kupferstab, wenn das Metall bei den betreffenden Temperaturen noch unerschmelzbar ist; hingegen befindet sich für die Erzeugung einer Elektrode aus geschmolzenem Metall dieses in einem geeigneten Gefäße aus Glas oder dgl. Der Kontakt wird am besten durch einen in das Metall eintauchenden, zur Isolation mit einem Glas- oder Porzellanrohr umgebenen Kohlen- bzw. Graphitstift ermittelt. Als Anode wird ein röhrenförmiger Kohlenstab verwendet (eine Dochtkohle ohne Füllung), durch welchen Chlor eingeleitet wurde.

Es wurden auch Ketten vom Typus des Daniellelementes untersucht, so die Kombinationen



und ähnliche.

Ein Hauptmoment bei derartigen Messungen ist die Vermeidung einer erheblichen Diffusion der Elektrolyte und ferner die Trennung der Anode von der Kathode, da die Vermengung der anodischen und kathodischen Materialien Depolarisationen hervorruft. Zu diesem Zwecke werden U-Röhren oder Lochröhren verwendet.

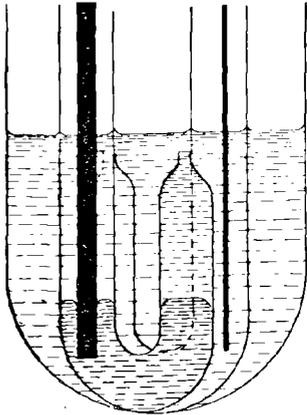
Eine Elektrode in der U-Röhre ist in Figur 8 abgebildet.

Das Metall wird zunächst im U-Rohr geschmolzen, wodurch es die Biegung ausfüllt und erst dann das U-Rohr in das Hauptgefäß gebracht, welches die Halogenverbindung enthält. Die Verengung des kurzen Schenkels des U-Rohres dient zur Erschwerung der Diffusion.

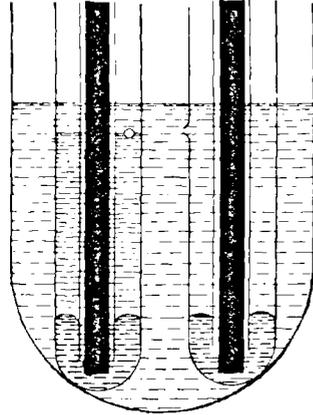
¹ Vgl. BUFF, Ann. d. Chem. **90**. p. 254 (1854). — ² SCHWEIGG, Journ. **3**. p. 268 (1811). — ³ Philos. Trans. p. 406 (1826). — ⁴ Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. Seric V, p. 476; vgl. OSTWALDS Klassiker Nr. 86, p. 65. — ⁵ WIED. Ann. **6**. p. 353 (1879). — ⁶ WIED. Ann. **17**. p. 593 (1882). — ⁷ Z. anorg. Chem. **19**. p. 208 (1899). — ⁸ Z. anorg. Chem. **21**. p. 306 (1899). — ⁹ Z. anorg. Chem. **27**. p. 152 (1901). — ¹⁰ R. LORENZ und M. G. FOX, Z. Physik. Chem. **63**. p. 109 (1908).

In das geschmolzene Metall taucht ein Kohlenstab, der die Verbindung mit dem Galvanometer vermittelt. Eine Elektrode im Lochrohr ist in Figur 9 dargestellt.

Das geschmolzene Metall befindet sich am Boden des Reagensglases, das mit dem geschmolzenen Salze gefüllt ist; die Kommunikation mit dem Außen-



Figur 8.



Figur 9.

raum wird durch ein kleines Loch vermittelt, das sich mehrere Zentimeter oberhalb des Metalles befindet. Die Kohle, welche in das Metall eingesenkt ist, muß gegen die Schmelze isoliert sein, was durch ein übergeschobenes Glas- oder Porzellanrohr erreicht wird. Man wählt die Anordnung so, daß die im U- resp. Lochrohr enthaltene Schmelze womöglich schwerer sei, als jene im Außenraum, wodurch einer Diffusion ebenfalls entgegengearbeitet wird. Bis zu Temperaturen von 750° können Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas benutzt werden, oberhalb dieser Temperatur muß Porzellan oder Quarz verwendet werden. Ist das Metall bei der Versuchstemperatur noch fest, so wird es in Stab- oder Drahtform in die Schmelze im U- oder Lochrohr eingetaucht.

Eine eingehende Untersuchung wurde der Frage der Reversibilität der pyrochemischen Chlor- und Bromelektroden gewidmet,¹ wobei gleichzeitig vorteilhafteste und einwandfreieste Konstruktion solcher Elektroden festgestellt wurde. Ein galvanisches Element mit der Chlorelektrode ist in Fig. 10 abgebildet.

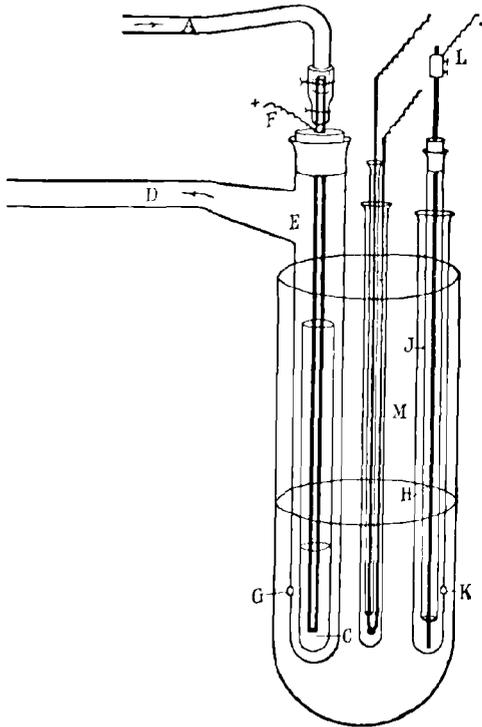
Das Chlor tritt bei *A* ein, dringt durch die hohle Kohlenelektrode, passiert in Form von Blasen das Salz, welches in dem Behältnis *C* enthalten ist, und steigt nach außen durch die Röhre *D*. Hier wird es über konzentrierte Schwefelsäure geführt, um zu verhindern, daß Feuchtigkeit von rückwärts eindringt. Der Glasbehälter *E* ist bei *G* durchbrochen, um den elektrischen Kontakt der Elektrode mit dem in dem weiten Rohre befindlichen Salze zu vermitteln. Der Behälter *C* besteht aus einer Eprovette aus porösem Porzellan, die an dem unteren Ende geschlossen ist. Um vollkommen reines und trockenes Chlor für diese Zwecke zu erhalten, entwickelt man dasselbe zweckmäßig durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von 2 Mol. PbCl_2 auf 1 Mol. KCl .

Eine Bromelektrode ist in Fig. 11 abgebildet:

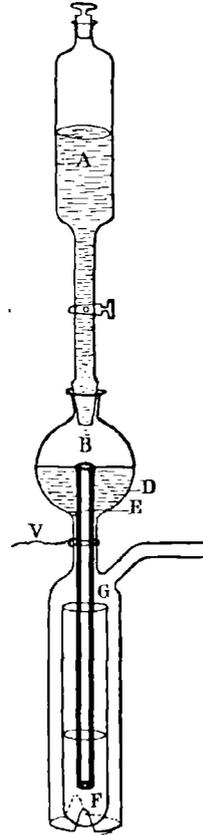
Das Brom tritt mittels des Trichters *A* in das Gefäß *B* ein. Es fließt hierauf durch die hohle Elektrode *L*, wo es fertig vergast wird, steigt in Form

¹ R. LORENZ und M. G. FOX, l. c.

Form von Blasen durch die Schmelze *F* und verläßt bei *G* das Gefäß. *V* ist der Platinverbindungsdraht, der, mehrmals um die Elektrode gewickelt, durch ein Loch im Glas, das später verkittet wird, heraustritt. Als Dichtungsmittel bei *D* dient Asbest und Wasserglas.



Figur 10.



Figur 11.

Elektromotorische Kräfte von Ketten aus geschmolzenen Salzen.

Kette	EMK. in Volt	Temperatur- intervall	Wärmetönung	
			elektro- chemisch	thermochemisch
Pb PbCl ₂ Cl ₂	1,263 - 0,000679 (<i>t</i> - 498)	498 - 660	82,4	79,8
Pb PbCl ₂ , KCl Cl ₂	1,362 - 0,000653 (<i>t</i> - 407)	407 - 675	83,2	—
Pb PbBr ₂ Br ₂	1,0945 - 0,000714 (<i>t</i> - 367)	367 - 640	71,5	69,2
Cd CdCl ₂ Cl ₂	1,258 - 0,000750 (<i>t</i> - 580)	580 - 740	86,8	96,2 - SCdCl ₂
Cd CdBr ₂ Br ₂	1,045 - 0,000742 (<i>t</i> - 580)	580 - 720	77,3	86,2 - SCdBr ₂
Zn ZnCl ₂ Cl ₂	1,662 - 0,000751 (<i>t</i> - 430)	430 - 660	100,9	99,1 - SZnCl ₂
Ag AgCl Cl ₂	0,900 bis 0,842 ¹	480 - 670	24,0 - 29,7	28,1 - 27,8 - SAgCl
Pb PbCl ₂ AgCl Ag	0,813 bis 0,488 ¹	440 - 1154	25,9 - 27,6	26,3 - SAgBr
Ag AgBr Br ₂	0,539	550	17,2	17,6
Ag AgJ J ₂	0,349	520 - 730	—	—
Pb PbCl ₂ KCl + LiCl	—	—	—	—
Ag AgCl Ag	0,339 - 0,000357 (<i>t</i> - 520)	520 - 730	—	—
Zn ZnCl ₂ PbCl ₂ Pb	0,276 - 0,000096 (<i>t</i> - 520)	520 - 680	—	—

¹ Kein konstanter Temperaturkoeffizient.

Die Silbernitratkonzentrationen seien C_1 und C_2 , die Silberionenkonzentration in I sei c_1 , die in II c_2 .

Als Verdünnungsmittel diente ein Gemisch aus Kaliumnitrat und Natriumnitrat, um einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt zu erreichen.

Die Silberelektroden waren in U-Röhren mit den entsprechenden Mischungen von Silbernitrat und Verdünnungsmittel umgeben, und als Zwischenelektrolyt diente ein ähnliches Gemisch. Die ganze Kette wurde in Chinolin-, bzw. Diphenylamindampf auf konstante Temperatur erhitzt und die EMK. nach der Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Aus dem Vergleich der erhaltenen Resultate mit jenen, die sich aus der NERNSTschen Formel für die Konzentrationsketten ergeben,

$$E = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

wurde versucht, den Dissoziationsgrad des Silbernitrats zu bestimmen.

Wie im Kapitel „Ionentheorie“ dargelegt wird, ist aber ein Teil der Voraussetzungen, auf welchen diese Rechnung beruht, unzutreffend, und es erscheint daher vorläufig richtiger, die Konzentrationsketten nicht vom Standpunkte der Einzelpotentiale, sondern lieber auf energetischem Wege zu begründen, was in folgender Weise möglich ist.

Obwohl eine direkte Messung des osmotischen Druckes in geschmolzenen Salzen bisher technisch unmöglich war, zeigte sich bei der Untersuchung der Erstarrungspunkte von Salzgemischen, daß die Gefrierpunktserniedrigung bei geschmolzenen Salzen innerhalb eines sehr weiten Konzentrationsbereiches ziemlich genau linear verläuft.¹ Da die Gefrierpunktserniedrigung durch einen reversiblen Kreisprozeß mit der osmotischen Arbeit verknüpft werden kann, folgt daraus, daß sich die Salzgemische innerhalb desselben Bereiches ziemlich genau als ideale Lösungen verhalten. Nun ist aber eine Konzentrationskette nichts anderes als eine Vorrichtung zur Umwandlung osmotischer Arbeit in elektrische, und wenn sich eine Reihe von Lösungen zueinander osmotisch normal verhält, so müssen sich auch die elektromotorischen Kräfte, die in einer aus ihnen zusammengesetzten Konzentrationskette auftreten, sich ziemlich genau der Formel anpassen

$$E = RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

In dieser Formel bedeuten C_1 und C_2 , wie oben, die Konzentrationen der Silbernitratlösungen.

Tatsächlich fanden RICHARDS und GORDON, ebenso LORENZ mit RIEDER² und SUCHY³ eine sehr große Übereinstimmung mit dieser Formel. Allerdings sei bemerkt, daß die Formel gegenüber recht erheblichen Änderungen der Konzentrationen ziemlich unempfindlich ist, so daß es daher um so gewagter erscheint, aus der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung bei hohen Konzentrationen weitgehende Schlüsse zu ziehen.

4. Die Brennstoffelemente und die Knallgaskette.

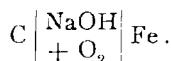
Ein Element mit geschmolzenem Elektrolyten, das eine Zeitlang großes Aufsehen erregte, war das Brennstoffelement mit geschmolzenem Elektrolyten, durch welches das Hauptproblem der Energiebeschaffung, die „Elektrizität direkt aus der Kohle“ gelöst werden sollte.

Nach verschiedenen diesbezüglichen Versuchen von GORE 1864, JABLOCHKOFF 1877, BRARD 1882 wurde im Jahre 1896 von JACQUES das Englische

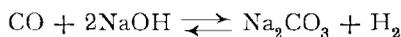
¹ RUFF u. PLATO, B.-B. **36**, p. 2357 (1903). — ² LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, p. 310. — ³ Z. anorg. Chem. **22**, p. 152 (1901).

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

Patent 4788 genommen, welches als die erste brauchbare Form des Brennstoffelementes verkündet wurde. Es ist dies die Kette



Der Elektrolyt ist geschmolzenes Ätznatron, gegen die Eisenelektrode wird ein Luftstrom geblasen, der das Ätznatron mit Sauerstoff sättigt, wodurch es die Kohle unter Stromlieferung oxydieren soll. Nach der Angabe des Erfinders soll das CO_2 der Hauptmenge nach in Blasen aus dem Elektrolyten entweichen, was natürlich unrichtig ist. Um die Verunreinigung durch Carbonat zu verhindern, schlägt JACQUES einen Zusatz von Magnesiumoxyd vor, was aber auch keine dauernde Wirkung haben kann. Die andere Elektrode besteht aus Eisen oder einem anderen Metall. Die Angaben des Patentes und die Vorgänge an der Anode (Eisenpol) wurden von LIEBENOW und STRASSER,¹ von LORENZ² und anderen untersucht, wobei ermittelt wurde, daß die Eisenelektrode tatsächlich als Sauerstoff übertragende Elektrode funktioniert, solange das Eisen im passiven Zustande verbleibt; die endgültige Aufklärung über den Mechanismus der Stromlieferung erfolgte durch die Feststellung der Vorgänge an der Kathode (Kohlepol) durch HABER und BRUNER.³ Das Jacqueselement ist eine Knallgaskette, dadurch hervorgehoben, daß die Kohlenelektrode unter Entbindung von H_2 mit der Schmelze reagiert, wodurch diese zu einer Wasserstoffelektrode wird. Die Wasserstoffelektrode bildet sich, indem nach der Gleichung



Wasserstoff entsteht.

Die Passivierung der Eisenelektrode findet unter dem Einfluß von einem Mangangehalte der Ätznatronschmelzen statt.

Ob man als Zwischenstufen der Einwirkung Oxalat oder Formiat annehmen will, ist belanglos, da diese Substanzen unter den Versuchsbedingungen ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung zerfallen. Bei der Stromlieferung in diesem Elemente ist also die Bildung von Natriumcarbonat unvermeidlich, und abgesehen von der durch die Luft in das Ätznatron gelangenden Kohlensäure wird durch die direkte irreversible Oxydation der Kohlenelektrode auch sehr viel Ätznatron verbraucht werden. Das Jacqueselement hat sich denn auch in keiner Weise praktisch bewährt.

Dagegen hat es den Anstoß zur Untersuchung der Knallgaskette bei hoher Temperatur gegeben. Diese Untersuchungen sind um so wichtiger, als sich gleichzeitig herausgestellt hatte, daß die sogenannte Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur keine Sauerstoff-Wasserstoff-, sondern eine Platinoyd-Wasserstoffkette ist. Bei hoher Temperatur hingegen existiert die Knallgaskette, wie HABER durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen hat, bei welchen er als Elektrolyten Glas anwendete, das bei der hohen Versuchstemperatur genügend leitet. Die EMK., die hierbei beobachtet wurde, entspricht genau jenen Werten, die aus der freien Energie der Wasserbildung berechnet wird (HABER fand 1,28 Volt bei 360°), es erscheint demnach doch möglich, daß das Brennstoffelement in der Form realisiert werden kann:

Wassergas | geschmolzener oder erhitzter Elektrolyt | Luftsauerstoff.

Die sonstigen vielfach angestellten Versuche, die Kohle des Brennstoffelementes mit geschmolzenen Nitraten oder Chloraten zu verbrennen, sind theoretisch und praktisch aussichtslos.

¹ Z. f. Elektrochem. **3**, p. 353 (1897). — ² Z. f. Elektrochem. **9**, p. 159 (1903). — ³ Z. f. Elektrochem. **10**, p. 697 (1904).

In einem Elemente vom Typus

Kohle | geschmolzenes Kaliumnitrat | Platin

verbrennt die Kohle auch ohne Stromdurchgang, die Zersetzung des Nitrats und die durch den Sauerstoff oder die Stickoxyde erfolgende Oxydation ist irreversibel, es ist daher nicht zu erwarten, daß ein beträchtlicher Anteil der freien Energie der Oxydation nutzbar gemacht werden kann; der Verbrauch an Nitrat und Chlorat ist sehr groß, und außerdem sind Ketten aus geschmolzenen Salzen schon an und für sich durch die Notwendigkeit der Heizung im Nachteil.

5. Die Störungen der EMK. bei Ketten mit geschmolzenen Salzen.

Die EMK. der Kette berechnet sich aus der freien Energie der chemischen Reaktion unter der Voraussetzung, daß die Kette reversibel arbeitet; der stromliefernde Vorgang darf nur an den Elektroden unter Vermittelung der Ionen stattfinden. Ist diese Voraussetzung infolge mangelhafter Trennung von Anodenraum und Kathodenraum nicht erfüllt, so wird Metallnebel zur Anode, Halogendampf oder Sauerstoff zur Kathode gelangen, bzw. sich im Innern des Elektrolyten vereinigen, Die EMK. wird daher sinken. Die ausführliche Untersuchung dieser Abnahme der EMK. erfolgte weniger bei den Ketten, als anlässlich der Untersuchung der Polarisation; es finden sich daher diesbezügliche Angaben in dem Kapitel über Polarisation.

Ebenso sinkt die EMK. einer Kette, wenn der Elektrolyt eine irreversible Veränderung infolge von thermischer Zersetzung erleidet.

6. Polarisation.

Leitet man durch einen Elektrolyten den Strom, so bildet sich durch die Elektrolyse an den Elektroden eine EMK. aus, deren Richtung dem elektrolysierenden Strom entgegengesetzt ist. Das OHMSche Gesetz nimmt dann die Form an

$$I.W = E - e$$

wobei I die Stromstärke,

W den Widerstand,

E die Klemmenspannung,

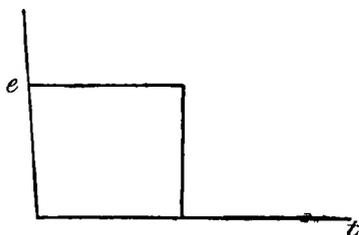
e die elektromotorische Gegenkraft, die Polarisation bedeutet.

Die Polarisation ist auch so zu beobachten, daß der Elektrolysestrom unterbrochen wird und der Trog mit einem Galvanometer verbunden wird; dieses zeigt dann die EMK. der Polarisation an. Da die Polarisation dadurch hervorgerufen wird, daß die Produkte der Elektrolyse an den Elektroden abgeschieden werden, also eine Kette entsteht, muß die Polarisation jenen Wert haben, welchen man aus Ketten erhält, die aus den Produkten der Elektrolyse direkt aufgebaut sind. Es muß also beispielsweise die Polarisation des Bleichlorids gleich der EMK. der Kette $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{Cl}_2$ sein. Die Werte für die Polarisation, ebenso wie jene ihres Temperaturkoeffizienten, sind daher mit jenen bei den Ketten mitgeteilten identisch. Vorläufig ist übrigens das experimentelle Material bei den Polarisationen umfangreicher als bei den Ketten, da naturgemäß die elektrolytische Zerlegung geschmolzener Salze theoretisch und praktisch interessanter erschien, als der Aufbau galvanischer Ketten.

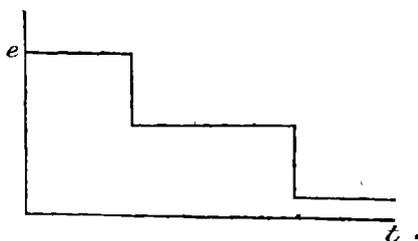
Die Messung der Polarisation ist nur insofern schwierig, als die Produkte der Elektrolyse unter Umständen schnell in den Elektrolyten wieder hineindiffundieren; wenn das Meßinstrument größere Elektrizitätsmengen verbraucht, ändern

sich ebenfalls die Konzentrationen der abgeschiedenen Produkte rasch, so daß keine konstanten Werte erhalten werden. Bei derartigen Polarisationsmessungen ist es notwendig, Elektroden von genügender Kapazität zu verwenden. Bei den Kohlenelektroden, die man praktisch fast immer verwendet, ist diese Forderung infolge ihrer Porosität vollkommen erfüllt. Dagegen ist hier zu beachten, daß solche Elektroden von großer Kapazität naturgemäß eine beträchtliche Strommenge bis zu ihrer vollständigen Ladung, bzw. Sättigung mit dem abgeschiedenen Produkt erfordern, was sich übrigens auch in den Stromausbeuten ausdrückt.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Polarisation von der Zeit ergibt, wenn die Entladung über einen konstanten Widerstand, also im vorliegenden Falle, jenen des Galvanometers erfolgt, bezeichnet man als Entladungskurve. Findet nur ein elektrolytischer Vorgang statt, so ist die ideale Form der Entladungskurve jene von Figur 12, d. h. die abgeschiedenen Produkte vereinigen sich unter



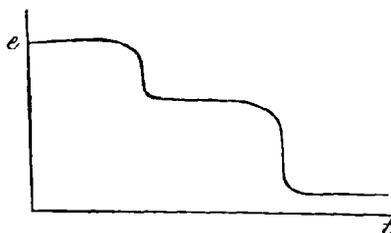
Figur 12.



Figur 13.

Stromlieferung, die unter konstanter EMK. verläuft, da der zugrunde liegende Prozeß konstant bleibt.

Verlaufen dagegen mehrere Prozesse hintereinander, so entspricht jedem Prozeß ein eigener Wert der EMK. der Polarisation, die ideale Entladungskurve hat also die Form von Figur 13. Jedem Prozesse entspricht ein horizontales Stück der Kurve. Praktisch ist allerdings die Form der Kurven eine etwas andere, indem infolge des Auftretens von Mischpotentialen, ferner von Verarmungserscheinungen im Elektrolyten und ähnlichen Störungen an Stelle der scharfen



Figur 14.

Knicke geneigte und gekrümmte Verbindungsstücke zwischen den horizontalen Kurvenstücken entstehen. Vgl. Figur 14.

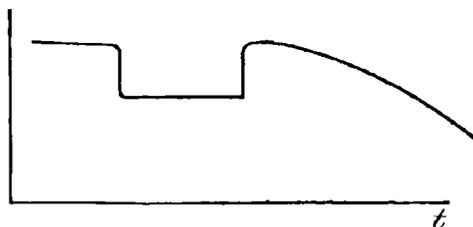
So erhält man beispielsweise bei der Polarisation des geschmolzenen Ätznatrons zwei Werte, von denen der eine der Abscheidung von Natrium entspricht, der andere jener von Wasserstoff, d. h. der zweite Wert ist jener der Knallgaskette mit geschmolzenem Ätznatron als Elektrolyten.¹

¹ SACHER, Z. anorg. Chem. 28. p. 385 (1901).

