

Über Potentialdifferenzen in Flammgasen und einigen festen Elektrolyten

von

Rudolf v. Hasslinger,

stud. phil.

Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Prag-Smichov.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1901.)

Die elektrische Leitfähigkeit der Gase war in neuerer Zeit Gegenstand mehrerer Untersuchungen, welche die Ansicht bestätigten, dass eine Ionisierung der Gase die Ursache ihrer Leitfähigkeit bilde. Es schien daher die Frage nach dem Vorhandensein von Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen in solchen leitenden Gasen nicht unberechtigt, da nach unseren jetzigen Anschauungen die Existenz freier Ionen solche Potentialdifferenzen bedingt. Was nun derartige Potentialdifferenzen in durch Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht und Uranstrahlen leitend gemachter Luft anlangt, so erhielten J. C. Beattie und Smoluchowski de Smolan (Phil. Mag., (5), 46, 418, 439) und ebenso Arrhenius (Wied. Ann., 33, S. 638), ganz wie man es, freie Ionen in dieser leitenden Luft vorausgesetzt, erwarten konnte, Ergebnisse, die sehr nahe an die des Volta'schen Fundamentalversuches erinnern. Es wäre daher zu erwarten gewesen, dass auch in den, eine elektrische Leitfähigkeit zeigenden, heißen Salzdämpfen ähnliche Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen sich ergeben würden. Die folgenden Versuche zeigen jedoch, dass zwar in diesen Fällen Potentialdifferenzen auftreten, die aber von den in wässrigen Lösungen und leitender Luft beobachteten,

wesentlich abweichen. Die Versuchsanordnung bei dieser Untersuchung war sehr ähnlich der von A. Smithells H. M. Dawson und H. A. Wilson (Zeitschr. phys. chem., 32, 303—320; Phil. Trans. Roy. Soc., 192, 89—128) zur Untersuchung der Leitfähigkeit heißer Salzdämpfe verwendeten. Mittels eines Zerstäubers wurde in die Flamme eines Teclu-Brenners die feinst verstäubte Lösung eines Salzes eingeführt, während in die Flamme wenig über der Spitze des inneren Kegels zwei parallele Blättchen aus verschiedenen Metallen eintauchten. Nun aber zeigen an verschiedenen Stellen der Flamme eingetauchte, aus demselben Metalle bestehende Blättchen nennenswerte Potentialdifferenzen gegeneinander, und nur (vergl. Henrici, Pogg. Ann., 79, S. 476; Buff, Annalen d. Chem. u. Pharm., 80, S. 1 [1851], 90, S. 1 [1854]) gleich große, an symmetrischen Flammenstellen angebrachte Elektroden zeigen, wie ich mich auch selbst überzeugte, gegeneinander keine Unterschiede des Potentials. Obzwar nun die Elektroden bei den im folgenden beschriebenen Versuchen immer gleich weit von der Flammenmitte abstanden, so brachte ich dennoch die zwei Metallblättchen derart in der Flamme an, dass, ohne irgend etwas an den Verbindungen zu ändern, ihr Platz in der Flamme leicht vertauscht werden konnte. Zu diesem Controlversuche wurde ich durch den freundlichen Rath des Herrn Prof. Dr. F. Exner veranlasst, welchem ich die Resultate meiner Arbeit mitgetheilt hatte. Auf diese Art war also jeder, durch eine eventuelle unsymmetrische Lage der Elektroden bedingte Fehler ausgeschlossen.

Diese in die Flamme eingetauchten Blättchen konnten nun mit Hilfe eines Paraffincommutators abwechselnd mit einem Thomson'schen Quadrantenelektrometer und der Erde so verbunden werden, dass, wenn das eine Blättchen zur Erde abgeleitet war, das andere mit dem Elektrometer in Verbindung stand und umgekehrt. Außerdem war dafür gesorgt, dass das Elektrometer jederzeit direct mit der Erde verbunden werden konnte. Durch diese Anordnung war bezweckt, das Elektrometer gegen andere in seiner Umgebung auftretende elektrostatische Wirkungen zu schützen und zugleich den Einfluss von, eventuell den Flammengasen als solchen anhaftenden, Ladungen zu eliminieren. Der Druck der den Zerstäuber

betreibenden Luft war bedeutend höher, als zum Betriebe des Zerstäubers gerade nothwendig war, und außerdem durch ein Quecksilbermanometer controliert. Ebenso wurde der Druck des dem Brenner zuströmenden Gases durch einen Regulator auf constanter Höhe erhalten, was ebenfalls durch ein Manometer controliert wurde. Die nun folgende Tabelle, in welcher die wichtigsten Resultate der mit dieser Versuchsanordnung ausgeführten Experimente enthalten sind, weist natürlich nur Mittelwerte auf. Die zwischen den einzelnen Messungen auftretenden Differenzen betragen jedoch meist nur einige Hundertel Volt; die angeführten Mittelwerte geben aber jedenfalls in vollkommen verlässlicher Weise das Vorzeichen, sowie das annähernde Verhältniß der in den verschiedenen gasförmigen Elektrolyten zwischen den betreffenden Metallen auftretenden Potentialdifferenzen an, was für den Zweck der vorliegenden Untersuchung vollständig ausreicht. Als Beispiel dafür, wie etwa die Einzelmessungen differieren, seien drei Beobachtungsreihen angeführt.

