

# Zur Theorie des Skinner-Case'schen elektrolytischen Thermoelementes $\text{Sn}(\text{CrCl}_3)\text{Pt}$ und über andere Elemente vom analogen Typus

von

**R. Kremann und F. Noss.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

## Einleitung.

Vor einiger Zeit hatte Skinner<sup>1</sup> ein im Jahre 1886 von Case aufgefundenes, galvanisches Element von besonderen Eigenschaften näher beschrieben. Die positive Elektrode besteht aus Zinn oder Zinnamalgalam, die negative aus Platin. Als Elektrolyt diente grüne Chromchloridlösung. In diesem Elemente soll bei höherer Temperatur Zinn gelöst, bei niedriger Temperatur dasselbe Metall wieder abgeschieden werden.

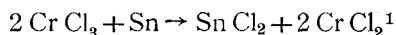
Während nach Case dieses Element bei 93° eine elektromotorische Kraft<sup>2</sup> von 0·25 Volt, bei 15° eine solche von praktisch = 0 besitzen soll, ist die EMK nach Skinner bei gewöhnlicher Temperatur 0·4 bis 0·5 Volt. Außerdem ersetzt Skinner das von Case verwendete metallische Zinn durch Zinnamalgalam.

---

<sup>1</sup> Proc. of the Soc. of London, 13, 477 (1895) und Jahrbuch der Elektrochemie, 2, 56 (1896).

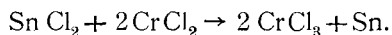
<sup>2</sup> Für »elektromotorische Kraft« soll im folgenden das bekannte Zeichen EMK gewählt werden.

Nach Skinner polarisierte sich ein solches Element in der Kälte so stark, daß ein merklicher Strom ihm nicht zu entnehmen ist. In der Wärme hingegen ist die Polarisation klein, und es findet eine dauernde Stromleistung statt, während die Reaktion



sich vollzieht.

Kühlt man das erschöpfte Element ab, so geht nun die Reaktion in umgekehrtem Sinne unter Wärmeentwicklung vor sich, indem sie folgendermaßen verläuft:



Nach den Angaben von Skinner wurde im Falle des Abkühlens die EMK von zirka 0·44 Volt beobachtet. Haber<sup>2</sup> weist mit Recht darauf hin, daß die von Skinner beobachtete Wirkungsweise nicht vollends verständlich erscheint, da nicht einzusehen ist, wie eine gleich große und gleich gerichtete elektromotorische Kraft mit zwei Zuständen verknüpft sein kann, welche einem im Sinne der angeführten Reaktionsgleichungen entgegengesetzten Reaktionsverlauf entsprechen.

Andrerseits erheischt dieses Element ein gewisses Interesse, indem es gestatten würde, Wärme unmittelbar in elektrische Energie zu verwandeln. Wir haben daher versucht, einmal die Theorie dieses Elementes zu untersuchen, zum zweiten andere, ähnlich wirkende Elemente aufzufinden, die man nach ihrer Wirkungsweise als elektrolytische Thermoelemente bezeichnen kann.

---

<sup>1</sup> Bezüglich der Formel  $\text{Cr Cl}_3$  (und nicht  $\text{Cr}_2 \text{Cl}_3$ ) lehnen wir uns an *Olie Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 51, 49 (1906) an.

<sup>2</sup> *Techn. Elektrochemie*, p. 177, Oldenburg's Verlag, München und Leipzig (1898).

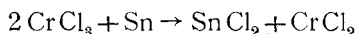
## I. Teil.

Das Element  $\text{Sn}(\text{CrCl}_2)_2$  Pt oder Kohle.

## 1. Chemische Untersuchung des Gleichgewichtes:

$2 \text{CrCl}_3 + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2 \text{CrCl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

Nachdem die Wirkungsweise des oben beschriebenen Elementes jedenfalls darauf beruht, daß die freie Energie der Reduktionsreaktion



äußerst stark mit der Temperatur zunimmt, d. h. bei niedriger Temperatur relativ wenig Sn praktisch als  $\text{SnCl}_2$ , mit steigender Temperatur jedoch immer mehr Sn praktisch als  $\text{SnCl}_2$  in Lösung geht, haben wir zunächst versucht, die Gleichgewichtsverhältnisse obiger Reaktion bei verschiedenen Temperaturen festzulegen.