Falls im Elektrolyten Stoffe vorhanden sind, welche die sich abscheidenden Ionen verbrauchen, muß die Polarisation sinken, weshalb ja derartige Stoffe als Depolarisatoren bezeichnet werden. An der Anode ist jeder Stoff, der sich mit Halogen oder Sauerstoff verbindet, ein Depolarisator, und es ist demgemäß klar, daß die Metallnebel infolge der feinen Verteilung des Metalles äußerst wirksame Depolarisatoren sein müssen.

Deutlich zeigt sich dies bei einem Versuche von SACHER, bei welchem durch die Öffnung des anodischen Kupferrohres eine Schlieren der Metallnebel eindrang. (Elektrolyse von Bleichlorid im V-Rohr mit eingekapselten Elektroden.)

Durch Drehung des Kapselrohres wurde der weitere Eintritt der Metallnebel verhindert, so daß nur eine kleine Menge zur Anode gelangte, die nach kurzer Zeit durch das Chlor verzehrt wurde. Die Entladekurve nahm dadurch folgende Form an:



Figur 15.

Nach dem Verschwinden des Depolarisators steigt die EMK. wieder auf ihren früheren konstanten Wert, weil im vorliegenden Falle die Kapazität der Elektrode gegenüber der depolarisierenden Menge sehr groß war, also nach Verbrauch des Depolarisators die Anode durch den im Innern vorhandenen Überschuß an Chlor ihren alten Zustand wieder erlangt. Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen sind auch analoge Phänomene bekannt, die unter dem Namen „Reststrom“¹ oder „Konvektionsstrom“ zusammengefaßt werden.

Ebenso wie die Störungen in den Ausbeuten bei der Elektrolyse, die Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz bei den geschmolzenen Salzen wesentlich größer sind, als bei den wässrigen Lösungen, sind die Störungen der Polarisation auch hier viel stärker.

Die Mittel zur Vermeidung, oder wenigstens zur Verminderung dieser Störungen sind die gleichen, wie sie bei der Verbesserung der Stromausbeute beschrieben wurden, also möglichste Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch Vergrößerung des Abstandes, Einkapselung der Elektroden, Anwendung von Diaphragmen, Hebern und ähnlichen Vorrichtungen. Ferner ist klar, daß die Störungen hier um so stärker werden, je höher die Temperatur und die Dampfspannung des Metalles ist und je intensiver die Wirbelbewegungen im Elektrolyten sind.

Hieraus läßt sich der Verlauf der Abhängigkeit der experimentell ermittelten Polarisationswerte von der Temperatur ableiten. In einem idealen vollständig reversibel arbeitenden System ist die Polarisation als die EMK. der Kette aus den Produkten der Elektrolyse durch die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel definiert:

$$e = \frac{q}{nF} + T \frac{de}{dT}$$

Wie bei der Besprechung der Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten dargelegt wurde, verläuft die EMK. mit der Temperatur nahezu linear; dasselbe

¹ Vgl. DANNEEL, Z. f. Elektrochem. 4. p. 211, 227 (1897).

findet bei der Polarisation unterhalb jener Temperatur statt, bei welcher die Reststromphänomene erheblich werden. Steigert man aber die Temperatur weiter, so sinkt die Polarisation rapid.

Ein weiterer Beweis, daß in diesem Falle die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel versagt, wird bei der Berechnung der Wärmetönungen aus den elektrischen Messungen erhalten.

Nach Gleichung II (p. 41) gilt

$$Q = n \cdot 23,041 \left(e - T \frac{de}{dT} \right),$$

setzt man hier die bei hohen Temperaturen und bei Metallnebelbildung gefundenen Zahlen ein, so ergeben sich viel zu hohe Zahlen für Q , da $\frac{de}{dT}$ einen zu großen negativen Wert infolge der Depolarisation annimmt.

So berechnet sich aus der Polarisation des Chlorzinks im Intervalle von 400—600° für die Reaktion $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$ der ziemlich richtige Wert der Wärmetönung von 95 Calorien; im Intervall 600—700 erhält man dagegen Werte zwischen 110 und 184 Calorien, also viel zu hohe Werte.

Es sei aber hier bemerkt, daß für eine relativ geringe Intensität der Depolarisation die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel nicht genug empfindlich ist, um größere Abweichungen in der berechneten Wärmetönung zu ergeben.

Bei beginnender Depolarisation wird ja allerdings das Glied $-T \frac{de}{dT}$ größer, aber das Glied e nimmt ab, so daß im Anfang eine gewisse Kompensation eintritt. Infolgedessen stimmen die elektrischen und calorimetrischen Messungen auch bei Temperaturen noch ziemlich gut überein, wo die EMK. durch die Störung bereits wesentlich verändert ist.

Es ist daher unbedingt notwendig, bei der Bestimmung der Polarisation sich zunächst zu überzeugen, daß keine derartigen Störungen vorkommen, d. h. man darf nur solche Systeme untersuchen, bei denen keine Depolarisation stattfindet. Am besten erkennt man dies daran, daß das FARADAYSche Gesetz im betreffenden System gilt; jeder derartigen Polarisationsmessung muß daher eine Bestimmung der Stromausbeute vorausgehen. Da die Störungen die gleichen Ursachen haben, wie die Abweichung vom FARADAYSchen Gesetz, so ist zu untersuchen, ob dieser Parallelismus auch quantitativ stattfindet. Ein derartiger Versuch wurde von R. LORENZ¹ unternommen, der ableitete, daß für den Fall einer rein reversibel wirkenden Depolarisation, d. h. im Falle, daß die Wiedervereinigung der Elektrolysenprodukte ausschließlich an den Elektroden erfolgt, eine direkte Proportionalität zwischen Stromausbeute und Polarisation stattfindet. Praktisch ist dieser Fall nicht zu realisieren, da die Wiedervereinigung auch im Innern des Elektrolyten irreversibel, also unter Wärmeentwicklung und ohne Einfluß auf die Polarisation stattfindet; außerdem sind ja noch anderweitige Stromverluste durch Verdampfung, Oxydation usw. vorhanden, die sich einer mathematischen Formulierung entziehen. Es ist daher diese Beziehung nur eine angenäherte, die aber immerhin für praktische Anwendungen nützlich sein kann.

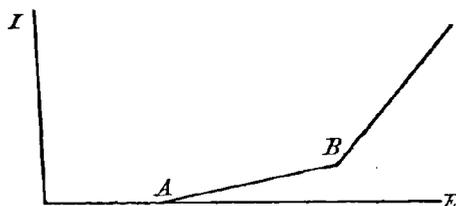
7. Zersetzungsspannung.

Wenn man einen idealen elektrolytischen Trog betrachtet, bei welchem jede Konzentrationsänderung und Diffusion der abgeschiedenen Produkte vermieden ist, so ergibt sich beim Anlegen einer EMK. an die Elektroden für das Verhältnis von Spannung zu Stromstärke folgendes Bild:

¹ Z. f. Elektrochem. 8. p. 753 (1901).

Der zunächst hindurchgehende Strom wird eine Abscheidung hervorrufen; hierdurch entsteht eine EMK., die jener gleich ist, welche die Produkte der Elektrolyse als Komponenten eines galvanischen Elementes hervorbringen würden; ist daher die angelegte EMK. kleiner als dieser Betrag, so wird die gegen-elektromotorische Kraft einen weiteren Stromdurchgang verhindern. Erst wenn die EMK. über den genannten Betrag steigt, wird eine endliche Strommenge durch den Trog fließen können, es wird also erst über einer gewissen Klemmenspannung eine Zersetzung eintreten. Dieser Punkt, die „Zersetzungsspannung“ wird sich im Diagramm Spannung—Stromstärke als scharfer Knick zeigen, in welchem die Kurve die X -Achse verläßt.

Findet von einer gewissen Spannung an ein anderer chemischer Prozeß



Figur 16.

statt, so ist ein derartiger zweiter Zersetzungspunkt durch einen weiteren scharfen Knick B an der Kurve charakterisiert. Vgl. Figur 16.

Nun sind aber schon bei den wässrigen Lösungen diese Idealfälle nicht realisierbar. Es finden durch die Elektrolyse Konzentrationsänderungen an den Elektroden statt, dann treten durch Diffusionserscheinungen Depolarisationen auf, und man erhält zunächst keine ganz scharfen Knickpunkte der Kurven, sondern nur Punkte, in deren Umgebung eine besonders starke Krümmung zu beobachten ist. Ferner ist auch das mit der X -Achse zusammenfallende Kurvenstück praktisch nicht realisierbar, da hier die Reststromphänomene auftreten.

Beim Einschalten des Stromes bildet sich zunächst eine Polarisation aus; die Produkte aber, die diese verursachen, gehen in Lösung, die Polarisation sinkt, und ein weiterer Stromdurchgang ist möglich. Es stellt sich also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Elektrolyse und Diffusion her, und durch den Trog geht kontinuierlich eine endliche Elektrizitätsmenge, ohne aber eine dem FARADAYSchen Gesetz entsprechende Abscheidung hervorzurufen.

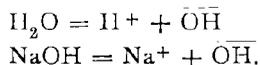
Die Herabsetzung der Zersetzungsspannung ist also durch die Störungen im Elektrolyten veranlaßt, und da diese Störungen bei den geschmolzenen Salzen wesentlich stärker sind als bei den wässrigen Lösungen, sind auch größere Abweichungen zu erwarten.

Die hauptsächlichsten Störungen bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze, die Metallnebel und die Konvektionsphänomene müssen nach den Ausführungen über die EMK. der Ketten aus geschmolzenen Salzen die Zersetzungsspannung vermindern. Je größer diese Störungen, um so mehr nähert sich die Elektrolyse anscheinend dem Stromdurchgang durch einen metallischen Leiter; es ist demnach vorauszusehen, daß dort, wo die Abweichungen vom FARADAYSchen Gesetz am größten sind, also bei hoher Temperatur, mangelhafter Trennung von Anoden- und Kathodenraum, bei Metallen, die zur Nebelbildung befähigt sind und bei kleinen Stromdichten die Zersetzungsspannung sehr herabgesetzt sein wird. Es ist daher erklärlich, daß bei Nichtbeachtung dieser Umstände für eine Anzahl von Zersetzungsspannungen zu niedere Werte gefunden wurden.¹

¹ Vgl. GARRARD, Z. f. Elektrochem. **6**. p. 214 (1899); LORENZ, Z. anorg. Chem. **25**. p. 273 (1900); **23**. p. 97 (1900).

Über die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse der Alkalihydroxyde liegen mehrere Arbeiten vor.

Hier liegt der Fall vor, daß zwei Reaktionen vor sich gehen können, z. B. beim Ätznatron.¹



Für die erstere Reaktion findet sich bei Temperaturen von 325° eine Zersetzungsspannung von 1,30 Volt, für die zweite eine solche von 2,25 Volt, für die analogen Reaktionen beim geschmolzenen Ätzkali fanden LE BLANC und BRODE² die zwei Punkte bei 1,2 und 2,1 Volt.

Bei diesen Untersuchungen kamen verschiedene Versuchsanordnungen zur Anwendung, die sich hauptsächlich auf die Methode von NERNST und GLASER³ stützen, bei welcher durch abwechselnde Anwendung sehr großer und sehr kleiner Elektroden die Einzelwerte der Zersetzungsspannung an einer Elektrode ermittelt werden können.

Auch die Absorption der Halogene in den Elektrodenkohlen ist zu berücksichtigen, denn solange noch Halogen von der Kohle aufgenommen wird, wirkt sie als Depolarisator. Andererseits sind auch Momente vorhanden, welche die Zersetzungsspannung anscheinend vergrößern; es sind dies Übergangswiderstände an den Elektroden, die offenbar durch Anhäufung der Produkte der Elektrolyse entstehen und die eine größere Zersetzungsspannung vortäuschen.⁴

Eine analog wirkende Bildung isolierender Schichten aus den Silikaten der Gefäße hat auch KURT ARNDT⁵ beschrieben.

Versuchsanordnung.

Um exakte Werte zu erlangen, müssen also Anoden- und Kathodenraum möglichst voneinander getrennt sein. Es erfolgt dies am wirksamsten durch Einkapselung, wie sie bei der Untersuchung der EMK. beschrieben wurde.

Nach diesem Verfahren hat J. SACHER⁶ nachgewiesen, daß die Zersetzungsspannung genau den gleichen Wert hat, wie die Kette Blei—Bleichlorid—Chlor; ferner zeigte er, daß mit zunehmender Trennung von Anoden- und Kathodenraum die von anderer Seite erhaltenen niedrigeren Zersetzungsprodukte verschwinden. Auch wurde festgestellt, daß die Depolarisation, die durch mangelhafte Sättigung der Anodenkohle mit Chlor hervorgebracht wird, den Zersetzungspunkt soweit erniedrigt, daß bereits bei 0,4 Volt Spannung eine Zersetzung des Bleichlorids stattfindet, während der richtige Wert bei 1,2 Volt liegt.⁷

ARNDT und WILLNER⁸ fanden bei sorgfältiger Fernhaltung der Störungen als Zersetzungsspannung des geschmolzenen Chlorcalciums bei 800° 3,24 Volt, welcher Wert durch die identische EMK. der Kette Ca | CaCl₂ | Cl₂ bestätigt werden konnte.

Für geschmolzenes Strontiumchlorid ergab sich bei 880° 3,40 Volt.

8. Das Verhalten von Salzgemischen bei der Elektrolyse.

Wie sich aus der Betrachtung der EMK. in Systemen aus geschmolzenen Salzen ergibt, besteht eine ziemlich weitgehende Analogie zwischen den Schmelzen und den wässrigen Lösungen. Ebenso zeigt sich, daß Gemische aus geschmolzenen

¹ LÖRENZ, Z. f. Elektrochem. **8**. p. 873 (1902); **9**. p. 155, 733 (1903); LE BLANC und BRODE, Z. f. Elektrochem. **8**. p. 939 (1902); **9**. p. 230 (1903). — ² l. c. — ³ Z. f. Elektrochemie **4**. p. 355 (1898); **5**. p. 153 (1899). — ⁴ GARRARD, l. c. — ⁵ B **40**. (1907). — ⁶ Z. anorg. Chem. **28**. p. 381 (1901). — ⁷ APPELBERG, Z. anorg. Chem. **36**. p. 36 (1903). — ⁸ Z. f. Elektrochem. **14**. p. 216 (1908).

Salzen sich ähnlich verhalten wie Gemische von Lösungen. Zunächst stellt sich zwischen der Schmelze und der damit in Berührung stehenden Metallphase ein Gleichgewicht ein, das von der Zusammensetzung der Schmelze und dem elektromotorischen Verhalten der Metalle abhängig ist. Ein diesbezügliches Beispiel wurde von REINDERS¹ untersucht, indem das Gleichgewicht zwischen Mischungen von Bleichlorid und Zinkchlorid mit Blei—Zinklegierungen beobachtet wurde; es ergab sich ein genauer Anschluß an die Forderungen der Phasenregel.

Durch diese Verhältnisse ist auch der Verlauf der Elektrolyse von Salzgemischen bedingt: sind die Lösungstensionen der Metalle sehr verschieden, so kann man, selbst bei ungünstigen Mengenverhältnissen, zuerst das eine Metall nahezu quantitativ abscheiden, also eine Metalltrennung durch fraktionierte Elektrolyse vornehmen; sind hingegen die Lösungstensionen von ähnlicher Größenordnung, so ist eine derartige Trennung aussichtslos. Es sei hier noch bemerkt, daß infolge des Auftretens von festen Lösungen der Metalle ineinander, zumal bei den hohen Temperaturen, die Durchführung einer quantitativen Trennung von Metallen durch Schmelzflußelektrolyse noch mehr verhindert wird. Auch die Vorschläge, die geschmolzenen Sulfidgemische, wie sie in den Kupfer- und Nickelsteinen vorliegen, auf analogem elektrolytischem Wege aufzuarbeiten, haben technisch zu keinem Erfolge geführt.

V. Ionentheorie.

Die elektrolytische Dissoziation der geschmolzenen Salze.

Im gesamten Verhalten der geschmolzenen Salze finden sich jene Tatsachen wieder, die bei den wässrigen Lösungen zur Aufstellung der Ionentheorie geführt haben.

Man hat daher geglaubt, die an den wässrigen Lösungen entwickelten Anschauungen über die elektrolytische Dissoziation, ihre Beziehungen zum Massenwirkungsgesetz, ferner die Theorien über die Wanderungsgeschwindigkeit, Ionenreibung und elektrolytische Lösungstension unbedenklich in unveränderter Gestalt auf dieses erweiterte Gebiet übertragen zu können.

Auf den ersten Blick könnte es sogar scheinen, als ob bei den geschmolzenen Salzen die Verhältnisse besonders einfach liegen sollten, denn hier hat man es ja mit einheitlichen Substanzen zu tun, bei welchen alle Komplikationen durch chemische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper vermieden sind und daher Erörterungen über hydratisierte Ionen und ähnliche Vorstellungen unnötig erscheinen.

Betrachtet man aber die Schlüsse, die sich bisher aus der Übertragung der Gesetze der wässrigen Lösungen auf die Konstitution der geschmolzenen Salze ergeben haben, so finden sich so viele Widersprüche, daß man bekennen muß, daß die Theorie der Dissoziation der geschmolzenen Salze das qualitative Stadium noch nicht überwunden hat.

Eine Zeitlang versuchte man, aus den elektromotorischen Kräften, bzw. den Einzelpotentialen in Systemen mit geschmolzenen Salzen auf Grund der NERNSTschen Formel die Ionenkonzentrationen zu berechnen.

¹ Z. anorg. Chem. 25. p. 126 (1900).

Die Versuche, welche in dieser Richtung ausgeführt wurden, sind in Kap. 3 unter Konzentrationsketten, p. 48, beschrieben. Es ist dort bereits darauf hingewiesen, daß das empirische Resultat, welches man findet, darin besteht, daß diese Ketten bis in weit größere Konzentrationen als dies bei wässerigen Lösungen der Fall ist, ohne jede Abweichung von der Formel von NERNST für die Konzentrationsketten bleiben. Es würde hieraus der Schluß zu ziehen sein, daß die Lösungen im Schmelzflusse viel stärker dissoziiert sein müßten als in wässriger Lösung. Doch steht dieser Schlußfolgerung im Wege, daß die Übereinstimmung bis zu Konzentrationen erfolgt, bei denen sicher die Gasgesetze, welche die Ableitung der Formel von NERNST zur Voraussetzung hat, nicht mehr zutreffen. Diese anscheinende Übereinstimmung muß daher anderweitige Gründe haben. Dieselben sind auf p. 49 bereits angedeutet. Man kann sich dieselben auch durch folgende Betrachtung anschaulich machen:

Selbst wenn man die Gültigkeit der Formel für die Konzentrationsketten akzeptiert, was man um so eher tun könnte, als es sich zunächst nur um eine Schätzung des Dissoziationsgrades handelt, so tritt eine weit größere und vorläufig unüberwindlich erscheinende Schwierigkeit auf. Es gibt nämlich keine eigentlichen Lösungen geschmolzener Salze ineinander, in jenem Sinne wie man von Lösungen eines Salzes in Wasser spricht; es gibt kein Lösungsmittel für geschmolzene Salze. Wenn man beispielsweise eine Lösung von geschmolzenem Chlorsilber in Chlorkali betrachtet, so darf man nicht annehmen, daß das teilweise dissoziierte AgCl in einer sonst indifferenten Masse verteilt sei, und darauf das Massenwirkungsgesetz in der üblichen Weise anwenden.

Das Lösungsmittel ist an und für sich ebenfalls dissoziiert, und zwischen den beiderseitigen Ionen besteht ein Gleichgewicht.

Wenn man annimmt, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hier zulässig ist, ergeben sich folgende Formeln:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= [\text{AgCl}] \cdot k_1 \\ [\text{K}^+][\text{Cl}^-] &= [\text{KCl}] \cdot k_2 \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{K}^+]}{[\text{KCl}]} \cdot [\text{AgCl}] \end{aligned}$$

d. h. die Konzentration der Silberionen, wird solange das Verhältnis $\frac{[\text{K}^+]}{[\text{KCl}]}$ annähernd konstant bleibt, was innerhalb sehr weiter Konzentrationsgrenzen des Silbernitrats der Fall sein wird, proportional sein der Gesamtkonzentration des Chlorsilbers. Es ist leicht einzusehen, daß diese Ableitung auch angenähert gilt, wenn im speziellen eine modifizierte Form des Massenwirkungsgesetzes gültig wäre.

Eine Lösung von Chlorsilber in Chlorkalium entspricht also, um einen Vergleich mit einer wässerigen Lösung heranzuziehen, nicht einer Lösung von Silbernitrat in Wasser, sondern einer solchen in einer hochkonzentrierten Kaliumnitratlösung. Hier wie dort ergeben die EMK., daß die Ionenkonzentration der Gesamtkonzentration proportional ist, aber daraus den Schluß zu ziehen, daß vollständige Dissoziation herrscht, ist sicher unbegründet. Es ist dies um so leichter zu demonstrieren, als Substanzen, die sicher nicht vollständig dissoziiert sind, wie z. B. die Essigsäure, in Gegenwart eines Überschusses ihrer Neutralsalze ebenfalls innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches nach dem Massenwirkungsgesetze eine Ionenkonzentration aufweisen müssen, die der Gesamtkonzentration proportional ist.

Geht man auf sehr konzentrierte Lösungen über, so findet natürlich auch diese Annäherung nicht mehr statt, aber es erscheint nach dem Gesagten als ganz unbegründet, in derartigen Systemen unter Benutzung der NERNSTschen Formel den Dissoziationsgrad berechnen zu wollen. Die experimentelle Unter-

suchung über die EMK. derartiger Konzentrationsketten, wie sie von RICHARDS und GORDON,¹ SUCHY,² LORENZ und RIEDER³ vorgenommen wurde, zeigte, daß sich normale und doppelt normale Lösungen noch immer ganz so verhalten, wie verdünnte Lösungen; dieser anfangs merkwürdig erscheinende Gültigkeitsbereich der Konzentrationskettenformel erklärt sich ungezwungen aus der oben gegebenen Ableitung und gerade dieser Umstand hebt den prinzipiellen Unterschied derartiger Systeme gegenüber den wässerigen Lösungen scharf hervor, bei welchen bereits bei weit kleineren Konzentrationen sämtliche Gesetze ungenau werden.

Für die Betrachtung der festen Elektrolyte bei tieferen Temperaturen könnte man die EMK. der festen Ketten heranziehen, die mit jener in einer gesättigten Lösung (unabhängig vom Lösungsmittel) übereinstimmen muß, da die stromliefernde Energie — die Bildung des festen Körpers aus seinen Komponenten — die gleiche ist. Hieraus würde sich ergeben, wenn man nicht vorläufig unbewiesene Voraussetzungen über die Lösungstensionen der Anionen in verschiedenen Lösungsmitteln machte (daß alle Anionen zwischen je zwei verschiedenen Lösungsmitteln denselben Unterschied des Einzelpotentials haben), daß das Potential Blei | Bleichlorid (fest), gleich sein muß jenem Blei | Bleichlorid gesättigt, unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels. Würde man weiterhin annehmen, daß der Lösungsdruck eine Konstante ist, so würde sich das sicher unrichtige Resultat ergeben, daß alle gesättigten Lösungen gleich viel Ionen enthalten. Es ist daher klar, daß auf diesem Wege die Benutzung der Einzelpotentiale zu Irrtümern führt und nicht zur Lösung der vorliegenden Frage benutzt werden darf.