Tabelle I.

Dampf	Ausschlag in Scalentheilen	Dampf	Ausschlag in Scalentheilen	Dampf	Ausschlag in Scalentheilen
SrCl ₂ (2 n.)	92	LiCl 2 n.	24	CaCl ₂ 2 n.	35
BaCl ₂ (1 n.)	42	Li salyc. 2 n.	12	CaCl ₂ 4 n.	53
SrCl ₂ (2 n.)	94	LiCl 2 n.	22	CaCl ₂ 2 n.	44
BaCl ₂ (1 n.)	42	Li salyc. 2 n.	18		

Es sei noch ausdrücklich bemerkt, dass unter einer normalen Lösung (1 n.) hier, auch bei den ein zweiwertiges Metall enthaltenden Lösungen, eine solche verstanden ist, welche ein Grammoecül im Liter enthält.

Tabelle II.

Salz . . .	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	NH ₄ Cl	NH ₄ Cl	NH ₄ Cl	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ Br	NH ₄ J	NH ₄ J	NaCl
Concent. d. versücht. Lösung	2 norm.	2 norm.	2 norm.	4 norm.	2 norm.	2 norm.	2 norm.	4 norm.	2 norm.	2 norm.	2 norm.	2 norm.	4 norm.
Potential von . . . in Volt. gegen . .	Fe +0.37 Pt	Fe +0.11 Ni	Ni +0.27 Pt	Fe +0.43 Pt	Fe +0.29 Pt	Ni +0.22 Pt	Fe +0.05 Ni	Fe +0.33 Pt	Fe +0.54 Pt	Ni +0.19 Pt	Fe +0.74 Pt	Ni +0.28 Pt	Fe -0.16 Pt
Salz . . .	KCl	KBr	KBr	KI	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	Li-salicylat	Anilin- chlorid
Concen- tration der versücht. Lösung	4 norm.	4 norm.	4 norm.	4 norm.	2 norm.	2 norm.	2 norm.	4 norm.	2 norm.	1 norm.	2 norm.	2 norm.	2 norm.
Potential von . . . in Volt. gegen . .	Fe -0.32 Pt	Fe -0.37 Pt	Ni -0.03 Pt	Fe -0.26 Pt	Fe +0.41 Pt	Ni +0.24 Pt	Fe +0.16 Ni	Fe +0.51 Pt	Fe +0.59 Pt	Fe +0.30 Pt	Fe +0.43 Pt	Fe +0.10 Pt	Fe +0.28 Pt

Aus den in Tabelle II enthaltenen Zahlen geht hervor, dass sowohl die basischen, wie die sauren Bestandtheile eines Salzes einen Einfluss auf die Potentialdifferenz üben. Insbesondere tritt dies deutlich hervor bei den beiden letzten der angeführten Salze, dem Lithiumsalicylat und dem Anilinchlorid, deren eines eine brennbare Säure, das andere eine brennbare Base enthält, so dass also bei der Wirkung in der Flamme nur der eine der beiden Bestandtheile zur Geltung kommt. Die Summe der beiden erwähnten Potentiale stimmt ziemlich gut mit den direct gefundenen des gleich concentrirten Lithiumchlorids überein. Weiter scheint daraus hervorzugehen, dass der größere Antheil an den gemessenen Potentialdifferenzen im allgemeinen den sauren Bestandtheilen zukommt, woraus sich auch die größeren, für die ein zweiwertiges Metall enthaltenden Salze gefundenen Potentialdifferenzen ohne weiteres erklären lassen. Das Nickel steht, wie aus der Tabelle ersichtlich, zwischen Eisen und Platin. Auch sei noch erwähnt, dass das Kupfer, soweit es trotz seines niedrigen Schmelzpunktes untersucht werden konnte, ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie Nickel und Eisen zeigt.

Am überraschendsten ist aber jedenfalls der Umstand, dass bei verhältnismäßig so vielen Salzen das Eisen, beziehungsweise das Nickel, gegen das Platin ein positives Potential annimmt. Es schien nicht ausgeschlossen, dass dieses Verhalten die Folge einer Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Temperatur sei.