Zu diesem Zwecke wurden verschieden konzentrierte Lösungen von grünem Chromchlorid mit metallischem Zinn in Form feiner Drehspläne in geschlossenen Gefäßen bei verschiedenen Temperaturen geschüttelt, bis Sättigung eingetreten war.

Nun wurden rasch bei der bestimmten Temperatur entnommene, gewogene Mengen der abgesetzten Reaktionsflüssigkeit analysiert: Der Zinngehalt (praktisch als  $\text{SnCl}_2$  in der Lösung vorhanden) wurde durch Fällung als Sulfid in saurer Lösung und nachherige Wägung als  $\text{SnO}_2$  ermittelt, im Filtrat das Gesamtchrom durch Fällung als Hydroxyd bestimmt.

Aus dem Zinngehalt wurde der Gehalt des Reaktionsgemisches an  $\text{SnCl}_2$  sowie die diesem äquivalente Menge von  $2 \text{CrCl}_2$  berechnet. Aus der Differenz des Gesamtchromchlorids und der als  $\text{CrCl}_2$  vorhandenen Menge konnte das im Gleichgewichtszustande noch restlich vorhandene  $\text{CrCl}_3$  ermittelt werden. Aus der so ermittelten Gesamtmenge der vorhandenen, gelösten Bestandteile und der abgewogenen Flüssigkeitsmenge konnte als Differenz die Menge Wasser berechnet werden. Auf diese Weise also lagen alle Daten zur Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der jeweiligen Reaktionsflüssigkeit vor.

Nachstehende Tabellen geben die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle 1.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	
eingewogen	1·4009	2·8101	2·5851	1·3598	3·1098	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·2212	0·3264	0·2122	0·1163	0·1455	
Cr	0·1549	0·2233	0·1452	0·0777	0·0995	
Sn O <sub>2</sub>	0·1289	0·1241	0·0600	0·0316	0·0350	
Sn	0·1016	0·1001	0·0472	0·0249	0·0275	
Gesamtmenge CrCl <sub>3</sub>	0·4718	0·6801	0·4422	0·2367	0·3031	
Die CrCl <sub>2</sub> äquivalente Menge CrCl <sub>3</sub>	0·2704	0·2664	0·1256	0·0662	0·0732	
Im Gleichgewicht vorhandene Menge in Gramm	SnCl <sub>2</sub>	0·1621	0·1597	0·0753	0·0397	0·0439
	CrCl <sub>2</sub>	0·2098	0·2068	0·0975	0·0514	0·0568
	CrCl <sub>3</sub>	0·2014	0·4371	0·3166	0·1705	0·2299
	H <sub>2</sub> O	0·8276	2·0062	2·0454	1·0982	2·7792
In 100 Mol Wasser enthaltene Mol*	[SnCl <sub>2</sub> ]	1·86	0·757	0·346	0·343	0·150
	[CrCl <sub>2</sub> ]	3·72	1·514	0·692	0·686	0·300
	[CrCl <sub>3</sub> ]	2·75	2·45	1·76	1·77	0·941
$K = \frac{[\text{CrCl}_3]^2}{[\text{SnCl}_2] \cdot [\text{CrCl}_2]^2}$	0·29	3·49	18·5		65·5	
$\frac{[\text{SnCl}_2]}{[\text{CrCl}_2] + [\text{CrCl}_3]}^{**}$	0·286	0·190	0·142	0·142	0·121	

\* Die eckigen Klammern bei den Formeln sollen bedeuten, daß es sich um Mole in 100 Mol H<sub>2</sub>O handelt.

\*\* Der Nennerausdruck  $[\text{CrCl}_2] + [\text{CrCl}_3]$  ist natürlich identisch mit der ursprünglich vorhandenen Menge CrCl<sub>3</sub> ausgedrückt in Molen in 100 Mol H<sub>2</sub>O.

Tabelle 2.