Ebenso unbefriedigend sind die Versuche, aus der Schmelzpunktserniedrigung der geschmolzenen Salze Schlüsse auf ihren Molekularzustand zu ziehen. Beispielsweise fand PLATO,⁴ daß eine Lösung von geschmolzenem Fluorkalium in Chlorkalium und von Chlorkalium in Fluorkalium ebenso wie eine solche von Fluornatrium in Chlornatrium und eine von Chlornatrium in Fluornatrium sich kryoskopisch normal verhält, d. h. wenn man die molekulare Schmelzpunktsdepression nach der VAN'T HOFFSchen Formel aus der Schmelzwärme berechnet, erhält man Werte, die mit den monomolekularen sehr gut übereinstimmen, nach denen also die zugesetzten Moleküle gar nicht oder nur zum geringen Teile dissoziiert sind. Bei Lösungen von Bariumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumchlorid in den entsprechenden Fluoriden fand er hingegen Werte, die auf eine ziemlich vollständige Dissoziation in 3 Ionen deuteten. Bedenkt man, daß in nichtwässerigen Lösungen, wie aus den zahlreichen Untersuchungen von WALDEN hervorgeht, Assoziations- und Dissoziationsvorgänge stattfinden, und berücksichtigt man ferner die kürzlich von HANTZSCH⁵ beobachteten abnorm großen Depressionen in reiner Schwefelsäure, so muß man sich wahrscheinlich vorläufig mit dem Gedanken bescheiden, daß der allgemeine Verlauf der Schmelzpunktserniedrigung vielleicht doch wesentlich komplizierter ist, als man es derzeit annimmt, und daß die einfachen Formeln nicht überall anwendbar sind. Jedenfalls ist es unmöglich, aus der Schmelzpunktsdepression einen bindenden Schluß zu ziehen; die PLATOSchen Resultate, ebenso wie die aus den übrigen Schmelzdiagrammen führen zu Konsequenzen, die äußerst unwahrscheinlich sind, denn das Leitvermögen der Alkalisalze beweist, daß sie elektrolytisch zum Teil dissoziiert sind, und überhaupt sind ja binäre Verbindungen immer mehr gespalten, als ternäre.

Auch aus der Leitfähigkeit und ihrer Beziehung zur inneren Reibung wurde versucht, den Dissoziationsgrad geschmolzener Salze zu bestimmen, doch entbehren

¹ Z. Physik. Chem. **28**, p. 302 (1899). — ² Z. anorg. Chem. **19**, p. 283 (1899). — ³ LORENZ, Geschm. Salze III. p. 310. — ⁴ Z. Physik. Chem. **58**, p. 350 (1906). — ⁵ Z. Physik. Chem. **61**, p. 257 (1907).

diese Schlüsse bislang durchaus der theoretischen Grundlage. Das einzige was diese Beziehung erkennen lehrt ist folgendes: Es zeigt sich, daß in erster Annäherung das Produkt aus innerer Reibung und Leitfähigkeit sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen sehr wenig mit der Temperatur ändert. Hieraus folgt, daß der Dissoziationsgrad von der Temperatur in geringerem Grade abhängt als das Leitvermögen selbst, daß ja einen sehr großen Temperaturkoeffizienten besitzt. Ferner kann gefolgert werden, daß das geringe Leitvermögen der festen Salze¹ nicht daher zu kommen braucht, daß sie weniger Ionen enthalten, sondern, daß deren Bewegung durch die enorme innere Reibung gehemmt ist. In dieser Hinsicht sei auf die bedeutsamen Untersuchungen von WARBURG² verwiesen, aus welchen sich ergibt, daß das Leitvermögen des Quarzes auf einem Gehalte an Natriumsilikat beruht und nach den Kristallachsen orientiert ist. Da man nicht annehmen kann, daß die Dissoziation im Raum orientiert ist, dagegen für die Beweglichkeiten innerhalb eines Kristalles eine derartige Abhängigkeit zugeben muß, ergibt sich die Notwendigkeit, mehr als bisher die Ionenbeweglichkeiten zu beachten. Ebenso zeigte sich beim festen Jodsilber,³ daß nur das Kation wandert; dagegen wandern beim geschmolzenen Jodsilber beide Ionen.

Die Untersuchungen von LORENZ und FAUSTI⁴ und LORENZ und RUCKSTUHL⁵ haben gezeigt, daß in Gemischen aus Bleichlorid und Kaliumchlorid komplexe Ionen vorhanden sind, was also eine Fortexistenz der durch die Schmelzdiagramme sich ergebenden komplexen Verbindungen auch im Schmelzflusse möglich erscheinen läßt. Im Sinne der WERNERSchen Theorien, kann hieraus auf die Existenz komplexer Moleküle in reinem Salz geschlossen werden, doch ohne daß hieraus notwendigerweise folgt, daß gerade sie die Träger der Dissoziation sein müssen.

Eine gewisse Bestätigung dieser Ansicht scheint sich aus den Untersuchungen von BOTTOMLEY,⁶ WALDEN,⁷ LORENZ und KAUFLEK⁸ zu ergeben. BOTTOMLEY sowie LORENZ und KAUFLEK benutzten die Regel von EÖTVÖS,⁹ RAMSAY und SHIELDS,¹⁰ daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie für monomolekulare Stoffe 2,12 ist und bei assoziierten Substanzen wesentlich kleiner ist. WALDEN wendete die von ihm aufgefundenen Beziehungen zwischen molekularer Schmelzwärme bzw. spezifischer Kohäsion und Schmelztemperatur auch auf die geschmolzenen Salze an. In allen Fällen ergab sich, daß die geschmolzenen Salze erheblich assoziiert sind. Über die Zahl der Moleküle, die in einem größeren Komplex vereinigt sind, läßt sich derzeit noch nichts bestimmtes aussagen, denn einerseits sind die Formeln zur Berechnung des Assoziationsgrades gegen kleine Versuchsfehler sehr empfindlich, andererseits unterliegt ihre Anwendung, zumal in dem Falle, daß sich wie hier thermische und elektrolytische Dissoziation der Komplexmoleküle gleichzeitig vorfindet, wesentlichen theoretischen Bedenken. Für die Frage nach der elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze genügt aber zunächst die qualitative Feststellung, daß eine weitgehende Komplexbildung stattfindet. Ein geschmolzenes Salz ist daher als ein im Gleichgewicht befindliches System aus Einzelmolekülen, Komplexmolekülen und deren Dissoziationsprodukten aufzufassen.

Nach den allgemein angenommenen Theorien wird die Komplexbildung in den gemischten Schmelzflüssen sich hauptsächlich auf die Anionen beziehen; was durch die Überführungsversuche an solchen Gemischen bestätigt wird. Zum Schlusse sei noch auf folgende Regelmäßigkeiten aufmerksam gemacht, welche

¹ Vgl. F. HABER, Ann. d. Physik [4] **26**, p. 927 (1908). — ² WIED. Ann. **21**, p. 622 (1884). — ³ LEHMANN, WIED. Ann. **24**, p. 1 (1885). — ⁴ Z. f. Elektrochem. **10**, p. 630 (1904). — ⁵ Z. anorg. Chem. **52**, p. 41 (1907). — ⁶ Journ. Chem. Soc. **83**, p. 1424 (1903). — ⁷ Z. f. Elektrochem. **14**, p. 713 (1908). — ⁸ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, p. 3727 (1908). — ⁹ WIED. Ann. **27**, p. 452 (1886). — ¹⁰ Z. Physik. Chem. **12**, p. 433 (1893).

auf das Vorhandensein der additiven Eigenschaften hindeuten. Betrachtet man die Alkalisalze, so findet man, daß das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Natriumsalze zu den Kaliumsalzen nahezu konstant ist, wenn man bei gleichen Temperaturen vergleicht. Alle Haloide des Natriums haben untereinander ähnliche Leitfähigkeiten, ebenso jene des Kaliums. Ebenso stimmen die Zinkhaloide nach der Größenordnung des Leitvermögens untereinander viel mehr überein, als etwa das Chlorzink mit dem Chlorblei, und die Bleihaloide bilden wieder eine Gruppe von annähernd gleichem Leitvermögen.

Dieselbe Ähnlichkeit der Werte des Leitvermögens findet sich bei den Silberhaloiden, in welche Gruppe sich der Wert für Silbernitrat, auf die entsprechende Temperatur extrapoliert, auch einigermaßen genau einreicht.

Über die Ionenkonzentration kann man von diesem Gesichtspunkte aus nur behaupten, daß sie nicht einer vollständigen Dissoziation entsprechen kann.

Daß auch die Dielektrizitätskonstante einen Einfluß ausübt, ist fraglos, jedoch liegt hier noch zu wenig experimentelles Material vor.

Die abnormen Schmelzpunktserniedrigungen werden durch die Annahme eines Gleichgewichtszustandes in der Schmelze einigermaßen erklärbar, ebenso stehen mit dieser Auffassung die Resultate der Untersuchung der EMK. im Einklang, denn bei einem Überschuß des Lösungsmittels wird der Dissoziationsgrad zusammengesetzter Substanzen durch die Ionenkonzentration des Lösungsmittels bedingt, bleibt also für mäßige Konzentrationen des gelösten Stoffes konstant.

VI. Spezieller Teil.

1. Alkalimetalle.

Lithium.

Die Bedingungen für die Abscheidung des Lithiums aus seinen geschmolzenen Salzen sind relativ günstig, da die Schmelzpunkte derselben relativ nieder liegen. Nach den ersten Arbeiten von BRANDES¹ und DAVY² wurde die erste gründliche Untersuchung der Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumchlorids von BUNSEN und MATTHIESSEN³ ausgeführt. Das reine Lithiumchlorid wurde in einem Porzellantiigel eingeschmolzen, als Stromquelle dienten 4—6 Kohle—Zinkelemente, die Anode war eine Spitze aus Gaskohle, die Kathode ein Eisendraht. Es bildet sich ein flüssiger Regulus an der Kathode, der von Zeit zu Zeit herausgehoben wird. Durch entsprechende Regulierung der Heizung kann man bewirken, daß die Oberfläche einfriert. Vorteilhaft ist ferner die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma; bemerkenswert ist die Angabe, daß der Kathodendraht dünn sein soll; es tritt uns hier die Anwendung der Tatsache entgegen, daß Erhöhung der Stromdichte die Ausbeute erhöht.

¹ SCHWEIGGERS Journal 8. p. 120. — ² Vgl. TROOST, Ann. de Chim. et de Phys. 51. p. 112 (1856); C. R. 43. p. 951 (1856). — ³ Ann. d. Chem. und Pharm. 94. p. 107 (1855).

In der Arbeit von TROOST¹ wird auf den Vorteil einer Ableitung des Chlors aus dem Elektrolyten aufmerksam gemacht; TROOST suchte das Problem so zu lösen, daß er den positiven Pol mit einem Porzellanrohr umgab, das als Chlorableitung diente und das außen von einem eng anliegenden Eisenblechrohr umgeben war. Wie sich jedoch durch die Untersuchungen von BORCHERS² erwies, bilden sich nach einiger Zeit leitende Brücken zwischen dem Eisenrohr und der Kathode, das Lithium wird nunmehr an dem Eisenrohr ausgeschieden und zerstört das Porzellanrohr, so daß diese an sich sehr sinnreiche Vorrichtung im Betrieb bald versagt.

Für Darstellung größerer Mengen wurden von GUNTZ³ und BORCHERS⁴ Vorschläge gemacht. Ersterer benutzte den Kunstgriff, durch Beimischung von Chlorkalium den Schmelzpunkt des Elektrolyten zu erniedrigen, allerdings mit dem Nachteile, daß 1—2% Kalium in das Lithium übergehen, letzterer verwendet einen Zusatz von Chlorammon zum Elektrolyten, wodurch eventuelle Bildung von Oxyd hintangehalten wird, und kühlt die Oberfläche der Schmelze, so daß die aufsteigenden Lithiumkugeln unter dieser Schmelze bleiben und vor Oxydation geschützt sind.

Unter Benutzung der inzwischen von MUTHMANN und HOFER gemachten Erfahrungen haben RUFF und JOHANNSEN⁵ ein sehr zweckmäßiges Verfahren ausgearbeitet. Als Elektrolyt dient ein Gemisch von Lithiumbromid mit 10—15% Lithiumchlorid, wodurch ein niedrigerer Schmelzpunkt erzielt wird, gleichzeitig werden durch diese Kombination die bei anderen Salzzusätzen oft auftretenden Übergangswiderstände an den Elektroden vermieden. Als Gefäß dient ein Kupfergefäß nach MUTHMANN und HOFER (vgl. das Kapitel über die seltenen Erden). Als Anode wurden Eisendrähte, als Kathode Retortengraphit benutzt. Der Elektrolyt wurde mit dem Lichtbogen eingeschmolzen und mit einer Stromstärke von 100 Amp. bei einer Spannung von 10 Volt elektrolysiert und das abgeschiedene Metall mit Eisenlöffeln ausgeschöpft; die Ausbeute betrug ca. 80%.

Natrium.

Die Elektrolyse der geschmolzenen Natriumverbindungen dient hauptsächlich dem Zweck, metallisches Natrium zu gewinnen. Aus Gründen ökonomischer Natur haben sich die Versuche insbesondere auf das Natriumchlorid und Natriumhydroxyd erstreckt, weniger auf die übrigen Salze, wie auf das Nitrat usw.

Die Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes. Von vornherein muß es als das rationellste Verfahren erscheinen, das Natrium durch Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes zu gewinnen, denn dieses Ausgangsmaterial ist leicht im reinen und trockenen Zustand erhältlich. Betrachtet man aber die Unzahl von Publikationen und Patenten über diesen Gegenstand im Vergleich zum erreichten technischen Effekt, so ergibt sich ein fast vollständiger Mißerfolg. Die Gründe hierfür sind der relativ hohe Schmelzpunkt des Chlornatriums, der bereits in der Nähe des Siedepunktes des Natriums liegt, so daß bedeutende Verluste durch Nebelbildung und Verdampfung unvermeidlich sind, ferner die niedrige spezifische Gewicht des Natriums und endlich die zerstörende Wirkung der Produkte der Elektrolyse auf die Elektroden und Diaphragmen.

Bereits aus den Versuchen von FARADAY⁶ geht die Möglichkeit der Schmelzflußelektrolyse des Chlornatriums hervor. Mit Anwendung der BUNSENSchen

¹ Vgl. TROOST, Ann. de Chim. et de Phys. 51. p. 112 (1856); C. R. 43. p. 951 (1856). — ² Elektrometallurgie, p. 22, 3. Aufl. — ³ C. R. 117. p. 732 (1893); Z. f. angew. Chem. p. 158 (1898). — ⁴ Z. f. Elektrochem. 2. p. 39 (1890). — ⁵ Z. f. Elektrochem. 12. p. 185 (1906). — ⁶ Philos. Trans. 1833; OSTWALD's Klassiker Nr. 86, p. 43, 48, 65.

Methoden gelang es MATTHIESSEN,¹ ein Verfahren für Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Kochsalz auszuarbeiten, das auf der Herabsetzung des Schmelzpunktes durch Zusatz von Chlorcalcium beruhte. Der Elektrolyt hatte die Zusammensetzung $2\text{NaCl}, \text{CaCl}_2$ und war durch Erhitzen mit Salmiak entwässert und von basischen Salzen befreit worden. Die sonstigen Versuchsbedingungen entsprachen den bei der Abscheidung des Lithiums angewendeten.

Jene Verluste, die sich durch Auflösung von Chlor in der Schmelze und darauffolgende Reaktion mit dem ausgeschiedenen Natrium ergaben, versuchte HÖPFNER² durch Anwendung von Anoden zu vermeiden, die sich mit dem Chlor verbinden, z. B. aus Kupfer oder Silber, natürlich ist dieses Verfahren keine wirkliche Lösung des Problems, denn das gebildete Chlorid wird allmählich in den Elektrolyten übergehen, und dann das Metall durch das Natrium an der Kathode ausgeschieden werden.³

Aus den verschiedenen Vorschlägen, die von einer großen Zahl von Erfindern gemacht wurden, geht hervor, daß man bei dem Versuche, die MATTHIESSENSCHE Methode im größeren Maßstabe anzuwenden, auf Schwierigkeiten gestoßen war. Der Grund hierfür ist hauptsächlich in der Verteilung der Natriumkügelchen in der Schmelze und in ihrer Reaktion mit dem gelösten Chlor zu suchen; es ist daher eine Trennung von Anoden- und Kathodenraum nötig, ein Problem, das bisher noch nicht in befriedigender Weise gelöst ist. Die gewöhnlichen Diaphragmenmaterialien, wie Ton, Schamotte, Porzellan, werden durch Natrium unter Bildung von Silicium angegriffen; metallische Umhüllungen werden durch Chlor zerstört, außerdem zeigt es sich, daß metallene Scheidewände durch leitende Brücken aus geschmolzenem Natrium alsbald zu Kathoden werden und so gerade das Gegenteil des beabsichtigten Effektes bewirken, indem sich von diesem Momente an das Metall an ihrer Außenseite abscheidet.

Auch der Gedanke von TROOST,⁴ den er zuerst für die Lithiumdarstellung ausarbeitete, die Anode mit einem Schamotterrohr zu umhüllen, die gegen den Angriff der natriumhaltigen Schmelze durch ein übergeschobenes Metallrohr geschützt wird, erweist sich als unpraktisch, denn auch hier bilden sich leitende Brücken, das Metallrohr wird zur Kathode, das Natrium dringt durch die unvermeidlichen Zwischenräume zum Schamotterrohr und zerstört es.

Ein neuer und wesentlicher Gesichtspunkt wurde von L. GRABAU⁵ gefunden, der als beste Scheidewand zwischen Anoden- und Kathodenraum eine Schicht erstarrter Schmelze erkannte, wie sie durch eine geeignete Gefrier- vorrichtung hervorgebracht wird. Eine weitere Verbesserung⁶ der Ausbeute wurde durch Verwendung eines Gemisches aus Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium erzielt, allerdings geht eine gewisse Menge, etwa 3% Kalium in das Natrium über und muß nötigenfalls durch oxydierendes Umschmelzen entfernt werden.

Ebenfalls auf dem Gefrierprinzip beruhenden Konstruktionen von BORCHERS;⁷ er verwendete ein U-Rohr, der Anodenschenkel besteht aus Schamotte, der Kathodenschenkel aus Eisen, und an der Vereinigungsstelle wird durch eine Gefriervorrichtung die Abdichtung und der Schutz gegen Auflösung bewirkt.

Weder diese Konstruktion, noch jene von BORCHERS und FISCHER,⁸ bei welcher geradeso wie bei dem Verfahren von GRABAU die Kathode von einer gekühlten Kupferglocke umgeben ist, bewährten sich im kontinuierlichen Betrieb.

Es scheint daher, daß dieser Weg wenig Aussicht auf Erfolg bietet, und man war daher bestrebt, die Störung durch die sich ablösenden Natriumkügelchen

¹ Ann. d. Chem. **93**, p. 277 (1855). — ² D.R.P. 30414 (1884). — ³ Vgl. das KRUPPSCHE Verfahren bei Chrom und Mangan. — ⁴ Ann. de Chim. et de Phys. **51**, p. 112 (1856). — ⁵ D.R.P. 51898 (1890). — ⁶ D.R.P. 56230 (1891). — ⁷ Z. f. angew. Chem. p. 486, **1893**. — ⁸ Z. f. Elektrochem. **7**, p. 349 (1900).

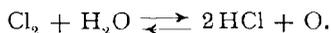
zu vermeiden, indem man das Natrium in Form einer Legierung an der Kathode festhielt. Dieser Kunstgriff, den FARADAY zuerst beim Kaliumjodid anwendete, wurde von ROGERS¹ auf die Elektrolyse des Chlornatriums übertragen; als zweckmäßigste Kathoden wurden Blei, Zink, Zinn, Antimon im geschmolzenen Zustand vorgeschlagen, von welchen sich am meisten das Blei bewährte. Nach diesem Verfahren bringt man die Kathode aus geschmolzenem Metall am Boden des Tiegels oder Troges an, das Halogen steigt von der Anode sogleich nach oben und eine Trennung von Anoden- und Kathodenraum ist überflüssig. Auf dieser Idee beruhen eine Reihe von Konstruktionen.¹

Bei ruhender Bleikathode zeigt sich der Übelstand, daß die Oberfläche bald mit Natrium gesättigt ist, so daß das weiterhin abgeschiedene Metall sich nicht mehr auflöst, sondern in die Schmelze aufsteigt. Als Abhilfe wendete HULIN² die gleichzeitige Abscheidung von Blei und Natrium an, jedoch ist klar, daß hierbei die Stromausbeute, bezogen auf das Natrium, ungünstig beeinflusst wird.

Eine wirksame Vermeidung der Natriumverluste durch lokale Übersättigung ergibt sich durch Einführung strömenden flüssigen Bleis als Elektrode, worauf sich das Verfahren von ACKER zur Darstellung von Ätznatron aus Kochsalz gründet.³

Bei diesem Verfahren, das kontinuierlich arbeitet, wird das Blei, sowie es eine entsprechende Menge Natrium aufgenommen hat, in einem sich an den elektrolytischen Trog anschließenden Gefäß mit Wasserdampf behandelt, wodurch ein sehr reines Ätznatron entsteht, das Blei geht wieder in den Kathodenraum zurück. Man arbeitet auf einen Natriumgehalt von etwa 4 0/10. Als Anode dient Graphit, der in geschmolzenem Chlornatrium vollständig stabil ist. Die Erhitzung des Elektrolyten geschieht durch den Strom, weshalb 7 Volt Spannung notwendig sind. Die Stromstärke beträgt 8000 Amp. pro Ofen, die Stromdichte 2,6 Amp./qcm. Die Temperatur liegt möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Kochsalzes. Die Ausbeuten erreichen nach HABER fast den theoretischen Wert.

Im Anfange zeigte es sich, daß das entstandene Chlor durch einen Gehalt an Chlorwasserstoff verunreinigt war. Dies rührte offenbar von einem Wassergehalt des Kochsalzes her, der sich im Sinne der Reaktion umsetzt.



Die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds. Obzwar das Natriumhydroxyd als Ausgangsmaterial wesentlich kostspieliger ist als das Kochsalz, hat es sich doch gezeigt, daß es für die elektrolytische Darstellung des Natriums bei weitem vorzuziehen ist. Die ersten Angaben über die Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Ätznatron rühren von DAVY⁴ her, später hat auch HITTORF⁵ über diesen Gegenstand gearbeitet.

Die technische Durchführung der Elektrolyse des geschmolzenen Ätznatrons ist das Verdienst von CASTNER.⁶

CASTNER erkannte zunächst als notwendige Bedingung für den günstigen Erfolg, daß die Temperatur möglichst niedrig zu halten sei. Bereits beim Schmelzpunkt des Ätznatrons findet eine Absorption des Metalles durch das Hydroxyd statt, ebenso wird Sauerstoff absorbiert. Das Absorptionsvermögen nimmt mit steigender Temperatur rapid zu, so daß bald jener Punkt erreicht ist, wo die Absorption gerade so schnell erfolgt, als die elektrolytische Abscheidung. Der Apparat muß also so konstruiert sein, daß eine möglichst niedere Temperatur

¹ Proc. of the Wisconsin Natural History Soc. 1891. — ² Z. f. Elektrochem. I. p. 70, 139 (1894/95); ². p. 197 (1895/96) vgl. auch BORCHERS, Elektrometallurgie. — ³ Z. f. Elektrochem. I. p. 542 (1895); ². p. 431 (1896); ⁴. p. 393 (1898). — ⁴ Transact. Amer. Elektrochem. Soc. I, p. 165 (1902); HABER, Z. f. Elektrochem. **9**. p. 364 (1903). — ⁵ Philos Transact, 1808. — ⁶ POGG. Ann. **72**. p. 483 (1847). — ⁷ D.R.P. 58121 (1891); Z. f. Elektrochem. I, p. 110 (1894/95).

eingehalten werden kann, und daß man das ausgeschiedene Metall schnell aus der Schmelze entfernen kann.

Der Apparat besteht aus einem gußeisernen Schmelzkessel, in dessen unterem Teil das Zuführungsrohr für die Kathode eingefroren ist, so daß nur im oberen Teil des Kessels der Inhalt geschmolzen ist. Die Kathode ist von einem Netze aus Drahtgaze umschlossen, welches das Austreten der Natriumkügelchen in die Nähe der Anode verhindern soll und den entwickelten Wasserstoff nach oben leitet. Oben schließt sich an dieses Netz eine Röhre an, die mit einem Deckel versehen ist. In dieser Röhre sammelt sich das Natrium im geschmolzenen Zustande an und wird von Zeit zu Zeit mit einem großen Löffel abgeschöpft. Der Löffel ist mit feinen Löchern versehen, durch welche mitausgeschöpftes Natriumhydroxyd abtropft. Die Temperatur soll über 310° und unter 330° liegen, und die Stromdichte soll so groß sein, als es ohne schädliche Erhitzung des Elektrolyten möglich ist.