Daher lag es nahe, die Potentialdifferenz des Fe gegen Pt bei variabler Temperatur zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die früher in Dampfform untersuchten Elektrolyten im geschmolzenen Zustande verwendet. Es wurde also zunächst die Spannung von Eisen gegen Platin in geschmolzenem Lithiumchlorid, dann in geschmolzenem Kaliumchlorid als Elektrolyten gemessen, und zwar sowohl bei steigender, wie auch bei fallender Temperatur. Die Temperatur selbst wurde durch ein Platin-Palladium-Thermo-Element bestimmt. Die so erhaltenen Resultate sind in den folgenden zwei kleinen Tabellen zusammengestellt.

Tabelle III.

Fe gegen Pt in geschmolzenem LiCl.

Volt	Temp. ca.
0	0
-0·68	350° C.
-1·07	800
-0·88	1000
-0·77	1100

Tabelle IV.

Fe gegen Pt in geschmolzenem KCl.

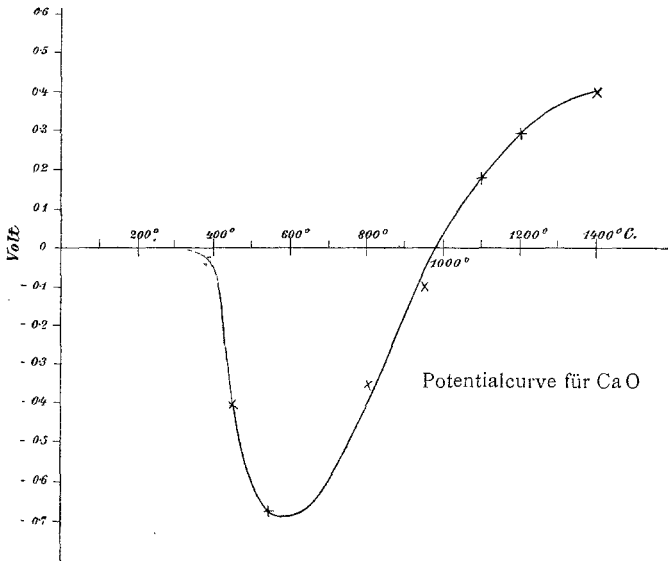
Volt	Temp. ca.
0	0
-0·54	850° C.
-0·75	950
-0·81	1200
-0·85	1500

Was zunächst das Lithiumchlorid betrifft, so dürfte sich das anfängliche Ansteigen der Spannung durch das Eintreten und Fortschreiten der Ionisation erklären lassen; doch erreicht, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Spannung bald ein Maximum und beginnt alsdann zurückzugehen.

Es ist nun wohl denkbar, dass die Potentialdifferenz bei weiterem Ansteigen der Temperatur, wo dann natürlich das Lithiumchlorid nicht mehr als Flüssigkeit, sondern als Dampf vorhanden wäre, noch weiter abnimmt, dieselbe den Nullpunkt erreichen und auch eventuell das Zeichen wechseln, also positiv werden könnte. Beim Kaliumchlorid dagegen steigt die Potentialdifferenz innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls mit der Temperatur an. Wenn hier also überhaupt ein solcher Durchgang durch den Nullpunkt stattfindet, müsste derselbe viel höher liegen, und man kann sich recht wohl vorstellen, dass bei einer Temperatur, wo die in Lithiumchloriddampf zwischen Eisen und Platin bestehende Potentialdifferenz bereits das Zeichen gewechselt hat, die Spannung in Kaliumchloriddampf noch das ursprüngliche, negative Zeichen beibehält. Da sich nun in den vorliegenden Fällen, durch das Verdampfen der Salze bei höheren Temperaturen, der Ermittlung der Potentialcurve für diese Temperaturen gewisse Schwierigkeiten entgegenstellen, so wurde, um die Möglichkeit eines Durchganges der Potentialcurve durch den Nullpunkt zu beweisen, ein Elektrolyt gesucht, welcher, ohne Änderung des