Nach HABER¹ erhält man eine Stromausbeute von 40 $\%$. Dieser anscheinend niedere Wert erklärt sich im Hinblick auf die Resultate, die JANECEK² beim Kaliumhydroxyd erhalten hat, folgendermaßen:

Zunächst findet durch die Elektrolyse eine Trennung der Ionen Na und OH statt. Die OH-Ionen vereinigen sich an der Anode nach dem Schema $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Diese Bildung des Wassers an der Anode wurde von LE BLANC und BRODE experimentell bestätigt. Außerdem wiesen sie auf die Bildung des Natriumsuperoxyds hin. Auf den Zusammenhang dieses mit den Vorgängen an der Kathode (Löslichkeit und Metallnebelbildung) wies LORENZ hin. Die Löslichkeit selbst wurde von HEVESY quantitativ in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Zusätzen bestimmt. Außerdem bestimmte HEVESY die Stromausbeute bei verschiedenen Temperaturen.

Das Wasser verteilt sich im Elektrolyten und reagiert mit dem Natrium nach der Formel $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$. Hieraus ergibt sich, daß bei Vermeidung sonstiger Nebenreaktionen die Elektrolyse durch die Bruttoformel ausgedrückt werden muß:



und daß immer eine dem Natrium äquivalente Menge Wasserstoff entsteht, so daß selbst im günstigsten Falle bei Erreichung des stationären Zustandes die Ausbeute ohne Anwendung eines Diaphragmas 50 $\%$ nicht übersteigen kann.

Der entstehende Wasserstoff gibt oft Anlaß zu Explosionen beim Abheben des Deckels. Eine Abhilfe gegen diese unliebsame Erscheinung wird durch das Verfahren von BECKER³ angestrebt, bei welchem an Stelle des Ätznatrons ein Gemisch aus Natriumcarbonat und -hydroxyd elektrolysiert wird. Ein anderer Zusatz, der von SCHOLL⁴ vorgeschlagen wurde, ist das Schwefelnatrium, jedoch hat sich dieses Verfahren in der Technik nicht durchgesetzt.

Eine prinzipiell verschiedene Konstruktion des Apparates baut sich auf dem Prinzip der Berührungselektrode auf, wie es zuerst im Engl. Pat. 21027 (1896)⁵ der Aluminium-Gesellschaft Neuhausen technisch verwertet wurde. Die Kathoden tauchen hier nur ganz wenig in den Elektrolyten ein. Wesentlich ausgebildet wurde dieses Verfahren von RATHENAU und SUTER,⁶ die die Elektroden die Flüssigkeit nur berühren lassen, so daß die Oberfläche an denselben kapillar

¹ Grundriß der technischen Elektrochemie, p. 356. — ² Ber. d. d. chem. Ges. **8**, p. 1018 (1875). — ³ D.R.P. 104955 (1899); Z. f. Elektrochem. **6**, p. 296 (1899); **7**, p. 1035 (1901). — ⁴ Amer. Pat. 679997 (1901); Jahrb. f. Elektrochem. **7**, p. 518 (1900). — ⁵ Z. f. Elektrochemie **4**, p. 369 (1898). — ⁶ D.R.P. 96672 (1896); Z. f. Elektrochem. **5**, p. 44 (1898); **7**, p. 252 (1900).

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

emporgezogen wird. Das Metall sammelt sich an den Elektroden an und ist sowohl durch die Elektroden, als auch durch die zum Teil erstarrte Oberfläche des Elektrolyten, vor Oxydation geschützt und wird von Zeit zu Zeit abgehoben. Es empfiehlt sich, die Berührungselektroden pro Quadratcentimeter mit nicht mehr als 10 Amp. zu belasten um Überhitzung zu vermeiden; sonst ist man bei diesem System relativ unabhängig von der Temperatur im Innern des Elektrolyten.

Ein gewisses Interesse hat das Verfahren von HAMBUECHEN und BURGESS,¹ bei welchem Wechselstrom angewendet wird, der durch eine Aluminiumelektrode, die ja bis zu einer gewissen Spannung Strom nur in einer Richtung hindurchläßt, in pulsierenden Gleichstrom verwandelt wird.

Zur Darstellung des Natriums im Laboratorium empfiehlt sich jene Anordnung, wie sie LORENZ und CLARKE für die Kaliumdarstellung (siehe daselbst) ausgearbeitet haben.

Die Elektrolyse des Natriumnitrats und der übrigen Natronsalze. Daß durch die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumnitrats kein metallisches Natrium erhalten werden kann, ist mit Hinblick auf die energische Reaktion des Natriums auf Nitrats klar. So konnte denn auch HITTORF² beobachten, daß bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natronsalpeters das entstandene Natrium sogleich unter Lichtentwicklung verbrennt. Bei dieser Reaktion bildet sich Natriumsuperoxyd, welches Metallelektroden oxydiert; so geht z. B. eine Platinkathode in eine blaue, eine Goldkathode in eine grüne Oxydstufe über. An der Anode entwickeln sich nitrose Dämpfe.

Aus diesem Grunde sind auch die Patente³ zur Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Nitrat einfache Variationen der Verfahren zur Darstellung von Natrium aus dem Hydroxyd, indem der Kathodenraum mit Ätznatron beschickt wird, während der Anodenraum mit geschmolzenem Nitrat gefüllt ist. Durch Überführung findet allerdings eine Nachlieferung von Natrium in den Kathodenraum statt, aber das Verfahren ist infolge der Schwierigkeit, Vermischung von Anoden- und Kathodenmasse zu vermeiden; ferner wegen der unverwendbaren Rückstände praktisch erfolglos geblieben. Mit der Zersetzung geschmolzenen Natriumnitrats durch Gleich- und Wechselstrom haben sich auch COUCHET und NIEMROWSKY⁴ beschäftigt und die Bildung von Nitrat und Oxyd näher studiert; sie fanden unter anderem, daß die Graphitelektroden unter den Versuchsbedingungen auf die Schmelze reduzierend einwirken.

Analog wie das Nitrat verhält sich das Chlorat. Die Elektrolyse der geschmolzenen Sulfate, Karbonate, Phosphate und Borate ergab keine wesentlichen neuen Gesichtspunkte. Daß das Patent der British Aluminium Company und von COWLES,⁵ nach welchem bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kryolith dampfförmiges Natrium erhalten werden soll, das durch die Kohlen abdestilliert wird, praktisch erfolglos bleiben muß, ist mit Hinblick auf den hohen Schmelzpunkt des Kryoliths und der Erfahrungen bei der Kochsalzelektrolyse selbstverständlich.

Kalium.

Elektrolyse der Halogenverbindungen. Die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorkaliums zeigt im großen und ganzen dasselbe Bild, wie jene des Chlornatriums, nur daß infolge der größeren Reaktionsfähigkeit des Kaliums

¹ Z. f. Elektrochem. **10**. p. 138. (1904). — ² Pogg. Ann. d. Phys. **72**. p. 481 (1897). — ³ DARLING und FORREST, Engl. Pat. 5808 (1894); Z. f. Elektrochem. **1**. p. 141 (1894); vgl. HABER, Z. f. Elektrochem. **9**. p. 369 (1903). — ⁴ Z. f. Elektrochem. **13**. p. 115 (1907). — ⁵ Engl. Pat. 9903 (1901); Z. f. Elektrochem. **8**. p. 847 (1902).

die Schwierigkeiten größer sind. FARADAY stellte die ersten Versuche darüber an,¹ genauere Angaben liegen von BUNSEN und MATTHIESSEN² vor, die ein Gemisch von Chlorkalium, Chlorcalcium und Salmiak elektrolysierten und so das metallische Kalium erhielten. SETTERBERG³ beobachtete eine reichliche Auflösung von Kalium in geschmolzenem Kaliumchlorid, die er durch Bildung des Subchlorids erklärte; es wäre natürlich ebenso richtig, hier an die Nebelbildung zu denken. Auch das Kaliumjodid läßt sich nach den Versuchen FARADAYS in Kalium und Jod zerlegen.

Die Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumhydroxyds. Die Darstellung des Kaliums aus dem Ätzkali durch Elektrolyse war der erste und wohl auch der wichtigste Erfolg der Elektrolyse geschmolzener Verbindungen, denn hierdurch wurde eine Reihe von Elementen von früher ungeahnter Reaktionsfähigkeit — die Alkalimetalle — zuerst zugänglich gemacht. Es mögen daher jene Worte wiedergegeben werden, mit denen HUMPHRY DAVY⁴ seine Entdeckungen beschreibt:

„Die Gegenwart des Wassers schien hier die Zersetzung der Alkalien zu verhindern. Ich schmelzte daher zu meinen ferneren Versuchen Kali durch Hitze, indem ich es in einen Löffel aus Platin legte und aus einem Gasometer Sauerstoffgas durch die Flamme einer Weingeistlampe darauf blasen ließ. Während das Kali auf diese Art einige Minuten lang in heftiger Rotglühhitze und in dem Zustande vollkommener Flüssigkeit erhalten wurde, setzte ich den Löffel mit dem positiven und das Kali selbst durch einen Platindraht mit dem negativen Ende des stark geladenen Trogapparates aus 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll im Quadrat, in leitende Verbindung. Bei dieser Anordnung zeigten sich mehrere glänzende Phänomene. Das Kali war nun im hohen Grade leitend, und solange die Verbindung dauerte, sah man an dem negativen Drahte ein sehr lebhaftes Licht und im Berührungspunkte eine Flammensäule, welche von einem sich hier entbindenden verbrennlichen Körper herzurühren schien.

Als ich die Ordnung veränderte und den negativen Draht mit dem Platinlöffel, den positiven mit dem Platindraht, der das Kali berührte, verband, erschien an der Spitze dieses letzteren ein lebhaftes und bleibendes Licht; um dasselbe ließ sich nichts wahrnehmen, was einem Verbrennen geglichen hätte, dagegen sah man durch das Kali Gasbläschen aufsteigen, die sich an der Atmosphäre eins nach dem andern entzündeten.

Das Platin wurde, wie zu erwarten war, stark angegriffen, und zwar im höchsten Grade, wenn es sich an der negativen Seite des Kreises befand.

Das Kali schien in diesem Versuche vollkommen trocken zu sein, und es ließ sich daher annehmen, daß der verbrennliche Körper, welcher während der Einwirkung der Elektrizität auf das fließende Kali am negativen Drahte sich zu bilden schien, durch Zersetzung des Kali entstehe. Der Rückstand des Kali war unverändert; zwar entdeckte ich darin eine Anzahl metallischer Teilchen von dunkelgrauer Farbe, es zeigte sich aber in der Folge, daß sie vom Platin herührten. Ich versuchte es auf verschiedene Arten, diesen verbrennlichen Körper aufzufangen, jedoch umsonst. Das gelang mir erst, da ich die Elektrizität zugleich als Schmelzungsmittel und als Zersetzungsmittel auf das Kali wirken ließ.

Kali, das man durch Glühen vollkommen getrocknet hat, ist zwar ein Nichtleiter der Elektrizität, es wird aber schon leitend durch sehr wenig Feuchtigkeit, welche die feste Aggregation desselben nicht merklich ändert, und in diesem Zustande wird es durch eine etwas energische elektrische Einwirkung geschmolzen und zersetzt.

¹ Philos. Transact. p. 507 (1833); POGG. Ann. **31**, p. 225 (1834). — ² Ann. d. Chem. **93**, p. 277 (1885). — ³ Ann. d. Chem. **211**, p. 112 (1882). — ⁴ Philos. Transact. 1808.

Ich nahm ein kleines Stück reines Kali, ließ es einige Sekunden lang mit der Atmosphäre in Berührung, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde, legte es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Ende einer in ihrer größten Wirksamkeit befindlichen Batterie von 250 sechs- und vierzölligen Plattenpaaren verbunden war, und berührte die Oberfläche des Kali mit dem positiven Platindrahte. Der ganze Apparat stand an freier Luft. Sogleich zeigte sich eine sehr lebhafte Wirkung. Das Kali begann an den beiden Punkten, wo es elektrisiert wurde, zu schmelzen. An der oberen Oberfläche sah man ein heftiges Aufbrausen; an der unteren oder der negativen, war kein Entbinden einer elastischen Flüssigkeit wahrzunehmen, ich entdeckte aber kleine Kügelchen, die einen sehr lebhaften Metallglanz hatten und völlig wie Quecksilber aussahen. Einige verbrannten in dem Augenblicke, in welchem sie gebildet wurden, mit Explosion und lebhafter Flamme; andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich zuletzt mit einer weißen Rinde, die sich an ihrer Oberfläche bildete.

Eine Menge von Versuchen bewiesen mir bald, daß diese Kügelchen die Substanz waren, nach der ich suchte: ein verbrennlicher Körper eigentümlicher Art und die Basis des Kali. Ich fand, daß die Gegenwart von Platin gleichgültig für das Resultat ist, außer als Mittel, die elektrischen Kräfte, welche die Zersetzung bewirken, zu betätigen; immer entstand dieselbe Substanz, ich mochte den Kreis durch Stücke Kupfer oder Silber oder Gold oder Reißblei oder selbst durch Stücke Kohle schließen.

Die Gegenwart der Luft hat keinen Einfluß auf das Resultat; denn ich fand, daß alles auf dieselbe Art erfolgt, wenn sich das Kali in einem luftleeren Rezipienten befindet.

Ich habe diese Substanz auch aus Kali, das im Schmelzen durch Hitze begriffen ist, dargestellt, nämlich in Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, die mit Quecksilber gesperrt waren und in welchen, während die Elektrizität hindurch wirkte, das Kali mittels einer Lampe geschmolzen wurde. Dieses Verfahren ließ sich aber nicht lange fortsetzen, da das Glas durch die Einwirkung des Kali bald aufgelöst wurde und dann die Substanz durch das Glas hindurch drang.

Natron gab ähnliche Resultate wie das Kali, wenn man es auf dieselbe Art behandelte; die Zersetzung desselben erforderte aber entweder eine intensivere Einwirkung der Trogapparate, oder die Stücke desselben mußten kleiner und dünner sein. Mit dem Trogapparat von 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll ins Geviert, erhielt ich, als er in voller Wirksamkeit war, gute Resultate mit Stückchen Kali, die 40—70 Grains wogen und so dick waren, daß die elektrisierenden Metallflächen ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll voneinander abstanden; dagegen war es mir nicht möglich, mit einem solchen Trogapparate die Zersetzung in Stückchen Natron, die über 15—20 Grains wogen, zu bewirken, und selbst in solchen Stückchen gelingt mir dieses nur dann, wenn die Entfernung zwischen den Metallflächen, durch welche die Elektrizität dem Natron zugeführt wurde, nicht über $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll betrug.

Die aus dem Kali erzeugte Substanz blieb in der Temperatur, welche die Atmosphäre im Augenblicke ihrer Erzeugung hatte, flüssig. Die Substanz war flüssig bei der Temperatur, die sie, während sie sich bildete, von dem Alkali erhalten hatte, wurde aber im Erkalten fest und nahm die Farbe und den Glanz des Silbers an.

Als ich eine sehr kräftige Batterie von 250 Plattenpaaren zur Zersetzung des Natrons anwendete, verbrannten die Kügelchen oft in dem Augenblicke, in welchem sie entstanden.“

Die Untersuchung von JANECEK wurde bereits bei der Besprechung der Ätznatronelektrolyse erwähnt, eine gründliche Studie liegt von LE BLANC und

BRODE vor,¹ welche die Grundanschauung JANEČZEKS bestätigten, daß die Dissoziation des Kaliumhydroxyds in K und OH erfolgt und daß die Wasserstoffentwicklung an der Kathode eine sekundäre Reaktion infolge der Wasserbildung an der Anode ist.

Andererseits stellten sie fest, daß sowohl die entwickelte Wasserstoffmenge, als auch die an der Anode auftretende Sauerstoffmenge geringer ist, als es dem FARADAYSchen Gesetz entspricht und erkannten als Ursache, außer der viel größeren Oxydationsgeschwindigkeit des Kaliums an der Luft, daß beim Ätzkali in weit größerem Maße als beim Ätznatron die Schmelze Sauerstoff unter Bildung von Superoxyd absorbiert; dieses reagiert dann mit dem Kalium und dem Wasserstoff weiter, und es erklärt sich, warum beim Ätzkali die Stromverluste um so viel größer sind. Folglich konnten LE BLANC und BRODE bei Anwendung des CASTNERSchen Apparates kein Kalium erhalten, es gelang ihnen aber durch Elektrolyse von Ätzkali unter einer Schicht von Paraffinöl. Mit Hinblick auf die Erfahrungen über die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wurde von LORENZ und CLARKE ein Verfahren zur Darstellung von metallischem Kalium aus Ätzkali ausgearbeitet, das ziemlich befriedigende Resultate liefert.

Das Ätzkali wird in einem eisernen Gefäß bis zur vollständigen Entwässerung eingeschmolzen. Als Anode dient ein Eisenblech, als Kathode ein Eisendraht von etwa 3 mm Dicke. Die Kathode wird in einem Magnesittiegel eingekapselt, indem sie in ein Loch im Boden eingespannt wird und der Tiegel mit der Öffnung nach unten in die Schmelze eingetaucht wird. Es empfiehlt sich, durch vorheriges Umkippen den Tiegel mit der Schmelze anzufüllen. Falls man 500 g Schmelze anwendet, elektrolysiert man mit etwa 13 Amp. bei 15 Volt Spannung. Nach Beendigung der Elektrolyse läßt man die Schmelze soweit abkühlen, daß die Öffnung des Tiegels mit erstarrtem Alkali erfüllt ist, dann wird der herausgenommene Tiegel unter Petroleum erkalten gelassen. Es zeigt sich, daß er mit massivem Kalium erfüllt ist. Die Ausbeute beträgt über 50%.

Nach demselben Verfahren kann man auch aus Ätznatron im Laboratorium leicht metallisches Natrium erzeugen.

Die Elektrolyse der übrigen Kalisalze. Bei der Elektrolyse des Kaliumnitrats zeigen sich analoge, nur noch viel intensivere Oxydationserscheinungen als beim Natriumnitrat, ebenso entsprechen die Beobachtungen bei den Sulfaten, Chloraten usw. den beim Natrium gemachten Erfahrungen.

Als ein sehr brauchbares Salz zur Kaliumdarstellung erwies sich das Kaliumcyanid, dessen Zerlegbarkeit bereits von FARADAY erkannt worden ist, das aber erst später von LINNEMANN² wie SETTERBERG³ genauer untersucht wurde. Der niedere Schmelzpunkt, sowie die leichte Reinigung und Trocknung machen das Kaliumcyanid für die Kaliumabscheidung sehr geeignet, zumal es auch ein guter Leiter ist. Da sich die meisten Metalle in geschmolzenem Cyankali, zumal als Anoden, auflösen, empfiehlt sich die Anwendung einer Graphitanode; auch hier muß man trachten, das ausgeschiedene Kalium bald der Schmelze zu entziehen, sonst löst es sich wieder auf.

Cäsium und Rubidium.

Bei der Elektrolyse des reinen Cäsiumchlorids, ebenso wie seines Gemisches mit Baryumchlorid erhielt SETTERBERG³ im BUNSENSchen Laboratorium kein reines Metall, dagegen gelang es durch Anwendung von Cäsiumcyanid, dem

¹ Z. f. Elektrochem. **8**, p. 817 (1902). — ² Journ. f. prakt. Chem. **73**, p. 415 (1858); **74**, p. 185 (1858). — ³ Ann. d. Chem. **211**, p. 100 (1882).

Baryumcyanid zugemischt ist; auf je 4 Mol. Cäsiumcyanid wurde 1 Mol. Baryumcyanid angewendet. Diese Mischung ist infolge ihres niederen Schmelzpunktes und wegen ihrer breiigen Beschaffenheit sehr geeignet, da die abgeschiedenen Metallkugeln beisammen gehalten werden. Als Kathode wurde ein Eisendraht verwendet, als Anode diente Aluminium. Die Kathode ist in eine Tonzelle eingeschlossen, die nach Beendigung des Versuches reichliche Metallmengen enthielt, die unter Petroleum zusammengesmolzen werden können.

Das Rubidium kann durch Elektrolyse des geschmolzenen Rubidiumchlorids erhalten werden, jedoch scheint diese Darstellung nicht vorteilhaft zu sein.

2. Erdalkalien.

Beryllium.

Die Darstellung des Berylliums ist durch den Umstand sehr erschwert, daß seine Halogenverbindungen im reinen Zustand den Strom nicht leiten. Man muß daher die Doppelverbindungen mit den Alkalihalogeniden anwenden.

Verfahren dieser Art sind von LEBEAU und von BORCHERS angegeben worden.

LEBEAU¹ verwendet die Beryllium-Natriumfluoride $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{NaF}$ oder $\text{BeF}_2 \cdot \text{NaF}$, die in einem Nickeltiegel geschmolzen werden. Der Tiegel dient als Kathode, ein Graphitstab als Anode. Das Beryllium scheidet sich in Kristallen aus, die durch siedendes Wasser von der anhaftenden Schmelze befreit werden. Wendet man anstatt des Nickeltiegels einen Kohlentiegel an, in dem man vorher leicht schmelzende Metalle angebracht hat, so gelangt man zu Berylliumlegierungen.

BORCHERS² geht von den Alkali- oder Erdalkalidoppelchloriden des Berylliums aus, die durch Zusatz von Salmiak vor Hydrolyse geschützt werden. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie beim Magnesium; die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden, da sich sonst das Beryllium mit dem Eisen des Apparates legiert.

LIBBMANN³ hat ein Verfahren vorgeschlagen, direkt aus den berylliumhaltigen Mineralien unter Zusatz von Fluoriden und anderen Halogenverbindungen das Beryllium durch Elektrolyse abzuscheiden oder unter Zusatz von Reduktionsmitteln zu elektrolysieren. Die Angaben dieses Patentes werden von BORCHERS⁴ als unbrauchbar bezeichnet.

Magnesium.

Die ersten Mitteilungen über die elektrolytische Darstellung des Magnesiums aus dem Magnesiumchlorid wurden von FARADAY⁵ gemacht. Genauere Angaben rühren von BUNSEN⁶ her.

Das Magnesiumchlorid wurde durch Erhitzen mit Salmiak und nachfolgendes Glühen wasserfrei gemacht; als Zersetzungszelle diente ein Porzellantiegel mit Porzellandiaphragma, als Elektroden Kohlenstäbe. Die Kathode war mit Einschnitten versehen, um das abgeschiedene Metall festzuhalten, da es sonst in der Schmelze emporsteigen und an der Oberfläche verbrennen würde. Er erhielt so Regulé von mehreren Grammen.

Die späteren Arbeiten auf diesem Gebiete, wie jene von MATTHIESSEN,⁷

¹ C. R. **126**. p. 744 (1898). — ² Elektrometallurgie. — ³ D.R.P. 101 326 (1898); Z. f. Elektrochem. **5**. p. 366 (1898). — ⁴ Jahrb. d. Elektrochem. **6**. p. 303 (1900). — ⁵ OSTWALDS Klassiker **86**. p. 44. — ⁶ Ann. d. Chem. **82**. p. 137 (1852). — ⁷ Journ. of the Chem. Soc. **8**. p. 107.

GORUP-BESANEZ,¹ OETTEL² ergaben, daß die Ausbeuten bei Anwendung von entwässertem Karnallit $MgCl_2 \cdot KCl$ besser werden, ferner wurden die Störungen durch Magnesiumsulfat, Wasser, Eisensalze untersucht. Insbesondere in der Arbeit von OETTEL wurde die Notwendigkeit klar anerkannt, daß der Oxyd-gehalt der Schmelze möglichst gering sei, da sonst die abgeschiedenen Magnesiumkugeln sich nicht vereinigen, daher müssen die Flammgase sorgfältig ferngehalten werden.

BORCHERS³ konstruierte einen Apparat zur Darstellung in etwas größerem Maßstabe, der auch für die Darstellung von Beryllium dienen kann.

Der Eisentiegel bildet die Kathode, die Anode aus Kohle ist durch ein Porzellanrohr umhüllt, welches das entwickelte Chlorgas nach oben leitet. Die Heizung geschieht von unten durch einen PERROT-Ofen und man arbeitet bei dunkler Rotglut. Die kathodische Stromdichte beträgt 10 Amp./cm^2 , die anodische etwa das zehnfache, die Spannung 7—8 Volt. Sobald sich genug Metall abgeschieden hat, wird der Strom unterbrochen, die Metallmassen von den Wandungen abgestoßen und der Tiegelinhalt ausgegossen. Nach dem Erkalten der Schmelze lassen sich die Magnesiumkugeln mechanisch auslesen.

Für Laboratoriumszwecke hat sich folgendes Verfahren gut bewährt:⁴

Man erhitzt ein molekulares Gemisch der 3 Salze $MgCl_2 \cdot 6Aq \cdot KCl \cdot NaCl$ in einer flachen emaillierten Eisenschale langsam mit kleiner Flamme, nachdem man eine geringe Menge eines Fluorids zugesetzt hat. Die Masse schmilzt im Kristallwasser und wird dann fest. Nach dem Erkalten stürzt man die Schale, so daß sich die Masse von den Wandungen ablöst, worauf man sie in nußgroße Stücke zerschlägt. Das so zerkleinerte Produkt bringt man langsam unter fortwährendem Nachfüllen in einem emaillierten Eisenbecher mittels eines Teklubrenners in Schmelzfluß, setzt einen Retortenhelm auf und leitet während einer Stunde trockenes Salzsäuregas ein. Diese Schmelze kann man direkt in das vorgewärmte Elektrolyiergefäß übergießen oder auf einem emaillierten Eisenteller erkalten lassen und verschlossen aufbewahren. Zur Elektrolyse ist ein Einleiten von Salzsäuregas nicht mehr nötig. Die Elektrolyse geschieht in einem Eisenblechtiegel, indem dieser selbst Kathode und ein entsprechend starker Kohlenstab Anode ist. Eine außen graphitierte Tonzelle scheidet das Chlor vom Magnesium. Man steigert den Strom während 3—5 Minuten bis auf die entsprechende Stromstärke. Arbeitet man mit einer Stromdichte von $27\text{—}30 \text{ Amp. pro } 1 \text{ dm}^2$, so hat sich nach 30—60 Minuten genügend Metall gebildet. Man unterbricht den Strom, gießt die Schmelze aus und wäscht die ausgelesenen Magnesiumkugeln und den Tiegel mit verdünnter Natronlauge. Die Hauptmenge des Metalls haftet am Tiegel, läßt sich aber leicht abtrennen. Die Ausbeute ist bei $750\text{—}800^0$ am besten und beträgt etwa 70% .

Über den derzeitigen Stand der technischen Magnesiumdarstellung ist man ausschließlich auf die Patente angewiesen. Die mehr konstruktiven Angaben von GRÄTZEL,⁵ HOUSTON⁶ seien hier nur als solche erwähnt. Ein Fortschritt ist das Verfahren der Aluminium- und Magnesium-Gesellschaft Hemelingen,⁷ die als zweckmäßigste Elektrolyten das Tripelsalz $MgCl_2, KCl, NaCl$ verwendete, das aus natürlichem und künstlichem Karnallit durch entsprechenden Zusatz von Chlornatrium bzw. Chlorkalium erhalten wird. Das Entwässern geschieht unter Zusatz von Chlorammon. Während der Elektrolyse wird nach Maßgabe des Verbrauches Chlormagnesium hinzugesetzt, ferner wird durch Zuschläge eine basische Reaktion des Bades aufrechterhalten und zur Erzielung zusammen-

¹ Lehrb. f. anorg. Chem. 1871. p. 517. — ² Z. f. Elektrochem. 2. p. 384 (1896). — ³ Z. f. Elektrochem. 1. p. 361, 420 (1894/95). — ⁴ HOHLER, Diss. Zürich. — ⁵ D.R.P. 26962 (1883). — ⁶ Journ. of the Franklin Inst. 125. p. 376 (1889). — ⁷ D.R.P. 115015.

hängender Metallmassen etwas Calciumfluorid zugesetzt. Das Magnesium setzt sich an den Wandungen und am Boden an und wird zur Reinigung in Tiegeln mit Anwendung von Flußmitteln zusammengeschmolzen.

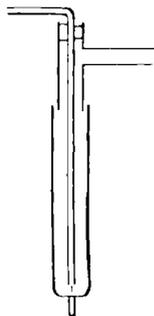
Aus der Struktur der neuerdings in den Handel gelangenden Magnesiumstangen scheint hervorzugehen, daß man sich auch bei diesem Metall des Verfahrens von RATHENAU und SUTER¹ bedient, wie es zunächst beim Calcium ausgebildet wurde, d. h. der Berührungselektrode, die allmählich aus dem Bade herausgezogen wird, wodurch das Metall in kompakten Stangen erhalten wird.

Calcium.

Bereits DAVY² hatte gefunden, daß sich die alkalischen Erden ebenso zerlegen lassen, als die Alkalien; etwas später beschäftigte sich BERZELIUS³ mit demselben Problem und auch FARADAY⁴ versuchte durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums zum metallischen Calcium zu gelangen; allein die Versuche, Calcium durch Schmelzflußelektrolyse zu erzeugen, scheiterten an der leichten Verbrennbarkeit des Metalles.

Die wirkliche Lösung dieser Aufgabe gelang erst MATTHIESSEN⁵ im BUNSENSchen Laboratorium. Es war zwar sehr leicht, nachzuweisen, daß bei Benutzung derselben Versuchsanordnung, die zur Abscheidung des Magnesiums geführt hatte, ein Metall entstand, das aber sogleich verbrannte; hingegen ergaben sich bei den Versuchen, das Metall zu sammeln, große Schwierigkeiten, die erst überwunden wurden, als gleichzeitig das Prinzip der Berührungselektrode und hohe Stromdichte angewendet wurden. MATTHIESSEN verwendete als Kathode einen dünnen Eisendraht, der die Oberfläche der Schmelze eben berührte; die Temperatur wurde möglichst nieder gehalten; so wurde erreicht, daß das abgeschiedene Calcium mit einer dünnen Salzschichte überzogen ist, die es vor Oxydation schützt. Allerdings ist die Darstellung größerer Metallmengen auf diesem Wege kaum möglich.

Eine wesentliche Verbesserung wurde durch den Apparat von BORCHERS⁶ herbeigeführt, in dem die Kathode mit Wasserkühlung versehen ist; diese Anordnung ermöglicht, wesentlich höhere Stromdichten anzuwenden, ohne aber, wie dies ohne Kühlung der Fall wäre, den Elektrolyten in der Umgebung der Kathode zu hoch zu erhitzen. Eine derartige Elektrode, die man leicht aus Gasröhren und dünnem Kupferrohr anfertigen kann, ist in Figur 17 angegeben.



Figur 17.

An ein weites, unten geschlossenes Eisenrohr wird oben ein T-Stück angeschraubt, welches den Wasserablauf vermittelt, der Zulauf geschieht durch ein auf den Boden reichendes dünnes Rohr, das durch einen Gummipropf im T-Stück befestigt ist. In den Boden des Eisenrohres wird ein dünner Eisenstift eingesetzt.

Der Stift taucht nur wenige Millimeter in den Elektrolyten ein; der Boden des Rohres überzieht sich infolge der Wasserkühlung mit einer nichtleitenden Schichte erstarrten Salzes, so daß der ganze Strom durch den Stift geht. BORCHERS beschreibt sowohl ein Verfahren, nach welchem das Calcium abtropft, als eine Methode, die festes, schwammiges Metall liefert; auch ARNDT,⁷ sowie RUFF und PLATO⁸ beschreiben Verfahren zur Elektrolyse des Chlorcalciums.

¹ Vgl. auch Z. f. Elektrochem. 7. p. 5 (1900). — ² Philos. Trans. (1808); OSTWALDS Klassiker 46. p. 84. — ³ GILBERTS Ann. 32. p. 369 (1809). — ⁴ OSTWALDS Klassiker 86. p. 44, 65. — ⁵ Ann. d. Chem. 93. p. 277 (1855); Journ. f. prakt. Chem. 67. p. 494 (1856). — ⁶ Z. f. angew. Chem. 1893. p. 488. — ⁷ Z. f. Elektrochem. 8. p. 861 (1902). — ⁸ B. 35. p. 3612 (1902).

Das Calcium wird in der Technik nach dem Patent von RATHENAU und SUTER¹ dargestellt; dieses Patent ist bereits beim Natrium besprochen worden und enthält eine wesentliche Vervollkommnung des Prinzips der Berührungselektrode. Das Calcium erstarrt in Berührung mit der kalten Elektrode, wird durch den Überzug von ebenfalls erstarrtem Salz vor Oxydation geschützt und kann durch langsames Heben der Elektrode nach Maßgabe der Abscheidung in ziemlich dicken Stangen gewonnen werden. Als Elektrolyt wird allgemein Chlorcalcium mit einem Zusatz von Calciumfluorid angewendet.

Neuere Vorschriften für die Herstellung metallischen Calciums im Laboratorium rühren von WÖHLER² und GOODWIN³ her. Als Anode kann entweder ein Kohlenstab dienen, wenn man einen Eisentiegel anwendet, oder man benutzt einen Graphittiegel, der dann gleichzeitig Anode ist. Als Kathode dient ein dünner Eisenstab, der während des Verlaufes der Elektrolyse gehoben wird. Die Temperatur soll zwischen 660° und 800° liegen, die Stromdichte zwischen 50 und 250 Amp. pro cm² der Kathode betragen. Das Chlorcalcium muß möglichst wasserfrei sein; man gelangt bis zu Ausbeuten von 80%.

Wesentlich leichter als aus dem Chlorid gelingt die Abscheidung reinen Calciums aus dem Jodid; die erste Darstellung größerer Mengen von Calciummetall auf elektrolytischem Wege erfolgte denn auch durch MOISSAN⁴ nach dieser Methode.

Strontium.

Die ersten Forscher, die sich mit der Elektrolyse der Calciumsalze beschäftigten, DAVY und FARADAY, untersuchten gleichzeitig die Strontiumverbindungen und fanden eine weitgehende Analogie. Die wirkliche Abscheidung des metallischen Strontiums gelang MATTHIESSEN,⁵ der in einem Tiegel mit Ton-diaphragma Strontiumchlorid mit einem Zusatz von Chlorammon elektrolysierte und dabei die Temperatur so hielt, daß die Oberfläche der Schmelze eben erstarrte. Als Kathode diente ein dünner Eisendraht.

Für die Darstellung größerer Mengen arbeiteten BORCHERS und STOCKEM ein Verfahren aus, das sich an ihre Calciumdarstellung⁶ anlehnt. Nur muß die Stromdichte höher gewählt werden und es scheidet sich daher das Strontium im geschmolzenen Zustande in Kugeln aus; um diese vor Oxydation und Reaktion mit der Schmelze zu schützen, wird der Boden intensiver gekühlt, und das Strontium sammelt sich in diesem Teile, wird vom erstarrten Salz eingeschlossen und kann nach dem Erkalten davon leicht mechanisch getrennt werden.

Eine Methode, bei welcher das Strontium sich an der Oberfläche sammeln soll, wird von KÜGELGEN⁷ beschrieben.

Baryum.

Trotz vielfacher Versuche ist es nicht gelungen, Baryum in kompakten Stücken darzustellen, man erhält bei der Elektrolyse stets ein feines Pulver, dessen Reinheit sehr zweifelhaft ist.

¹ D.R.P. 96 672; vgl. RATHENAU, Z. f. Elektrochem. 10. p. 502 (1904). — ² Z. f. Elektrochem. 11. p. 612 (1905). — ³ Amer. Chem. Soc. 27. p. 1403 (1905). — ⁴ C. R. 126. p. 1753 (1898). — ⁵ Jahrb. f. Chem. 1855. p. 323. — ⁶ Z. f. Elektrochem. 14. p. 144 (1908). — ⁷ Z. f. Elektrochem. 8. p. 754.

3. Erdmetalle.

Aluminium.

Die Darstellung des Aluminiums ist entschieden die technisch wichtigste Anwendung der Schmelzflußelektrolyse, und es betrug z. B. im Jahre 1907 die Weltproduktion 19800 t im Werte von 69 Millionen Mark. Trotz dieser bedeutenden Anwendung sind die Aluminiumverfahren nicht in allen Teilen hinreichend aufgeklärt, wozu allerdings auch die strenge Geheimhaltung der Betriebsverfahren seitens der meisten Aluminiumfabriken beiträgt.

Die erste Mitteilung über die Darstellung des Aluminiums durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze rührt von BUNSEN¹ her; kurze Zeit später legte auch ST. CLAIRE-DEVILLE² der französischen Akademie sein Verfahren vor.

Beide Forscher verwendeten als Elektrolyten das Doppelsalz AlCl_3NaCl ; die Versuchsanordnung entsprach jener, die BUNSEN beim Magnesium benutzt hatte (siehe daselbst). In der Folgezeit wurde eine große Reihe von Vorschlägen zu den verschiedensten Verfahren gemacht, es hat sich aber gezeigt, daß als Ausgangsmaterial für die Aluminiumdarstellung im wesentlichen nur Kryolith Na_3AlF_6 und Tonerde in Betracht kommen. Bezüglich der historischen Entwicklung und des Anteiles der einzelnen Techniker an der Durchführung des Aluminiumprozesses sei auf die eingehende Studie von HABER³ verwiesen. Der erste, der eine elektrolytische Darstellung des Aluminiums im Großen wagte, war CHARLES M. HALL; die Patente von HÉROULT wurden etwas später genommen, dagegen hat HÉROULT, zuerst allein, dann in Gemeinschaft mit KILIANI an der Ausbildung des Aluminiumverfahrens, insbesondere mit Bezug auf die Ofenkonstruktion, großen Anteil; über den Anteil an den Verbesserungen des chemischen Teiles des Verfahrens ist infolge der Geheimhaltung der in Neuhausen ausgeübten Verfahren kein Urteil möglich.

Am eingehendsten ist man noch über das in Niagarafalls angewendete Verfahren durch die genannte Publikation von HABER unterrichtet.

Der Elektrolysiertrog, der zugleich als Kathode dient, besteht aus Eisen und ist mit Kohle ausgefüttert. Die Dimensionen sind: 1,8 m Länge, je 1 m Breite und Höhe. Das Bad besteht aus einem Gemisch von Kryolith, Aluminiumfluorid und Tonerde. Als Anoden werden in dem Trog etwa 40 Kohlenstäbe von je 44 cm² Querschnitt eingetaucht; die Anoden reichen bis auf etwa 3 cm vom Boden in das Bad hinein und müssen entsprechend genau reguliert werden, um Kurzschluß mit dem ausgeschiedenen Metall zu vermeiden. Jede Anode kann mit 250 Amp. belastet werden, also das ganze Bad mit 10000 Amp. Die Spannung beträgt etwas mehr als 5 Volt; bei kleineren Bädern, wo die Strahlungsverluste größer sind, muß man eine entsprechend höhere Spannung wählen. Die Temperatur der Elektrolyten soll möglichst nieder gehalten werden und etwa 1000° betragen. Durch Aufstreuen einer Schichte Kohlepulver auf die Badoberfläche kann die Strahlung und damit die aufzuwendende Spannung verringert werden. Nach Maßgabe der Aluminiamausscheidung wird Tonerde hinzugefügt, so daß als eigentliches Ausgangsmaterial die Tonerde zu bezeichnen ist; Fluoride müssen nur zum Ersatz der Verdampfungsverluste hinzugefügt werden. Die Stromausbeute beträgt 71%, man braucht daher für das Kilogramm Aluminium 22 Kilowattstunden.

Für die Zusammensetzung des Elektrolyten sind in den Arbeiten von

¹ Pogg. Ann. **92**, p. 648 (1854). — ² C. R. **39**, p. 771 (1854). — ³ Z. f. Elektrochem. **9**, p. 402 (1903).

HABER und GEIPERT¹ sowie von RICHARDS² wichtige Hinweise enthalten. Obwohl bei gewöhnlicher Temperatur das Aluminium spezifisch leichter ist als Tonerde oder ein Gemisch von Tonerde und Kryolith, kehrt sich das Verhältnis bei den geschmolzenen Substanzen um, und das Aluminium sammelt sich daher auf dem Boden des Gefäßes. Wie aus den allgemeinen Betrachtungen über Stromausbeuten hervorgeht, ist es vorteilhaft, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten; tatsächlich wirkt ein Zusatz von Aluminiumfluorid zum Kryolith sehr günstig, und HABER empfiehlt die Kombination von gleichen Teilen Kryolith, Aluminiumfluorid und Tonerde. Der künstliche Kryolith, der an und für sich einen größeren Gehalt an Aluminiumfluorid aufweist, als der Formel AlF_6Na_3 entspricht, ist daher für die Elektrolyse besser geeignet. Da die Badtemperatur durch den Elektrolysestrom erzeugt wird, ist sie durch die Stromdichte bedingt; man wird letztere unter 10 Amp. pro cm^2 der Anode halten; je größer der Apparat, um so geringer die Wärmeverluste, daher um so kleiner die Stromdichte und damit die notwendige Spannung.

Nach den Angaben, welche die Aluminiumfabrik in Neuhausen anlässlich ihrer Patentprozesse machte, wird daselbst ohne Anwendung von Fluoriden gearbeitet. Es sei noch bemerkt, daß als Elektrolyt die Sulfide und Doppelsulfide des Aluminiums in Betracht kommen, worüber Angaben von BUCHERER³ und REGELSBERGER⁴ vorliegen.

Für die Darstellung des Aluminiums im Laboratorium sind gute Vorschriften von HABER und GEIPERT⁵ und von MUTHMANN, HOFER und WEISS⁶ gegeben worden.

Das HABERSche Verfahren ist eine Nachbildung des technischen Verfahrens; ein ausgehöhlter Kohleblock ist Trog und Kathode, die Kohleanode ist mit einer Schraube in vertikaler Richtung verstellbar. Das Gemisch aus künstlichem Kryolith und Tonerde wird im Lichtbogen eingeschmolzen, zur Elektrolyse sind 7—10 Volt erforderlich, die Stromstärke beträgt etwa 5 Amp. pro cm^2 der Anode. Die Stromausbeute beträgt 40—50 $\frac{0}{100}$.

MUTHMANN, HOFER und WEISS verwenden einen gekühlten Kupferofen, wie er auf S. 30 besprochen wurde. Das Einschmelzen geschieht mit Glühstäbchen, eventuell weiterhin im Lichtbogen; die Spannung ist hier natürlich höher, da durch die Kühlung viel Wärme verloren geht, man braucht, je nach den Dimensionen des Apparates, etwa 20 Volt. Die Stromausbeute beträgt 60—70 $\frac{0}{100}$.

Die seltenen Erden.

Cer, Lanthan, Didym wurden von BUNSEN, HILLEBRAND und NORTON⁷ durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride dargestellt. Bei diesen Untersuchungen war es wesentlich, mit möglichst geringen Mengen der Salze arbeiten zu können. Es wurde daher als Kathodenraum, der mit den Chloriden erfüllt war, eine kleine poröse Tonzelle gewählt; um eine entsprechend große Stromdichte zu erzielen, besteht die Kathode aus einem dünnen, kurzen Eisen- oder Platindraht; die Stromzuführung hierzu geschieht durch einen dickeren Draht, der mit einem Tonrohr (Pfeifenstiel) umhüllt ist. Die Kathodenzelle wird in einen Tiegel gestellt, der mit einem geschmolzenen Gemisch von Chlornatrium und Chlorkalium beschickt ist; die Anode ist aus Eisenblech. Die Temperatur muß

¹ Z. f. Elektrochem. **8**. p. 1, 26, 607 (1902). — ² Z. f. Elektrochem. **1**. p. 367 (1846). — ³ Z. f. Elektrochem. **2**. p. 667 (1896). — ⁴ Z. f. Elektrochem. **4**. p. 548 (1898). — ⁵ Z. f. Elektrochem. **8**. p. 1, 26, 607 (1902). — ⁶ Ann. d. Chem. **320**. p. 231 (1902). — ⁷ Pogg. Ann. **155**. p. 633 (1875); **156**. p. 466 (1875).

so reguliert werden, daß die Oberfläche des Salzes in der Zelle erstarrt und der Inhalt im unteren Teil breiig ist. Erst dann wird der Strom eingeschaltet, und man erhält Stücke der Metalle bis zu Haselnußgröße. Cer und Lanthan sind leichter darzustellen als das Didym, das sich leicht oxydiert.

Auch hier erweist es sich als notwendig, das Material vor der Elektrolyse sorgfältig zu entwässern und wasserhaltige Flammengase fernzuhalten.

BORCHERS und STOCKEM¹ versuchten das Verfahren von HILLEBRAND und NORTON zu verbessern, besonders zur Gewinnung größerer Mengen und mit Hinblick auf eine eventuelle Möglichkeit einer fraktionierten Elektrolyse. Es wurden sowohl Öfen mit äußerer Erhitzung als auch solche konstruiert, bei denen die zur Erhitzung notwendige Wärme durch den elektrolysierenden Strom geliefert wurde. Als Elektrolyte dienten die Alkali- und Erdalkalidoppelchloride der seltenen Erden.

Umfassende Untersuchungen, die besonders insofern wertvoll sind, als die Ausgangsmaterialien durch verbesserte Methoden vollständig gereinigt waren, liegen von MUTHMANN und seinen Mitarbeitern vor. Hierbei wurde die Erfahrung BUNSENS und die konstruktiven Verbesserungen BORCHERS verwertet, so daß ein Ofentypus geschaffen wurde, der sehr günstige Resultate ergab.

Der MUTHMANNsche Ofen (vgl. Abbildung 6) besteht in seiner einfachsten Form aus einem doppelwandigen Rohrstutzen aus Kupferblech; der Raum zwischen beiden Wänden wird von Wasser durchflossen, so daß infolge der guten Wärmeleitung des Kupfers immer eine dünne Schichte erstarrter Schmelze an den Wänden haftet. Hierdurch wird einerseits eine Verunreinigung der Schmelze oder des abgeschiedenen Metalles durch Kupfer verhindert, andererseits kann man auch bei Temperaturen arbeiten, die weit über dem Schmelzpunkt des Kupfers liegen. Die Kathodenkohle ist mittels Asbestschnur am unteren Ende des Rohrstutzens eingedichtet und bildet so den unteren Abschluß des Gefäßes; die eigentliche Abdichtung wird natürlich durch die erstarrte Schmelze bewirkt. Die Kathodenkohle soll einen kleineren Querschnitt haben als die Anodenkohle. Letztere kann mittels einer seitlich angebrachten Schraubenvorrichtung gehoben und gesenkt werden.

Das Einschmelzen des Elektrolyten geschieht mittels eines dünnen Glühstäbchens aus Kohle, das zwischen den Elektroden festgeklemmt wird und welches durch den Strom zunächst so stark erhitzt wird, daß das umgebende Material zusammenschmilzt. Man trägt immer weiteres Material ein, stößt es in den sich um das Glühstäbchen bildenden Hohlraum und erhitzt weiter, bis der Tiegelinhalt klar geschmolzen ist. Nunmehr wird die Anode etwas gehoben und das Glühstäbchen weggeschoben, worauf es sogleich an die Oberfläche der Schmelze steigt und herausgenommen wird. Die weitere Erhitzung geschieht ausschließlich durch den Elektrolysestrom. Hierbei müssen gewisse Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um gute Ausbeuten zu erhalten. Die Temperatur muß über dem Schmelzpunkt des Metalles liegen, sonst scheidet es sich als Pulver ab, das sich im Elektrolyten verteilt und gleichzeitig die Schmelze so gut leitend macht, daß die Temperatur immer weiter sinkt und der Ofen einfriert; ferner bewirkt diese Verteilung des Metalles natürlich Verluste durch Reaktion mit dem Halogen an der Anode. Man kann diesem Übelstand durch Wahl einer dünnen Kathode entgegenreten, indem die hohe Stromdichte in der Gegend der Kathode eine solche Temperatursteigerung bewirkt, daß das abgeschiedene Metall zusammenschmilzt, dann kann die Kühlung so eingerichtet werden, daß nur der obere Teil des Ofens durch Wasser umspült ist und der untere Teil nur durch die

¹ D.R.P. 172 529; vgl. BORCHERS, Elektrometallurgie.