Aggregatzustandes, große Temperaturveränderungen zu ertragen imstande ist. Für diesen Zweck erwiesen sich nun die Oxyde der Erdalkalimetalle als sehr brauchbar. Ähnliches Verhalten ist bei thermo-elektrischen Potentialdifferenzen, die sich allerdings in der Größenordnung von den hier in Betracht kommenden wesentlich unterscheiden, längst bekannt. Auch bei Concentrationselementen hat E. Cohen (Zeitschr. phys. Chem., Cohen, 14, 53; J. van t'Hoff, E. Cohen und G. Bredig, 16, 453) eine Umkehr der Potentialdifferenz bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen. Die von Cohen verwendeten Combinationen waren Concentrationselemente, deren Lösungen Salze enthielten, die einen sogenannten Umwandlungspunkt besitzen und deren Löslichkeitscurve daher in einer geknickten Linie besteht; Cohen verwandte eben diese Umkehr zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur dieser Salze. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die oben genannten Oxyde der Erdalkalimetalle bei höheren Temperaturen zu Leitern zweiter Classe werden, eine Eigenschaft, die ja in der Nernst'schen Glühlampe eine praktische Verwendung gefunden hat. Es war deshalb zu erwarten, es werde sich zwischen verschiedenen Metallen, die durch ein Erdalkalimetalloxyd als Elektrolyt verbunden sind, bei höheren Temperaturen eine Potentialdifferenz zeigen. Es wurde daher in ein Platinrohr ein Eisendraht nebst einem Thermo-Element eingeführt und das Rohr mit dichtem Calciumoxyd gefüllt. Dieses erhält man leicht, wenn man reines Calciumhydroxyd mit ein paar Tropfen Calciumnitratlösung zu einem sehr steifen Brei anrührt, das Platinrohr damit füllt und, nachdem man es sorgfältig getrocknet hat, heftig ausglüht. Hierbei verwandelt sich auch das Calciumnitrat in Calciumoxyd und bindet so den übrigen Kalk zu einer halbwegs festen Masse. Später erwies sich auch die Methode, zwischen zwei, aus den betreffenden Metallen bestehenden Elektroden, eine aus dem Erdalkalimetalloxyd gepresste, cylinderförmige Pille einzuklemmen, als sehr praktisch für die hier verfolgten Zwecke. Aus der auf diese Weise für Calciumoxyd erhaltenen Potentialcurve ist ersichtlich, dass in diesem Falle thatsächlich nicht nur Potentialdifferenzen auftreten, sondern auch ein Durchgang der Potentialdifferenz durch den Nullpunkt stattfindet.

Für Magnesiumoxyd, dessen Potentialcurve der des Calciumoxyds ziemlich ähnlich ist, liegt der Durchgang durch den



Nullpunkt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als beim Calciumoxyd.

Nachdem so die Möglichkeit eines Durchganges der Potentialdifferenz durch den Nullpunkt bei steigender Temperatur für einige Erdalkalimetalloxyde nachgewiesen war, gieng ich daran, den Zusammenhang zwischen Potential und Temperatur auch für den Lithiumchloriddampf direct experimentell zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde zunächst zwischen die beiden in der Flamme befindlichen Elektroden ein Thermo-Element eingesenkt und so Spannung und Temperatur in verschiedenen Flammenhöhen gemessen.

Da sich aber keine geeigneten Stellen der Flamme, die noch tiefere als die unten angeführten Temperaturen aufweisen, finden ließen, so wurde in ein einseitig geschlossenes Platinrohr etwas Lithiumchlorid gegeben und das Rohr von unten mittels eines Bunsenbrenners angeheizt, während in dasselbe von oben ein Eisendraht und ein Thermo-Element derart ein-

gesenkt waren, dass diese weder das Rohr, noch das unten befindliche Lithiumchlorid berührten, sondern nur von dem das Rohr erfüllenden Lithiumchloriddampf umgeben waren. Ein Asbestschirm schützte das Eisen vor der Einwirkung der vom Bunsenbrenner herrührenden Flammengase. Das Platinrohr war zur Erde abgeleitet, das Eisen an das Elektrometer angeschlossen.

In der folgenden Tabelle sind die so gewonnenen Mittelwerte aus mehreren Versuchen zusammengestellt, aus denen hervorgeht, dass auch in Lithiumchloriddampf bei steigender Temperatur ein Zeichenwechsel der Potentialdifferenz stattfindet.

Tabelle V.

Fe gegen Pt in LiCl-Dampf.

Volt	Temp. ca.	
+0·37	1500° C.	} In der Flamme
+0·30	1400	
+0·14	1000	
+0·16	800° C.	} In dem Pt-Rohr
-0·24	500	

Es ist also durch die beschriebenen Versuche die Existenz von in heißen Salzdämpfen und einigen festen Elektrolyten zwischen verschiedenen Metallen auftretenden Potentialdifferenzen bewiesen, was nach unseren jetzigen Anschauungen für das Vorhandensein von freien Ionen in den genannten Körpern spricht. Ferner ergab sich eine Abhängigkeit dieser Potentialdifferenz von der Temperatur derart, dass wenigstens die in einigen dieser Elektrolyten beobachtete abnormale Polarität auf einen beim Ansteigen der Temperatur

erfolgenden Durchgang der Potentialdifferenz durch den Nullpunkt zurückgeführt werden konnte.

Über die Ursachen dieses mit steigender Temperatur erfolgenden Zeichenwechsels der Potentialdifferenz lässt sich freilich ohne Kenntnis der hierbei auftretenden chemischen Vorgänge nichts aussagen, doch sind Untersuchungen in dieser Richtung bereits aufgenommen.