Wärmeleitung der Kupferwand gekühlt wird, so daß der Umgebung der Kathode weniger Wärme entzogen wird.

Für größere Mengen wurde ein Ofen konstruiert, bei dem Heizung und Elektrolyse unabhängig voneinander reguliert werden können, indem zwei ständig im Ofen verbleibende Glühstäbchen in horizontaler Lage angebracht sind, die von Wechselstrom durchflossen werden. Der Ofen ist in seiner ganzen Höhe mit dem Wassermantel umgeben. Die Elektroden sind so angeordnet, daß die Glühstäbchen die Umgebung der Kathode erhitzen. Bei Beginn des Versuches wird ein drittes Glühstäbchen zwischen Anode und Kathode geschaltet und bei Erreichung der gewünschten Temperatur, wie vorhin beschrieben, entfernt. Bei den ersten Versuchen wendeten MUTHMANN und seine Mitarbeiter Gemische der Chloride der seltenen Erden mit Chlorbaryum an; es zeigt sich nämlich, daß der Gehalt an Chlorbaryum einen wesentlichen Einfluß auf die Benetzung der Anode durch die Schmelze ausübt. Die reinen Chloride benetzen die Anode völlig, während bereits bei einem geringen Gehalt an Chlorbaryum die Anode nicht mehr benetzt wird, es tritt daher ein bedeutender Übergangswiderstand auf, der zu einer entsprechenden Wärmeentwicklung führt. Man kann also die Temperatur der Schmelze durch einen Zusatz von Chlorbaryum regulieren; eine Verunreinigung des abgeschiedenen Metalles durch Baryum war nie zu bemerken.

Für die einzelnen Metalle dieser Gruppe haben sich folgende Verfahren bewährt.

Cer.¹

Bei Anwendung des Wechselstromofens mit den zwei Glühstäbchen ist der Zusatz von Chlorbaryum überflüssig, man elektrolysiert reines, vollständig entwässertes Cerchlorid.

Bei einer Stromstärke von 120 Amp. wurden in 6 Stunden bis 750 g metallisches Cer erhalten, also 59⁰/₁₀ der Theorie.

Die Anode wird möglichst groß gewählt und taucht gewöhnlich 1 cm in die Schmelze ein; ist die Temperatur des Ofens infolge der Ausscheidung fein verteilten Metalles zu tief, so wird die Anode auf kurze Zeit gesenkt, wodurch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das verblasene Metall zum Teil mit dem Chlor reagiert, zum andern Teil aber zusammenschmilzt.

Ein anderes Verfahren,² bei welchem die Herstellung der Ausgangsmaterialien einfacher ist, besteht in der Anwendung eines Gemisches aus Cerfluorid und Ceroyd, ist also prinzipiell eine Übertragung des HEROULTSchen Aluminiumverfahrens auf das Cer.

Lanthan.³

Die Darstellung des Lanthans kann nach den beiden beim Cer beschriebenen Methoden vorgenommen werden; entweder aus dem wasserfreien Chlorid oder aus dem Gemisch von Oxyd und Fluorid. Die Ausbeute ist weniger gut als beim Cer.

Neodym.⁴

Der hohe Schmelzpunkt des Metalles zwingt zur Anwendung einer möglichst hohen Stromdichte, 100 Amp. bei 15—22 Volt in einem Tiegel von 40 ccm In-

¹ MUTHMANN und WEISS, *Ann.* **331**, p. 27 (1904). — ² MUTHMANN und SCHEIDEMANTEL, *Ann.* **355**, p. 116 (1907). — ³ MUTHMANN und KRAFT, *Ann.* **325**, p. 261 (1902). — ⁴ MUTHMANN und WEISS, *Ann.* **331**, p. 22 (1904).

halt, bei welcher allerdings die Köhlenelektroden bald verbrennen. Als Elektrolyt dient das Chlorid.

Praseodym.

Die Versuchsanordnung ist gleich wie beim Neodym, nur muß die Stromdichte etwas geringer gehalten werden (75 Amp.). Als Störung zeigt sich das Auftreten von Praseodymdioxyd, das unter heftigen Wirbelerscheinungen an die Oberfläche der Schmelze steigt und dort zu einer schwarzen Schlacke erstarrt. Offenbar ist es aus dem fast unvermeidlichen Gehalt des Chlorids an Oxychlorid entstanden.

Samarium.

Der hohe Schmelzpunkt des Samariums einerseits, die Verdampfung des Chlorids bei hoher Temperatur andererseits, bewirken, daß sowohl bei niederen Temperaturen, als auch bei einer im ganzen Elektrolyten hohen Stromdichte keine günstigen Resultate erhalten werden. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als nur die kathodische Stromdichte zu vermehren, was durch Anwendung einer dünnen Kohlekathode geschieht. Allerdings ist auch dieses Mittel nicht von so langer Wirkung, denn sowie sich die Kathode mit größeren Mengen Metall umgeben hat, sinkt die Temperatur infolge der Verminderung der Stromdichte, und die Abscheidung geschmolzenen Metalls kommt zum Stillstand.

In diesem Falle hat sich die Anwendung eines Zusatzes von Chlorbaryum in der Menge von $\frac{1}{3}$ des Gewichtes des Samariumchlorids als zweckmäßig erwiesen, da hierdurch die Erreichung der notwendigen Temperatur erleichtert ist.

4. Schwermetalle.

Mangan, Eisen, Chrom, Nickel.

Obzwar die Chloride und Fluoride der Oxydulstufe der genannten Metalle leiten, hat die Abscheidung der Metalle aus ihrem Schmelzflusse bisher noch keine genauere Bearbeitung erfahren. Die Vorschläge von VOLTMER¹ und KRUPP² zur Darstellung von reinem Chrom und Mangan auf diesem Wege sind technisch bedeutungslos geblieben. Ebenso wenig haben die Versuche,³ geschmolzenen Nickelstein so zu elektrolysieren, daß das Nickel von seinen Begleitern befreit wird, Erfolg gehabt.

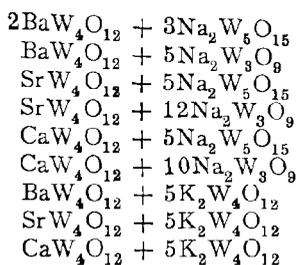
Wolfram.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenen Wolframaten bilden sich an der Kathode Verbindungen aus Wolframaten mit niederen Oxydationsstufen des Wolframs, die wegen ihres Metallglanzes als Wolframbronzen bezeichnet werden. Ausführliche Untersuchungen hierüber liegen von SCHEIBLER,⁴ KNORRE⁵ und ENGELS⁶ vor, wobei die Darstellung folgender Bronzen beschrieben wurde:



Ferner wurde eine Reihe von Doppelbronzen durch Elektrolyse von Gemischen von Alkali- und Erdalkaliwolframaten dargestellt:

¹ D.R.P. 74959. — ² D.R.P. 81225. — ³ GARNIER, C. r. 120. p. 284 (1895). — ⁴ Journ. f. prakt. Chem. 83. p. 322 (1861). — ⁵ Journ. f. prakt. Chem. 135. p. 49 (1883). — ⁶ Z. anorg. Chem. 37. p. 125 (1903).



Uran.

Nach MOISSAN¹ erhält man metallisches Uran durch Elektrolyse des geschmolzenen Urannatriumchlorids UCl_6Na_2 . Offenbar entsteht primär Natrium, und dieses reduziert das Chlorid, wie man ja auch aus dem genannten Doppelchlorid durch Erhitzen mit Natrium oder Magnesium das Uran erhalten kann. Da die Elektrolyse weit unter dem Schmelzpunkt des Urans verläuft, erhält man ein fein verteiltes Metall, das infolgedessen leicht oxydabel ist.

Kupfer.

Obgleich sowohl Kupferchlorür als Kupferchlorid im geschmolzenen Zustand leiten, ist die Kupferabscheidung in beiden Fällen mit vielfachen Störungen verbunden. Das Kupferchlorür zersetzt sich durch das Erhitzen in Kupfer und Kupferchlorid, man findet also mehr Kupfer, als dem FARADAYSchen Gesetz entspricht;² das in feinen Blättchen abgeschiedene Kupfer stellt bald eine leitende Verbindung zwischen Kathode und Anode her, und dieser Kurzschluß setzt der Elektrolyse ein vorzeitiges Ende. Beim Kupferchlorid liegt dieselbe Störung durch leitende Metallbrücken vor, solange man unterhalb des Schmelzpunktes des Kupfers bleibt, und diese Temperatur zu überschreiten, verbietet der relativ niedere Siedepunkt des Kupferchlorids. Auch bei den übrigen Kupfersalzen verhindert das Entstehen von Kupferfäden, die sich von der Kathode zur Anode ziehen, eine längerdauernde Elektrolyse.

Silber.³

Obzwar die geschmolzenen Silberhaloide gute Leiter der Elektrizität sind, und die Ausscheidung des Silbers, wie schon FARADAY fand, die berechnete Menge beträgt, ist es doch bisher unmöglich gewesen, reichlichere Mengen von Silber auf diesem Wege herzustellen, da das Silber sehr schnell in Form von Dendriten gegen die Anode wächst und Kurzschluß bewirkt; auch die Ausscheidung des Silbers aus dem Gemisch seines Nitrats mit Kalium- und Natriumnitrat führt zu ähnlichen Erscheinungen, so daß auch hier die Dauer der Elektrolyse beschränkt ist.

Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Silbers wird Porzellan von den Silberhaloiden angegriffen, und es scheidet sich Silber aus, so daß die Stromausbeute anscheinend über 100%⁰ beträgt, man gelangt also auch auf diesem Wege zu keiner glatt verlaufenden Schmelzflußelektrolyse.⁴

¹ C. r. **1**. p. 122, 1088 (1896). — ² QUINCKE, Ann. d. Physik **36**. p. 270 (1889). — ³ RICHARDS, Z. Physik. Chem. **42**. p. 621 (1903). — ⁴ WEBER, Z. anorg. Chem. **23**. p. 311 (1899).

Zink.

Von den Zinksalzen ist besonders genau das Chlorzink wegen der eigentümlichen Störungen bei der Elektrolyse untersucht worden. Es zeigt sich, daß bei diesem Salze nicht nur die sonst anzutreffenden Wirkungen eines Gehaltes an Wasser und basischen Salzen zu beobachten sind, sondern daß die Eigenschaften auch wesentlich von der Vergangenheit des Präparates abhängen, so daß die Vorbereitung zur Elektrolyse hier besonders sorgfältig vorgenommen werden muß.

Beim Zutritt von Flammgasen zum schmelzenden Chlorzink erhält man bei der Elektrolyse stark schäumende Schmelzen, der Elektrolyt wird basisch, und es tritt keine Zinkabscheidung ein. Auch bei Gegenwart von Salzzusätzen ist die Ausbeute nur gering.

Nach einer Reihe von Vorarbeiten wurde von GRÜNAUER¹ das Verhalten der verschiedenen Chlorzinksorten eingehender untersucht, so daß jetzt wenigstens alle Erscheinungen reproduzierbar sind, obwohl noch nicht für alle Beobachtungen, insbesondere die Alterserscheinungen, die Ursachen vollständig aufgeklärt sind. Die im Handel vorkommenden, gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten enthalten sämtlich Chlorammon; bei der Elektrolyse tritt zuerst eine Gasentwicklung an der Kathode ein, indem aus dem Wasser oder der Salzsäure Wasserstoff entsteht.

Nach diesem Vorstadium verläuft die Elektrolyse normal; man kann also, wie dies bereits SCHULTZE² nachgewiesen hatte, das Chlorzink durch Elektrolyse reinigen. Noch besser gelingt dies durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in das Salz bei langsamer Temperatursteigerung. Letzterer Umstand ist wichtig, denn bei zu schnellem Erhitzen erhält man ein Chlorzink, das sich bei der Elektrolyse verschmiert. Je älter ein wasserhaltiges Chlorzink ist, um so schlechter läßt es sich entwässern; es tritt also beim Stehen eine langsame Veränderung ein, vielleicht ein hydrolytischer Vorgang oder die Bildung größerer basischer Komplexe.

Verwendet man richtig vorbereitetes Chlorzink, so scheidet sich sogleich beim Beginn der Elektrolyse das Zink in silberhellen Tropfen ab. Die Ausbeute kann durch Einkapselung der Elektroden auf 96⁰/₁₀₀, durch Anwendung eines Zusatzes von Chlorkalium auch ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum auf 97⁰/₁₀₀ gebracht werden.

Die graublau Masse, die bei der Elektrolyse des wasserhaltigen Chlorzinks entsteht, ist nach SCHULTZE wahrscheinlich ein Gemisch von Zinkoxyd mit Hydroxyd und metallischem Zink.

Für das Bromzink wurde von CZEPINSKI³ ein dem Chlorzink analoges Verhalten nachgewiesen. Auch Zinkoxyd läßt sich bei sehr hoher Temperatur elektrolysieren,⁴ jedoch entzündet sich das abgeschiedene Zink sogleich.

Cadmium.

Für die elektrolytische Darstellung des Cadmiums aus dem Schmelzflusse kommt hauptsächlich das Cadmiumchlorid in Betracht. Der niedere Siedepunkt des Cadmiums, mit welchem offenbar die ausgeprägte Tendenz zur Nebelbildung zusammenhängt, bewirkt, daß man bei einer Elektrolyse ohne Trennung der

¹ Z. anorg. Chem. **39**. p. 389 (1904). — ² Z. anorg. Chem. **20**. p. 323 (1899). — ³ Z. anorg. Chem. **19**. p. 208 (1899). — ⁴ TICHANOWITSCH, Chem. Zentralblatt II. **6**. p. 613 (1861).

Elektrodenräume oder ohne Zusätze entweder gar kein Metall oder nur ganz geringe Mengen erhält. Erst durch Einkapselung gelingt die Abscheidung reichlicherer Mengen von Cadmium.¹ Durch Zusatz von Chlornatrium oder Chlorkalium erhält man auch ohne Diaphragma erhebliche Ausbeuten, so z. B. aus einem Gemisch von 1 Mol. Cadmiumchlorid mit 2 Mol. Kaliumchlorid eine Stromausbeute von 72%.

Zinn.

Während Zinntetrachlorid nicht leitet, ist Zinnchlorür ein guter Leiter, dessen Elektrolyse relativ glatt durchführbar ist, wie aus den Untersuchungen FARADAYS sowie aus der Arbeit von HELFENSTEIN² hervorgeht. An der Kathode entsteht reines geschmolzenes Zinn, an der Anode Zinntetrachlorid, das zum größten Teil sogleich verdampft, zum Teil aber sich in der Schmelze löst und so zu Stromverlusten Anlaß gibt. Die Ausbeuten betragen daher, je nach Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand bei der Elektrolyse im V-Rohr 67–94%, können aber durch Einkapselung der Elektroden auf 98,6% gesteigert werden.

Dasselbe Verhalten wie die Chlorverbindungen des Zinns zeigen die Jodverbindungen.

Blei.

Unter den Bleisalzen ist insbesondere das Bleichlorid auf sein Verhalten bei der Schmelzfußelektrolyse genau untersucht worden, und es sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Angaben in den Kapiteln über Stromausbeute, Metallnebel usw. verwiesen. Zur Darstellung kleinerer Mengen läßt sich die Elektrolyse des Bleichlorids am bequemsten im V-Rohr vornehmen;³ die Stromausbeuten sind recht gut. Ähnlich verhält sich Bleibromid. Hingegen treten beim Bleijodid Unregelmäßigkeiten auf, die offenbar durch die Bildung von Oxyjodiden verursacht werden.

Die Elektrolyse des geschmolzenen Bleioxyds, mit welcher sich bereits FARADAY⁴ beschäftigte, verläuft wegen der erforderlichen hohen Temperatur nicht glatt.

Wismut.

Wismutchlorür und Wismutchlorid leiten den Strom, allein man erhält bei der Elektrolyse keinen Metallregulus, sondern die Schmelze ist mit schwarzen Kristallen durchsetzt.⁵

Antimon.

Die Antimonverbindungen sind im geschmolzenen Zustande fast sämtlich so schlechte Leiter, daß keine Abscheidung von Antimon erzielt werden konnte. Auch über das leitende Antimontrisulfid liegen nur widersprechende Angaben vor.

5. Die Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.

Die Zersetzung, welche die meisten organischen Salze beim Schmelzen erleiden, ist ein wesentliches Hindernis für die Übertragung der bei anorganischen Salzen ausgebildeten Methoden auf organisches Gebiet.

Die Leitfähigkeit der geschmolzenen Cyanide, Ferrocyanide, Rhodanide, Acetate wurde bereits im Jahre 1833 von FARADAY qualitativ beobachtet; quan-

¹ LORENZ und WEBER, Z. anorg. Chem. **21**, p. 305 (1899). — ² Z. anorg. Chem. **23**, p. 255 (1900). — ³ Vgl. LORENZ, Elektrochemisches Praktikum p. 86 (1901). — ⁴ Pogg Ann. **33**, p. 306, 433, 481 (1834). — ⁵ HELFENSTEIN, Z. anorg. Chem. **23**, p. 255 (1900).

LORENZ, Elektrochemie geschmolzener Salze.

titative Messungen sind hier unmöglich, weil die genannten Salze beim Schmelzen sich mehr oder minder zersetzen.

Eine merkwürdige Erscheinung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumacetats wurde von LASSAR-COHN¹ beobachtet; während bei der Elektrolyse wässriger Acetatlösung sich bekanntlich an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Äthan und Kohlensäure entwickelt, erscheint beim geschmolzenen Salz an der Anode Kohlensäure und an der Kathode Methan. Dieses sonderbare Verhalten wurde durch BERL² aufgeklärt, indem er fand, daß die Methanbildung durch die Einwirkung des kathodisch abgeschiedenen Metalles auf die Schmelze erfolgt und in der gleichen Weise eintritt, wenn ohne Elektrolyse metallisches Kalium auf geschmolzenes Kaliumacetat einwirkt. Durch diesen Befund wurden auch die Ergebnisse erklärt, welche SCHALL und KLEIN³ bei der Elektrolyse des o-nitrobenzoesauren Kaliums erhalten hatten. Sie beobachteten die Bildung von Nitrobenzol, und BERL konnte nachweisen, daß auch hier nur eine Reaktion des kathodisch abgeschiedenen Metalles mit der Schmelze vorliegt.

Ein analoger Fall wurde von HABER und TOLLOCZKO⁴ beobachtet, die bei der Elektrolyse fester Gemische von Chlorbaryum und Baryumkarbonat eine kathodische Abscheidung von Kohlenstoff in der theoretischen Menge feststellten. Das ausgeschiedene Baryum hatte hier die Kohlensäure zu Kohlenstoff reduziert, wie ja auch nach BURKHARDT⁵ bei der Elektrolyse geschmolzener Soda kathodisch etwas Kohlenstoff auftritt.

¹ Ann. d. Chem. **251**, p. 357 (1889). — ² Ber. d. d. chem. Ges. **37**, p. 325 (1904). — ³ Z. f. Elektrochem. **5**, p. 526. — ⁴ Z. anorg. Chem. **41**, p. 412 (1904). — ⁵ Z. f. Chemie **13**, p. 213 (1870).

Namenregister.

- A**cker 1.
 Appelberg 36, 39, 56.
 Arndt 5, 20, 24 56, 72.
Beck 5.
 Becker 65.
 Beetz 8.
 Benrath 20.
 Berl 82.
 Berzelius 72.
 Borchers 32, 62, 63, 70, 71,
 72, 73, 76.
 Bottomicy 60.
 Bouty 11.
 Brandes 61.
 Brard 49.
 Braun 10.
 Brode 56, 65, 69.
 Brunner 5.
 Bucherer 75.
 Bunsen 30, 32, 67, 70, 72,
 74, 75.
 Burgess 66.
 Burkhardt 82.
Castner 32, 64, 65.
 Clarke 66, 69.
 Couchet 66.
 Cowles 66.
 Czepinski 45, 80.
Danneel 53.
 Davy 9, 45, 61, 64, 67, 72, 73.
 Doelter 21.
Ehrhardt 3.
 Engels 78.
 Eötvös 60.
Faraday 8, 10, 31, 34, 40, 45,
 55, 64, 67, 69, 70, 72, 73,
 79, 81.
 Faustl 60.
 Fawsitt 5.
 Fischer 63.
 Fleischmann 26.
 Foussereau 8, 11.
 Fox 1, 45.
 Frei 3, 36.
Garnier 78.
 Garrard 55.
 Geipert 75.
 Gessler 20.
 Gibbs 40.
 Glaser 56.
 Goodwin 5, 12, 73.
 Gordon 48, 59.
 Gore 49.
 Gorup-Besanez 71.
 Grabau 63.
 Graetz 8, 12.
 Graetzel 71.
Grünauer 28, 80.
 Guinchant 3.
 Guntz 62.
Haber 26, 32, 48, 60, 64, 74, 82.
 Hall 74.
 Hambuechen 66.
 Hampe 10.
 Hantzsch 59.
 Helbig 24.
 Helfenstein 23, 32, 33, 81.
 Helmholtz 40.
 Hemelingen, A. G. 71.
 Héroult 74, 77.
 Hevesy 65.
 Hillebrand 32, 75.
 Hittorf 8, 64, 66.
 Höpfner 63.
 Hofer 31, 62, 75, 76.
 Hoff van't 59.
 Hohler 71.
 Houston 71.
 Hüttner 1, 20.
 Hulin 64.
Jablochkoff 49.
 Jabs 3.
 Jacques 49.
 Jahn 41.
 Janeczek 65, 68.
 Johannsen 2, 62.
Kalmus 1, 5, 12.
 Katayama 44.
 Kauffler 21, 60.
 Kiliani 74.
 Klien 82.
 Knorre 78.
 Koenigsberger 7.
 Kohlrausch 12.
 Kopp 43.
 Kraft 77.
 Krupp 63, 78.
 Kugelgen 73.
Lash Müller 44.
 Lassar-Cohn 82.
 Lebeau 70.
 Le Blanc 56, 65, 68.
 Lehmann 60.
 Liebenow 50.
 Liebmann 23, 70.
 Linnemann 69.
 Lorenz 1, 3, 5, 12, 21, 22,
 24, 32, 36, 45, 49, 50, 54,
 59, 64, 69, 81.
 Luggin 22.
Mailey 5, 12.
 Marc 7.
 Matthiessen 61, 63, 67, 70,
 72, 73.
Moissan 73, 79.
 Moldenhauer 26.
 Muthmann 31, 62, 75, 76.
Naumann 43.
 Nernst 49, 56, 57.
 Niemirowsky 66.
 Norton 32, 75.
Oettel 71.
Plato 1, 3, 59, 72.
 Poincaré 8, 11, 20.
Quincke 21, 79.
Ramsay 60.
 Rathenau 65, 72, 74.
 Regelsberger 75.
 Reinders 57.
 Richards 27, 29, 32, 38, 48,
 59, 75.
 Rieder 49, 59.
 Ritter 45.
 Rodewald 23.
 Rogers 64.
 Ruckstuhl 1, 60.
 Ruff 1, 2, 62, 72.
Sacher 52.
 St. Claire-Deville 74.
 Schall 82.
 Scheibler 78.
 Scheidemandel 72.
 Scholl 65.
 Schultze 12, 80.
 Schweigger 45.
 Setterberg 67, 69.
 Shields 60.
 Stockem 73, 76.
 Strasser 50.
 Stull 29, 32, 38.
 Suchy 45, 49, 59.
 Suter 65, 72, 74.
Tammann 1, 20, 24.
 Tegetmeier 8.
 Tichanowitsch 80.
 Tolloczko 82.
 Troost 61, 63.
Voltmer 78
Walden 59, 60.
 Warburg 8, 60.
 Weber 1, 44, 45, 79, 81.
 Wehnelt 36.
 Weiss 31, 75, 76, 77.
 Werner 60.
 Willner 56.
 Wähler 23, 73.
Zsigmondy 23.

Sachregister.

- Abkühlungskurve 1.
 Aluminium 74.
 Antimon 81.
 Apparate zur Elektrolyse 28.
 Assoziation der geschmolzenen Salze 60.
Baryum 73.
 Baryumkarbonat, Elektrolyse 82.
 Beryllium 70.
 Berylliumalkalichloride, Elektrolyse 70.
 Berylliumalkalifluoride, Elektrolyse 70.
 Blei 81.
 Bleibromid, Elektrolyse 81.
 Bleichlorid, Elektrolyse 81.
 Bleijodid, Elektrolyse 81.
 Bleifluorid, Elektrolyse 81.
 Brennstoffelement 49.
Cadmium 80.
 Cadmiumchlorid, Elektrolyse 80.
 Caesium 69.
 Caesiumcyanid, Elektrolyse 69.
 Calcium 72.
 Calciumchlorid, Elektrolyse 72.
 Calciumjodid, Elektrolyse 73.
 Cer 77.
 Cerchlorid, Elektrolyse 77.
 Ceroxyd-Cerfluorid, Elektrolyse 76.
 Chrom 78.
Daniellketten 45.
 Dissoziation, elektrolytische 57.
 Dissoziationsgrad geschmolzener Salze 60.
Einzelpotentiale 38.
 Eisen 78.
 Elektromotorische Kräfte 39.
 Elektromotorische Kräfte, Theorie 39.
 Elektromotorische Kräfte bei konstantem Druck 41.
 Elektromotorische Kräfte bei konstantem Volumen 40.
 Elektromotorische Kräfte beim Schmelzpunkt 43.
 Elektromotorische Kräfte, Störungen 51.
 Elektromotorische Kräfte, Tabelle 47.
 Elektromotorische Kräfte, Versuchsordnung 46.
 Entladungskurve 52.
Faradaysches Gesetz 31.
Gefrierprinzip 63.
 Gibbs-Helmholtzsche Formel 40, 53.
Innere Reibung 4.
Ionentheorie 57.
Kalium 66.
 Kaliumacetat, Elektrolyse 82.
 Kaliumchlorid, Elektrolyse 66.
 Kaliumcyanid, Elektrolyse 69.
 Kaliumhydroxyd, Elektrolyse 67.
 Kaliumjodid, Elektrolyse 67.
 Kaliumnitrobenzoat, Elektrolyse 82.
 Knallgaskette 50.
 Kohlenstoff, sekundäre Abscheidung 82.
 Konzentrationsketten 48.
 Kryolith, Aluminiumgewinnung 74.
 Kryolith, Natriumgewinnung 66.
 Kryptolöfen 24.
 Kupfer 79.
 Kupferchlorid, Elektrolyse 79.
Lanthan 77.
 Leitvermögen 5.
 Leitvermögen beim Schmelzpunkt 20.
 Leitvermögen fester Verbindungen 7.
 Leitvermögen geschmolzener Salze 9.
 Leitvermögen, Methodik 10.
 Leitvermögen, Tabelle 13.
 Leitvermögen von Gemischen 20.
 Lithium 61.
 Lithiumbromid 62.
 Lithiumchlorid 61.
Magnesium 70.
 Magnesium-Alkalichloride, Elektrolyse 71.
 Mangan 78.
 Metallnebel 22.
 Molekularzustand der geschmolzenen Salze 59.
Natrium 62.
 Natriumchlorid, Elektrolyse 62.
 Natriumhydroxyd, Elektrolyse 64.
 Natriumkarbonat, Elektrolyse 82.
 Natriumnitrat, Elektrolyse 66.
Neodym 77.
 Nickel 78.
 Nickelöfen 25.
Oberflächenspannung 21.
 Öfen, elektrische 24.
Platinöfen 24.
 Polarisation 51.
 Praseodym 78.
Rubidium 70.
Salzgemische, Elektrolyse 56.
 Samarium 78.
 Schmelzpunkt 1.
 Schmelzpunkt, Tabelle 2.
 Schmelzpunktniedrigung 59.
 Schmelzwärme 3.
 Siedepunkte, Tabelle 2.
 Silber 79.
 Spezifisches Gewicht 3.
 Spezifisches Gewicht von Mischungen 4.
 Störungen der Elektrolyse 32.
 Störungen, anodische 33.
 Stromausbeute 32.
 Stromausbeute, anodische 39.
 Stromausbeute und Einhüllung der Elektroden 34.
 Stromausbeute und Elektrodenabstand 33.
 Stromausbeute und Stromdichte 35, 36.
 Stromausbeute und Temperatur 34.
 Stromausbeute und Zusätze 36.
 Strontium 73.
 Strontiumchlorid, Elektrolyse 73.
Übergangswiderstände 56.
 Uran 79.
Vorbereitung der Salze 26.
Wismut 81.
 Wolfram 78.
 Wolframbronzen 78.
Zersetzungsspannung 54.
 Zink 80.
 Zinkbromid, Elektrolyse 80.
 Zinkchlorid, Elektrolyse 80.
 Zinkoxyd, Elektrolyse 80.
 Zinn 81.
 Zinnchlorür, Elektrolyse 81.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Gegründet 1780

Handbuch der Physik

Zweite Auflage

unter Mitwirkung von

Jetzt vollständig.
Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Prof. Dr. F. AUERBACH-Jena, Dr. A. BEMPORAD-Cattolani, Prof. Dr. F. BRAUN-Straßburg, Prof. Dr. E. BRODHUN-Charlottenburg, Prof. Dr. M. CANTOR-Würzburg, Prof. Dr. S. CZAPSKI†-Jena, Prof. Dr. TH. DES COUDRES-Leipzig, Prof. Dr. P. DRUDE†-Berlin, Prof. Dr. P. DUDEN-Höchst a. Main, Dr. O. EPPENSTEIN-Jena, Prof. Dr. K. EXNER-Innsbruck, Prof. Dr. W. FEUSSNER-Marburg, Dr. H. GERDIEN-Göttingen, Prof. Dr. L. GRAETZ-München, Prof. Dr. G. JÄGER-Wien, Prof. Dr. H. KAYSER-Bonn, Prof. Dr. R. LUTHER-Dresden, Prof. Dr. F. F. MARTENS-Berlin, Prof. Dr. A. OBERBECK†-Tübingen, Prof. Dr. F. POCKELS-Heidelberg, Dr. K. PULFRICH-Jena, Dr. L. RELLSTAB-Hannover, Dr. M. v. ROHR Jena, Dr. O. SACKUR-Breslau, R. SCHÜTT-AUF-Jena, Prof. Dr. J. STARK-Aachen, Dr. H. v. STEINWEHR-Charlottenburg, Prof. Dr. R. STRAUBEL-Jena, Prof. Dr. K. WAITZ-Tübingen

herausgegeben

von

Dr. H. Winkelmann,

Professor an der Universität Jena.

6 Bände 1905—1909. M. 220.—, in 7 Halbmoleskinbände gebunden M. 234.—.

- Band I (Allgemeine Physik) in 2 Teilen.** XII, 1560 Seiten mit 466 Abbildungen. 1908. M. 50.—, geb. in 2 Bde. M. 54.—.
- „ **II (Akustik).** X, 714 Seiten mit 367 Abbildungen. 1909. M. 25.—, geb. M. 27.—.
- „ **III (Wärme).** XIII, 1180 Seiten mit 206 Abbildungen. 1906. M. 37.—, geb. M. 39.—.
- „ **IV (Elektrizität und Magnetismus I).** XIV, 1014 Seiten mit 282 Abbildungen. 1905. M. 32.—, geb. M. 34.—.
- „ **V (Elektrizität und Magnetismus II).** XIV, 911 Seiten mit 409 Abbildungen. 1907. M. 32.—, geb. M. 34.—.
- „ **VI (Optik).** XII, 1404 Seiten mit 388 Abbildungen. 1906. M. 44.—, geb. M. 46.—.

Dem Grundsatz, der für die erste Auflage maßgebend war, jedes zu behandelnde Kapitel, wenn irgend möglich, einem Gelehrten zu übertragen, der selbständige Untersuchungen in dem betreffenden Gebiete ausgeführt hatte, ist man in der neuen Auflage treu geblieben und hat durch weitere Vereinbarungen ihn noch vollständiger, wie früher, zur Geltung bringen können. Infolge der lebhaften Entwicklung auf manchen Gebieten der Physik wurde der Rahmen des ganzen Werkes erweitert, so daß das „Handbuch“ in sechs Bänden erscheinen sollte; das Anwachsen des Stoffes hat aber dazu geführt, den I. Band: Allgemeine Physik, in zwei Teile zu zerlegen.

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

Ebenso wie früher war der Zweck des durch die Vereinigung der Mitarbeiter zu schaffenden Werkes, ein Handbuch zu liefern, welches den gegenwärtigen Stand physikalischen Wissens möglichst vollständig umfaßt. Trotzdem das Werk in erster Linie für den Fachmann bestimmt ist, wird doch auch der Laie, sofern ihm eine allgemeine naturwissenschaftliche Bildung zur Seite steht, das Handbuch mit Vorteil benutzen können, um sich eine tiefere Einsicht in den verschiedenen Gebieten der Physik zu verschaffen.

Um einen Einblick in die Stoffverteilung zu gewähren, möge eine kurze Übersicht der Hauptabschnitte der erschienenen Bände Platz finden, welche zeigt, von welcher Seite die einzelnen Kapitel dargestellt werden.

Band I: Allgemeine Physik:		Seite
Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Grundbegriffe		1— 98
— Messung von Raum- und Zeitgrößen		92— 122
— Messung von Massen und Kräften		123— 140
— Dichte		141— 178
— Potentialtheorie		179— 210
— Mechanik		211— 232
— Statik		233— 298
— Kinematik und Dynamik		299— 357
— Fall und Wurf		358— 381
— Pendel		382— 420
— Kreiselbewegung		421— 450
— Allgemeine Gravitation		450— 496
— Elastizität im allgemeinen		497— 544
— Zug und Druck		545— 605
— Biegung und Drillung		606— 669
— Elastizität der Kristalle		670— 709
— Elastische Schwingungen		710— 766
— Elastischer Stoß		767— 795
— Elastische Nachwirkung		796— 831
— Kohäsion		832— 891
— Hydrostatik		892— 935
— Hydrodynamik		936— 979
— Ausfluß und Strahlbildung		980— 1010
— Gemeinschaftliche Bewegung fester und flüssiger Körper		1011— 1046
— Wirbelbewegung		1047— 1074
— Wellenbewegung der Flüssigkeiten		1075— 1118
Prof. Dr. F. Poekels (Heidelberg): Kapillarität		1119— 1234
I. Historisches über die Grundlagen der Theorie. II. Folgerungen aus der Existenz einer Oberflächenenergie. III. Bestimmung der Gestalt von Flüssigkeitsoberflächen in speziellen Fällen. IV. Methoden zur Bestimmung der Kapillarkonstanten. V. Resultate der Konstantenbestimmungen. VI. Aus der Oberflächenspannung resultierende Kräfte und Bewegungserscheinungen. VII. Begründung der Kapillarthorie durch die Annahme von Kohäsionskräften.		
Prof. Dr. L. Graetz (München): Von den Gasen		1235— 1280
Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Aeromechanik		1281— 1372
Prof. Dr. L. Graetz (München): Reibung		1373— 1414
I. Theorie der Reibung in Flüssigkeiten und Gasen. II. Die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten. III. Die Reibung der Gase. IV. Reibung fester Körper.		

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

	Seite
Prof. Dr. K. Waitz (Tübingen): Diffusion	1415—1506
I. Diffusion von Gasen und Dämpfen. II. Diffusion von Flüssigkeiten. III. Diffusion von Metallen und festen Körpern ineinander.	
Prof. Dr. A. Winkelmann (Jena): Absorption und Adsorption	1507—1542
I. Absorption der Gase durch Flüssigkeiten. II. Absorption (Adsorption) der Gase durch feste Körper.	

Band II: Akustik:

Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Schwingungen	5— 66
— Wellenbewegung	67— 110
— Akustik im allgemeinen	111— 177
— Der Ton und seine Qualitäten	178— 280
— Töne fester Körper	281— 412
— Töne von Gasen und Flüssigkeiten	413— 493
— Ausbreitung des Schalles	494— 588
— Zusammenklang der Töne	589— 655
— Gehör und Stimme	656— 705

Band III: Wärme.

Dr. J. Pernet und Prof. Dr. A. Winkelmann (Jena): Thermometrie	I— 40
I. Entwicklung der Thermometrie. II. Die Flüssigkeitsthermometer. III. Gasthermometer von A. WINKELMANN.	
Prof. Dr. A. Winkelmann (Jena): Ausdehnung der festen Körper	41— 80
I. Einleitung. II. Beobachtungen. III. Ausdehnung der Kristalle.	
Prof. Dr. A. Winkelmann (Jena): Ausdehnung der Flüssigkeiten	81— 109
— Ausdehnung der Gase	110— 137
I. Gesetz von GAY-LUSSAC. II. Abhängigkeit der Ausdehnung der Gase vom Drucke und von der Temperatur. III. Vergleichung der Versuchsresultate mit der Formel von VAN DER WAALS. IV. Vergleichung der Gasthermometer.	
— Vergleichung der Flüssigkeitsthermometer mit dem Wasserstoff- und dem Luftthermometer	138— 143
— Temperaturbestimmung mit Hilfe von Thermostromen und durch Messung von Widerstandsänderungen	144— 153
— Spezifische Wärme	154— 240
Allgemeines und Methoden. Spezifische Wärme des Wassers. Spezifische Wärme der festen Körper. Spezifische Wärme der Flüssigkeiten. Spezifische Wärme der Gase.	
Prof. Dr. L. Graetz (München): Wärmestrahlung	241— 435
I. Nachweis der Wärmestrahlung. — Meßinstrumente. II. Orientierung im ultraroten Spektrum. III. Regelmäßige und diffuse Reflexion von Wärmestrahlen. IV. Brechung und Dispersion. V. Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme. VI. Polarisation und Doppelbrechung. — Resonanz. VII. Drehung der Polarisationsebene. VIII. Diathermansie. Absorption. IX. Die Emission der Wärme. X. Aktinometrie (Pyrehliometrie.)	
— Wärmeleitung	435— 536
I. Allgemeines. II. Theorie der Wärmeleitung. III. Literatur über die mathematische Theorie der Wärmeleitung. IV. Bestimmung der Wärmeleitung von Metallen. V. Wärmeleitung schlecht leitender fester Körper. VI. Wärmeleitung der Kristalle. VII. Wärmeleitung von Flüssigkeiten. VIII. Wärmeleitung der Gase.	
— Das mechanische Wärmeäquivalent	537— 561
I. Definition und erste Messungen. II. Die Methode von JOULE, HIRN u. a. zur Messung von J. III. Demonstrations- und Unterrichtsapparate zur Bestimmung von J. IV. Präzisionsmessungen. V. Zusammenfassung der Resultate.	
— Mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik)	562— 613
I. Historisches. II. Entwicklung der allgemeinen Theorie.	

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

	Seite
Prof. Dr. L. Graetz (München): Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie	614 — 686
I. Ideale Gase. II. Beliebige feste, flüssige oder gasförmige homogene Körper. III. Verdampfung von einfachen Flüssigkeiten. IV. Schmelzprozeß und Sublimationsprozeß. V. Die allgemeinen chemischen Systeme und die Phasenregel. VI. Dissoziation von Körpern. VII. Lösung von Salzen und Mischung von Flüssigkeiten. VIII. Weitere Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.	
Prof. Dr. G. Jäger (Wien): Die kinetische Theorie der Gase	687 — 767
Prof. Dr. R. Abegg (Breslau) und Dr. O. Sackur (Breslau): Übergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand	768 — 829
Prof. Dr. L. Graetz (München): Kritischer Zustand der Flüssigkeiten und Dämpfe	830 — 868
I. Allgemeines über gesättigte Dämpfe. II. Kritischer Zustand. III. Einwände gegen die Auffassung der kritischen Erscheinungen durch ANDREWS und VAN DER WAALS . IV. Methoden zur Bestimmung der kritischen Konstanten. V. Beobachtungen der kritischen Konstanten. Resultate. VI. Gemischte Dämpfe. VII. Allgemeine Beziehungen der kritischen Konstanten. VIII. Die Konstanten der VAN DER WAALS schen Formel aus den kritischen Daten berechnet. IX. Tabellen.	
— Verflüssigung von Gasen	869 — 898
I. Allgemeines. Ältere Versuche. II. Versuche von CAILLETET und PICOT . III. Versuche zur Erzeugung größerer Mengen von flüssigen Gasen und Studium ihrer Eigenschaften. IV. Die Erzeugung flüssiger Luft in großen Quantitäten nach dem JOULE-KELVIN schen Prinzip und die Eigenschaften flüssiger Luft. V. Die Verflüssigung des Wasserstoffs und die Versuche, Helium zu verflüssigen.	
— Gesättigte Dämpfe	899 — 959
I. Normales Sieden. II. Die Spannung gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen. III. Spezifisches Volumen und Dichtigkeit gesättigter Dämpfe. IV. Theorie der übereinstimmenden Zustände von VAN DER WAALS . V. Andere Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperaturen bei verschiedenen Substanzen. VI. Formeln zur Darstellung des Druckes und der Dichtigkeit gesättigter Dämpfe als Funktion der Temperatur.	
— Beobachtungsmaterial über Spannung und spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe	962 — 1086
A. Anorganische Körper. B. Kohlenwasserstoffe. C. Alkohole. D. Äther, Aldehyde, Ketone. E. Ester. F. Fettsäuren. G. Halogenverbindungen der Fettreihe. H. Aromatische Körper. I. Aromatische Stickstoffverbindungen. K. Andere organische Substanzen.	
— Verdampfungswärme	1087 — 1108
— Ungesättigte Dämpfe	1109 — 1142
I. Allgemeines. Dampfdichte. II. Das Verhalten der Dämpfe in bezug auf die Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC . III. Zustandsgleichung der Dämpfe.	
— Verdampfung und Kondensation gemischter Flüssigkeiten	1143 — 1160
Band IV: Elektrizität und Magnetismus. I.	
Prof. Dr. L. Graetz (München): Elektrostatik	1 — 47
— Elektrisiermaschinen und ähnliche Apparate	48 — 57
— Elektroskope und Elektrometer. Elektrostatische Messungen	58 — 70
— Eigenschaften der Dielektrika	77 — 171
Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Galvanische Elemente	172 — 211
— Elektrische Ströme	212 — 253
— Strommessung	254 — 313
Prof. Dr. L. Graetz (München): Apparate und Methoden zur Bestimmung von Widerständen und Leitungsfähigkeiten	314 — 341
— Elektrische Leitfähigkeit von metallisch leitenden Körpern	342 — 384

Winkelmann; Handbuch der Physik. 2. Auflage.

	Seite
Prof. Dr. R. Luther (Dresden): Elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte	385— 453
Dr. J. Stark (Aachen): Elektrizität in Gasen	454— 653
Ionisierung und Elektrisierung. Ionisierung: I. Allgemeines über die Ionisierung und Mollisierung. II. Ionisierung durch Temperatur. III. Ionisierung durch Ionenstoß. IV. Ionisierung durch ultraviolettes Licht. V. Ionisierung durch Röntgenstrahlen. VI. Ionisierung durch Becquerelstrahlen. VII. Ionisierung durch chemische Vorgänge. Elektrisierung. I. Allgemeines über Elektrisierung. II. Elektrisierung durch Temperatur. III. Elektrisierung durch Licht. IV. Elektrisierung durch mechanische Kraft. — Charakteristik der elektrischen Strömung. I. Unselbständige Strömung. II. Glimmstrom. III. Spitzenstrom. IV. Lichtbogen. V. Selbstentladung. — Wanderung der Ionen und Ionenkonstanten. I. Das OHMSche Gesetz in Gasen. II. Leitfähigkeit. III. Ionengeschwindigkeit. IV. Ionenzahl. V. Ionenladung. VI. Abscheidung der Ionen. — Ionenstrahlen. I. Erzeugung und Eigenschaften der Kathodenstrahlen. II. Kathodenstrahlen im magnetischen Felde. III. Kathodenstrahlen im elektrischen Felde. IV. Verhältnis von Ladung zur Masse, Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. V. Zerstreung der Kathodenstrahlen. VI. Kanalstrahlen. — Kräfte auf die Ionen. I. Elektrische Kraft. II. Kontaktkraft. III. Elektromotorische Kraft durch Ionendiffusion. IV. Magnetische Kraft. — Thermische, optische und chemische Wirkungen. I. Thermische Wirkungen. II. Optische Wirkungen. III. Chemische Wirkungen.	
— Radioaktivität	654— 686
I. Radioaktive Energieabgabe. II. Radioaktive Umwandlung. III. Spezielle Chemie der radioaktiven Elemente.	
Dr. H. Gerdien (Göttingen): Die atmosphärische Elektrizität	687— 729
Das elektrische Feld (Potentialgefälle) in der Atmosphäre. Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre. Elektrische Strömungen der Atmosphäre.	
Prof. Dr. F. Braun (Straßburg): Thermoelektrizität	730— 758
I. Allgemeine Übersicht. II. Speziellere Behandlung. III. Einige numerische Angaben.	
Prof. Dr. M. Cantor (Würzburg): Wärmewirkung des Stromes infolge des Widerstandes	759— 765
Prof. Dr. F. Pockels (Heidelberg): Pyro- und Piezoelektrizität	766— 793
Prof. Dr. M. Cantor (Würzburg): Theorie der galvan. Elemente	794— 847
I. Einleitung. II. Thermodynamische Theorie. III. Kinetische Theorie.	
Prof. Dr. P. Duden (Höchst a. Main): Berührungselektrizität	848— 867
Kapillarelektische Methoden und Tropfelektroden.	
Prof. Dr. R. Luther (Dresden): Elektrolyse und Ionenwanderung	868— 915
Das FARADAYSche Gesetz. HITTORFSche Überführungszahlen.	
— Spezielle Elektrolyse	916— 939
Allgemeines. Elektrolyse des Wassers. Wichtige allgemeine und Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse.	
Prof. Dr. L. Graetz (München): Elektrische Endosmose und Strömungsströme	940— 967
A. Elektrische Endosmose. B. Fortführung suspendierter Teilchen durch den Strom. C. Strömungsströme. D. Theorie. E. Weitere Tatsachen und Folgerungen aus der Theorie.	
Prof. Dr. M. Cantor (Würzburg): Galvanische Polarisation	968— 999
I. Allgemeine Übersicht. II. Messungsmethoden. III. Resultate der Messungen. IV. Theorie der Polarisation. V. Diffusionserscheinungen bei der Polarisation. VI. Die Zersetzungspunkte. VII. Polarisation durch Wechselströme. VIII. Einfluß der Polarisation auf Reibung und Spannung.	
— Akkumulatoren	1000— 1007

Band V: Elektrizität und Magnetismus II.

Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Magnetismus im allgemeinen	4— 67
— Magnetische Messungen	68— 118
— Magnetische Induktion	119— 226
— Magnetismus der verschiedenen Körper	227— 300

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

	Seite
Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Beziehungen des Magnetismus zur Mechanik	301— 338
— Beziehungen des Magnetismus zur Wärme	339— 373
— Beziehungen des Magnetismus zum Licht	374— 410
— Elektromagnetismus	411— 470
— Erdmagnetismus	471— 518
Prof. Dr. K. Waitz (Tübingen): Elektrodynamik	519— 535
— Induktion	536— 705
Prof. Dr. A. Oberbeck † (Tübingen): Absolutes Maß bei magnetischen und elektrischen Größen	706— 724
Prof. Dr. Th. Des Coudres (Leipzig): Technische Anwendungen der Induktion	725— 788
Dr. L. Rellstab (Hannover): Telephonie	789— 811
Prof. Dr. L. Graetz (München): Theorien der elektr. Erscheinungen	812— 957

Band VI: Optik.

Prof. Dr. S. Czapski † (Jena): Geometrische Optik	1— 26
— Die geometrische Theorie der optischen Abbildung	27— 64
— Die Realisierung der optischen Abbildung durch dünne Büschel nahe der Achse zentrierter Kugelflächen (Fundamenteigenschaften der Linsen, Spiegel und daraus zusammengesetzter Systeme)	64— 86
— Die Realisierung der optischen Abbildung durch schiefe Elementarbüschel (Die astigmatische Brechung)	87— 103
— Die künstliche Erweiterung der Abbildungsgrenzen (Theorie der sphärischen Aberrationen)	104— 163
— Die chromatischen Abweichungen dioptrischer Systeme. Die Theorie der Achromasie	164— 183
— Prismen und Prismensysteme	184— 210
— Die Begrenzung der Strahlen und die von ihr abhängigen Eigenschaften der optischen Instrumente	211
— Die Blende als Mittel zur Auswahl der bei einer optischen Abbildung wirksamen Strahlen (Die Blendenwirkung bei der Abbildung je einer Ebene in eine andere	212— 247
Dr. O. Eppenstein (Jena): Die Blende als Mittel zur flächenhaften Darstellung eines Raumes	248— 260
Prof. Dr. S. Czapski (Jena): Das Auge	261— 269
Dr. M. v. Rohr (Jena): Das Sehen	270— 294
— Das photographische Objektiv	295— 319
— Die Brillen	320— 327
Prof. Dr. S. Czapski (Jena): Die Lupe (Das einfache Mikroskop)	328— 334
— Das zusammengesetzte Mikroskop	335— 373
Dr. O. Eppenstein (Jena): Vergrößernde Projektionssysteme	373— 374
— Die Beleuchtungssysteme	375— 385
Prof. Dr. S. Czapski (Jena): Das Fernrohr	386— 432
— Die Methoden zur empirischen Bestimmung der Konstanten optischer Instrumente	433— 471
Prof. Dr. F. Auerbach (Jena): Geschwindigkeit des Lichtes	472— 484
Prof. Dr. B. Straubel (Jena): Dioptrik in Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex	485— 502
Dr. A. Bemporad (Catania): Die astronomische und terrestrische Strahlenbrechung	503— 537
Die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre	538— 557

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

	Seite
Prof. Dr. B. Straubel (Jena): Anomalien der terrestrischen Strahlenbrechung	558— 566
Prof. Dr. K. Exner (Innsbruck): Scintillation	567— 583
Dr. K. Pulfrich (Jena): Die Hilfsmittel und die dioptrischen Methoden zur Messung der Brechungsindizes fester, flüssiger und gasförmiger Körper	583— 616
Prof. Dr. F. F. Martens (Rostock): Die Brechungsindizes	617— 653
Prof. Dr. H. Kayser (Bonn): Spektralanalyse	654— 746
Prof. Dr. E. Brodhun (Charlottenburg): Photometrie	747— 783
Dr. A. Winkelmann (Jena): Lumineszenz	784— 813
— Chemische Wirkungen des Lichtes	813— 822
R. Schüttauf (Jena): Photographie	823— 876
Prof. Dr. W. Feussner (Marburg): Interferenz des Lichtes	878—1031
Prof. Dr. F. Pockels (Heidelberg): Beugung des Lichtes	1032—1119
Prof. Dr. P. Drude † (Berlin): Die Natur des Lichtes	1120—1130
— Theorie des Lichtes für durchsichtige ruhende Medien	1140—1178
— Doppelbrechung	1179—1235
— Übergang des Lichtes über die Grenze zweier Medien	1236—1277
— Die Gesetze der Lichtbewegung für absorbierende Medien	1278—1315
— Theorie der Dispersion	1316—1333
— Rotationspolarisation	1334—1363
— Theorie des Lichtes für bewegte Körper	1364—1387

Aus den Besprechungen.

Naturwissenschaftliche Rundschau: Eine besondere Empfehlung dieses für jeden in der Physik oder auf benachbarten Gebieten Tätigen schlechthin unentbehrlichen Werkes ist angesichts der Namen der Mitarbeiter wohl nicht nötig. Die ungemein große Fülle der Tatsachen, die hier geordnet in knapper Übersicht, mit reichem Literaturverzeichnis zusammengestellt, sich vorfindet, wird das Werk mit seinen verlässlichen Angaben zu einem steten Helfer bei den Spezialarbeiten machen. Überaus lobend ist die schöne Ausstattung zu erwähnen. *P. R.*

Zeitschrift für Elektrochemie: Das bekannte Handbuch erscheint soeben in veränderten, dem Physiker nicht fremdem Verlage in zweiter Auflage. . . . Im Vergleich zu der ersten Auflage ist die vorliegende neue sehr erheblich ergänzt und auf den heutigen Stand der Wissenschaft gebracht worden. Der Ausstattung des Werkes ist der Verlagswechsel in erfreulichster Weise zugute gekommen. *R. A.*

Zeitschrift für Realschulwesen: Das Buch wird für jeden Physiker ein unentbehrliches Nachschlagewerk bleiben und als solches auch dem Lehrer an der Mittelschule wichtige Dienste leisten können.

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die Durchsicht der verschiedenen Kapitel ergibt überall sorgfältige und gewissenhafte Arbeit. Die Voraussetzungen, die bezüglich des Lesers gemacht werden, entsprechen etwa denen an einen Studierenden der Physik; somit wird auch der Physikochemiker sich instande sehen, das Werk mit Erfolg zu benutzen. . . . es soll nochmals hervorgehoben werden, daß dem Leser in dem vorliegenden Handbuche solides Wissen in konziser Form vermittelt werden wird. *W. O.*

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie: Ein Vergleich mit der ersten Auflage zeigt im ganzen die gleiche Anordnung und Behandlung des Stoffes, aber zugleich in allen Kapiteln Vermehrung und Erweiterung des Inhalts auf Grund der Forschungen der letzten 10 Jahre. . . . Der Schwerpunkt des Werkes liegt auch in der neuen Auflage ganz in der Darstellung des Tatsächlichen, vor allem der Untersuchungs- und Meßmethoden und der mit ihnen erhaltenen Resultate. *W. K.*

Zeitschrift für das Realschulwesen: Bei dem großen Umfange, den gegenwärtig alle Zweige der Physik erlangt haben, wird es dem einzelnen immer schwieriger, das Gesamtgebiet zu beherrschen. Mehr und mehr ergibt sich die Notwendigkeit, die Bearbeitung der einzelnen Teile nach einem einheitlichen Plane Spezialforschern zu übertragen. Dies ist auch im vorliegenden Werke der Fall. Wie die Inhaltsübersicht lehrt, sind es hervorragende Physiker, die zur Mitarbeit gewonnen wurden. Und was den Plan anbelangt, so gibt jedes Kapitel zunächst einen Überblick der hierher gehörigen Probleme, dann eine übersichtliche Darstellung der Lösungsmethoden unter Hervorhebung der grundlegenden Gedanken, ferner

Winkelmann: Handbuch der Physik. 2. Auflage.

die Resultate, zusammengefaßt und bezüglich ihrer Genauigkeit verglichen, und schließlich einen ausführlichen Nachweis über die neuere und neueste Literatur, bei vielen Autoren auch die Angabe des besonderen Forschungsgebietes in Schlagworten. „Winkelmanns „Handbuch“ ist ein vortrefflicher Behelf zur raschen Orientierung über den gegenwärtigen Stand der physikalischen Forschung. Die Darstellung ist kurz und bündig, die Anordnung übersichtlich, der Ausdruck klar und präzise und der Druck korrekt. *E. S.*

Zeitschrift für den physik. u. chem. Unterricht: Das Winkelmannsche Handbuch der Physik ist das einzige seiner Art und darum als Nachschlagewerk kaum entbehrlich. *K. T. F.*

Elektrotechnische Zeitschrift: Was die Darstellungsweise anbetrifft, so möchte ich nur bemerken, daß dieselbe, entsprechend dem Rahmen des Werkes, natürlich streng wissenschaftlich, jedoch immer klar und verständlich ist. Unterstützt wird die Auffassung durch zahlreiche Abbildungen, graphische und schematische Darstellungen, sowie sorgfältig zusammengestellte Tabellen. Besonders möchte ich noch hinweisen auf die jedem Kapitel beigelegten Literaturnachweise, welche die meisten deutschen und ausländischen Veröffentlichungen und Arbeiten des betreffenden Gebietes enthalten. *A. B.*

Physikalische Zeitschrift: Über die Brauchbarkeit des Winkelmannschen Handbuchs sind weiter keine Worte zu verlieren; es ist schon längst für jeden wissenschaftlich arbeitenden Physiker ein unumgänglich notwendiges Orientierungsmittel. Die neue Auflage besitzt die Vorzüge der ersten in erhöhtem Maße. *C. S.*

The Electrician: This work, of which the above-mentioned volumes form the first part to be published, is compiled by a number of distinguished German scientists, and aims at compassing the facts and figures of the whole realm of physical science into an orderly and comprehensive whole. The arrangement of the subject matter is on a historic basis, and this renders the work particularly instructive, and in parts even fascinating. Investigations and hypotheses which are incomplete or obsolete are briefly sketched, but full justice is done to the labours of investigators of undisputed authority. The reading is facilitated by numerous crossreferences and a profusion of illustrations. A feature of special value is the very extensive and up-to-date lists on standard works, treatises, articles, communications, &c., relating to the subjects dealt with. To scientific men this truly monumental work will commend itself for the purpose of reference, while students will find it a mine of trustworthy information. *G. T.*

L'Éclairage Électrique: Nul doute donc que la nouvelle édition du Handbuch der Physik de Winkelmann ait, auprès des lecteurs français, un succès au moins égal à celui obtenu par la première édition qui se trouve presque dans tous les laboratoires scientifiques. *E. N.*

Bestellzettel.

Bei der Buchhandlung von
.....

bestelle ich

Handbuch der Physik, herausgeg. von Prof. Dr. A. WINKELMANN. 2. Aufl.
vollständig 6 Bände broch. M. 220.— geb. in 7 Hmolesquinabde. M. 234.—

Band I: Allgemeine Physik, broch. M. 50.— geb. M. 54.—

Band II: Akustik, broch. M. 25.— geb. M. 27.—

Band III: Wärme, broch. M. 37.— geb. M. 39.—

Band IV: Elektrizität und Magnetismus I., broch. M. 32.— geb. M. 34.—

Band V: Elektrizität und Magnetismus II., broch. M. 32.— geb. M. 34.—

Band VI: Optik, broch. M. 44.— geb. M. 46.—

(Nichtgewünschtes gefl. durchzustreichen.)

(Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.)

Name und Wohnung:
(Geft. recht deutlich.)

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Handbuch der Physik. 2. Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena. In 6 Bänden. Lex. 8°. M. 220.—, geb. M. 234.—

Band I: Allgemeine Physik in 2 Teilen. [XII, 1560 Seiten mit 466 Abbildungen.] 1908.
M. 50.—; geb. M. 54.—

Band II: Akustik. [X, 714 Seiten mit 367 Abbildungen.] 1909. M. 25.—; geb. M. 27.—

Band III: Wärme. [XII, 1180 Seiten mit 206 Abbildungen.] 1906. M. 37.—; geb. M. 39.—

Band IV: Elektrizität und Magnetismus I. [XIV, 1014 Seiten mit 282 Abbildungen.] 1905.
M. 32.—; geb. M. 34.—

Band V: Elektrizität und Magnetismus II. [XIV, 971 Seiten mit 409 Abbildungen.] 1908.
M. 32.—; geb. M. 34.—

Band VI: Optik. [XII, 1404 Seiten mit 388 Abbildungen.] 1906. M. 44.—; geb. M. 46.—

Natur und Offenbarung: Nicht nur in den Reihen der Fachphysiker, sondern auch aller Naturwissenschaftler, welche sich mit den der Physik verwandten Gebieten befassen, wird die Neubearbeitung des Handbuchs der Physik von Winkelmann als eine erfreuliche Tatsache begrüßt werden. Denn seit dem Abschluß, noch mehr aber seit Beginn der Auflage des vierbändigen Werkes wurden nicht nur in einzelnen Disziplinen umwälzende Entdeckungen gemacht, sondern es sind damals vollkommen neue Gebiete unserer Wissenschaft erschlossen worden. Das letztere gilt in besonders hohem Grade von der Elektrizität und es ist deshalb sehr dankenswert, daß gerade der die Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus enthaltende Band zuerst erschien.

Journal für praktische Chemie, begründet von Erdmann, fortgeführt von Kolbe, herausgegeben von E. v. Meyer. Jährlich 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 78, 79. im Jahre 1909). M. 24.—

Durch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die neue Folge Bd. 1 bis 50 (1870 bis 1894) in einigen wenigen Exemplaren wieder komplett abgegeben werden.

LAAR, J. J. van, Lehrbuch der mathematischen Chemie. Mit einer Einleitung von Professor H. W. Bakhuis-Roozeboom. 8°. [IX, 224 S. mit 28 Figuren.] 1901. M. 7.—; geb. M. 8.—

Hiermit empfehle ich das Buch allen denjenigen, die etwas tiefer in die thermodynamische Behandlung der Gleichgewichtsprobleme eindringen wollen. Mögen darin nach qualitativer Seite bis zu einem gewissen Punkt auch ohne mathematische Behandlung noch vielerlei Resultate zu gewinnen sein — das Bedürfnis nach tieferem Eindringen nach der quantitativen Seite hin, zumal bei größeren Konzentrationen, macht sich bereits mehrfach bemerkbar, und in dieser Richtung ist nur auf dem in diesem Buche betretenen Wege Aussicht auf bedeutende Erfolge.

LADENBURG's Handwörterbuch der Chemie. Unter Mitwirkung von hervorragenden Fachgelehrten herausgegeben. 13 Bände und Generalregister. Mit Holzschnitten und Tafeln. Lex.-8. 1883 bis 1896. M. 220.—; geb. M. 250.—; herabgesetzt auf M. 90.—; in Halbfranz geb. M. 118.—

LEHMANN, O., Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 21. September 1906, ergänzt durch den Vortrag in der Sitzung der physikalischen Abteilung am 17. September 1906. 2. vermehrte Auflage. [70 Seiten mit 36 Illustrationen.] 1908.

Kart. M. 1.50.

In den Lehrbüchern der Physik, Chemie und Kristallographie sind bisher höchstens flüchtige Andeutungen gegeben, die Existenz flüssiger Kristalle sei behauptet worden, während Abbildungen und nähere Beschreibung der Erscheinungen vollkommen fehlen. Hierdurch findet die Überraschung, welche den Ausübungen in der Presse zufolge die Vorträge in weiteren Kreisen hervorgerufen haben, ihre Erklärung, und die Herausgabe dieser Schrift dürfte einem vielfach empfundenen Bedürfnis entgegenkommen. Die beigegebenen 30 Abbildungen werden die vorgezeigten Lichtbilder und Projektionen der Erscheinungen in natura einigermaßen ersetzen.

LOEB, JACQUES, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen. [VI, 324 S. mit 61 Abbildungen.] 1906. M. 10.—; geb. M. 11.—

Der berühmte amerikanische Physiologe legt in diesen Vorlesungen seine eigenen Untersuchungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen und der Ansichten dar, zu denen sie ihn geführt haben. Eine möglichst vollständige Darstellung des Gebietes der experimentellen Biologie ist erstrebt worden, und die Resultate der neuesten Untersuchungen wurden, soweit es möglich war, eingefügt.

Chemiker-Zeltung: Das Buch bedarf keines empfehlenden Begleitwortes. Sein Inhalt trägt den Stempel geistiger Produktivität; er ist das Ergebnis mühevoller Forschungen, die einen verheißungsvollen Eingang in bis vor kurzem noch als verschlossen geltendes Gebiet geschaffen haben.

MACH, E., Erkenntnis und Irrtum. Skizzen zur Psychologie der Forschung. 2. durchgesehene Auflage. [XII, 474 Seiten mit 35 Abbildungen.] 1906. M. 10.—; geb. M. 11.—

Die Zeit: Was das Buch dem gebildeten Leser wertvoll und unentbehrlich macht, ist vor allem die Tatsache, daß es der typische Repräsentant des modernen naturwissenschaftlichen Denkens ist, das sich nicht innerhalb der Grenzen einer Spezialforschung einnistet, sondern einen Teil jener Domäne übernimmt, die früher ausschließlich von den Philosophen bearbeitet wurde, wie Erkenntnispsychologie, Ethik, Ästhetik, Soziologie. — Machs Werke sind weder in Schnörkeln gedacht, noch in Hieroglyphen geschrieben. Es gibt überall nur große Gesichtspunkte und gerade Wege. Nirgends begegnen wir dem kleinlichen Mönchsgezinke der Zukunft, der Schadenfreude am Entdecken neben-sächlicher Fehler, der übermäßigen Tendenz des Besserswissens oder niedriger Rachsucht wegen ungünstiger Kritik. Selbst wo gegenteilige Meinungen bekämpft werden, geschieht dies mit Ruhe und Noblesse der Gesinnung.

MACH, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 3. Aufl. [XII, 403 Seiten mit 50 Abbildungen.] 1903. M. 6.—; geb. M. 6.80.

Naturwissenschaftliche Wochenschrift: Die geistreichen Vorträge des trefflichen Gelehrten gehören zu dem Gedenkstücken, was die Literatur in diesem Genre besitzt. Sie stehen auf derselben Stufe, wie etwa Helmholtz' Vorträge.

POINCARÉ, H., Die Maxwell'sche Theorie und die Hertz'schen Schwingungen. Die Telegraphie ohne Draht. Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé. [199 Seiten.] 1909. Kart. M. 3.20.

Ap deutschen Werken über die drahtlose Telegraphie herrscht durchaus kein Mangel, trotzdem wird die Übersetzung des Poincaréschen Buches sehr wohl bestehen können, denn die Darstellung Poincarés ist durchaus eigenartig, und der Verfasser hat es verstanden, in knapper und dabei niemals trockener Darstellung, ohne Zuhilfenahme der Mathematik, an einer Reihe einfacher Gleichnisse, die einschlägigen Verhältnisse zu erklären. Die Darstellung ist populär im besten Sinne dieses nur allzu oft mißbräuchlich angewandten Wortes.

PLATTNER's Probierkunst mit dem Lötrohre. Eine vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohr-Untersuchungen. 7. Auflage bearbeitet von Bergrat Professor Dr. Fr. Kolbeck. [XVI, 585 Seiten mit 72 Abbildungen.] 1907. M. 11.—; geb. M. 12.—.

Chem. Ind. Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu tun hat, ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemäßer Befolgung der gegebenen Anleitung ein erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

POGGENDORFF's Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse u. Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen usw. aller Völker und Zeiten. 4 Bände (bis 1904 reichend), M. 157.—; geb. M. 171.—.

Über den Nutzen des Werkes ist kaum etwas hinzuzufügen nötig. Nicht nur wer in einer der exakten Wissenschaften selbst arbeitet, sondern auch wer sich historisch orientieren will, wird es als ein unentbehrliches Hilfsmittel schätzen.

RAMSAY, SIR WILLIAM, Einleitung in das Studium der physikalischen Chemie. Deutsch von Max Iklé. [83 Seiten] 1908. Kart. M. 1.60.

Der berühmte Gelehrte, der an der Spitze der englischen Chemiker steht, hat einer Serie von Lehrbüchern die vorstehende Einleitung vorangestellt, die auch in deutschen Chemikerkreisen Beachtung verdient.

SCHLOEMILCH's Handbuch der Mathematik. 2. Aufl. Herausgegeben von Prof. Dr. R. Henke und Dr. R. Heger. 3 Bände. Mit vielen Abbildungen im Text und auf Tafeln. 1904. M. 60.—; geb. M. 67.50.

I. Band. Elementarmathematik. [XII, 611 S. mit 321 Fig.] 1904. II. Band. Höhere Mathematik. I. Teil. VIII, 765 S. mit 281 Fig. und 12 Tafeln.] 1904. III. Band. Höhere Mathematik. II. Teil. [VIII, 622 S. mit 94 Fig. und 20 Tafeln.] 1904.

Zeitschr. f. physikal. Chemie: Man findet die Darstellung überall ungemein schlicht bei aller sachlichen Strenge, und so wird der Jünger, der sich diesen seit der halbvergessenen Schulzeit vom Geruch außerordentlicher Schwierigkeiten erfüllten Hallen, der Not gehorchend, nicht dem eignen Trieb, zu nähern wagt, sich freundlich berührt fühlen von der Unmittelbarkeit, mit der er geführt wird.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß das bewährte Werk sich auch den neu heranwachsenden Geschlechtern als ein zuverlässiger und verhältnismäßig bequemer Führer bewahren und lieb machen wird.

SODDY, M. A. FREDERICK, Die Radioaktivität vom Standpunkte der Desaggregationstheorie elementar dargestellt. Übersetzt von Prof. G. Siebert. [VI, 216 S., mit 38 Abbild.] 1904. M. 5.60; geb. M. 6.40.

Der Verfasser hat hier eine zusammenhängende Darstellung der bemerkenswerten Reihe von Untersuchungen gegeben, welche Becquerel's bekannte Entdeckung zur Folge hatte. Das Buch ist dazu bestimmt, Studierenden und solchen, die sich im allgemeinen für den Gegenstand interessieren, die Hauptargumente und die wichtigsten experimentellen Daten vorzuführen durch welche man die Resultate erzielt hat, es dient auch als Einleitung für das Studium ausführlicherer Werke, sowie der Originalabhandlungen von Curie, Rutherford etc.

TAMMANN, GUSTAV, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. 8^o. [X, 348 S. mit 88 Abb.] 1903. M. 8.—; geb. M. 9.—.

Zeitschrift für Elektrochemie: Veröffentlichte und unveröffentlichte Früchte siebenjähriger experimenteller Arbeiten vereint das vorliegende Werk mit neuen originalen Gedanken zu einem stattlichen Gesamtbild. Es handelt namentlich von dem Studium eines Parameters beim Übergang der beiden Aggregatzustände, dessen Effekt im gewöhnlichen Leben wenig beachtet wird, nämlich des Druckes, der in bedeutsamem Maße nur unter Aufwand großer Experimentierkunst variierbar ist. Derartige Untersuchungen haben den Verf. zu einer neuen Anschauung über die Form der Gleichgewichtskurven geführt, welche den Übergang von kristallisierten (anisotropen) in isotrope (flüssige oder amorpheste) Körper darstellen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie, unter Mitwirkung von H. Kayser, herausgegeben von K. Schaum. Jährlich 12 Hefte. M. 20.—.

Die Zeitschrift ist nicht nur eine Sammelstätte für alle Arbeiten auf wissenschaftlich-photographischem Gebiete, sei es, daß diese die Aufklärung photographischer Vorgänge im weitesten Sinne bezwecken, sei es, daß sie die Anwendungen der Photographie im Wissenshaft und Technik behandeln, sondern wendet ihr Interesse allem zu, was mit der Physik und Chemie der Strahlung mit Einschluß der Elektronenlehre zusammenhängt, und zieht ganz besonders die Spektroskopie in den Bereich ihrer Betrachtungen. Der 7. Jahrgang erscheint 1909.

ZSIGMONDY, R., Über Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide. Vortrag in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 20. September 1906. In ausführlicher Darstellung: [46 Seiten mit 2 Tafeln in Dreifarbendruck.] 1907. Kart. M. 2.—.

In der vorliegenden Publikation werden einige Fundamentalfragen der Kolloidforschung ausführlicher behandelt, als es in einem Vortrage von 40 Minuten Dauer möglich war. Manchem Leser dürfte als neu die Wiedergabe der in der Versammlung demonstrierten Abbildungen kolloidaler Goldlösungen, ihrer Lichtkegel und ultramikroskopischer Bilder in Dreifarbendruck willkommen sein.