Versuchstemperatur 62°			
Versuchsnummer	1	2	
Eingewogen	3·8262	1·8272	
Cr <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	0·4108	0·1971	
Cr	0·2811	0·1350	
SnO <sub>2</sub>	0·0871	0·0408	
Sn	0·0686	0·0322	
Gesamtmenge CrCl <sub>3</sub>	0·8562	0·4112	
Menge CrCl <sub>3</sub> äquivalent CrCl <sub>2</sub>	0·1826	0·0857	
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen in Grammen	SnCl <sub>2</sub>	0·1095	0·0514
	CrCl <sub>2</sub>	0·1417	0·0665
	CrCl <sub>3</sub>	0·6786	0·3255
	H <sub>2</sub> O	2·9014	1·3838
In 100 Mol Wasser enthalten	ursprüng- liches [CrCl <sub>3</sub> ]	3·36	3·39
	[SnCl <sub>2</sub> ]	0·361	0·363
$\frac{[\text{SnCl}_2]}{[\text{CrCl}_2]+[\text{CrCl}_3]}$		0·106	0·107

Tabelle 3.

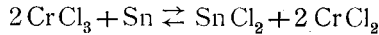
Versuchstemperatur 42·5°							
Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	
Eingewogen	2·7970	2·4723	4·0583	2·8166	3·0446	2·189	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·4755	0·4195	0·452	0·314	0·1678	0·1197	
Cr	0·3253	0·2805	0·3093	0·2163	0·1174	0·0819	
SnO <sub>2</sub>	—	0·0801	0·0521	—	0·0138	0·0097	
Sn	—	0·0631	0·0410	—	0·011	0·0076	
Gesamtmenge Cr Cl <sub>3</sub>	0·9908	0·8543	0·9420	0·6588	0·3576	0·2494	
Menge Cr Cl <sub>3</sub> äquivalent Cr Cl <sub>2</sub>	0·1703	0·168	0·1091	0·0657	0·0292	0·0202	
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen	Sn Cl <sub>2</sub>	Glas- bruch	0·1007	0·0654	Glas- bruch	0·0175	0·0121
	Cr Cl <sub>2</sub>		0·1303	0·0847		0·0227	0·0157
	Cr Cl <sub>3</sub>	0·8205	0·6863	0·8329	0·5931	0·3284	0·2292
	H <sub>2</sub> O	1·7421	1·555	3·0753	2·1331	2·6760	1·9326
In 100 Mol Wasser enthalten	ursprüng- lich [Cr Cl <sub>2</sub> ]	6·47	6·22	3·48	3·52	1·52	1·47
	[Sn Cl <sub>2</sub> ]	—	0·616	0·20	—	0·062	0·060
$\frac{[\text{Sn Cl}_2]}{[\text{Cr Cl}_2]+[\text{Cr Cl}_3]}$	—	0·090	0·058	—	0·041	0·041	

Tabelle 4.

Versuchstemperatur 21·2°							
Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	
Eingewogen	2·8095	1·4700	3·6276	2·0368	2·9460	2·2115	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·4163	0·2178	0·3911	0·2198	0·1802	0·1356	
Cr	0·2850	0·1490	0·2615	0·1498	0·1233	0·0928	
SnO <sub>2</sub>	0·0563	0·0240	0·0315	0·0181	0·0099	0·0075	
Sn	0·0444	0·0189	0·0246	0·0141	0·0078	0·0059	
Gesamtmenge CrCl <sub>3</sub>	0·868	0·4538	0·7965	0·4563	0·3755	0·2827	
Menge CrCl <sub>3</sub> äquivalent CrCl <sub>2</sub>	0·1181	0·0633	0·0654	0·0291	0·0208	0·0157	
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen	SnCl <sub>2</sub>	0·0708	0·0380	0·0393	0·0225	0·0124	0·0094
	CrCl <sub>2</sub>	0·0917	0·0491	0·0568	0·0291	0·0161	0·0121
	CrCl <sub>3</sub>	0·7499	0·3905	0·7311	0·4188	0·3547	0·2670
	H <sub>2</sub> O	1·8971	0·9924	2·8064	1·5664	2·5628	1·923
In 100 Mol Wasser enthalten Mol	ursprüng- lich [CrCl <sub>3</sub> ]	5·19	5·28	3·21	3·30	1·67	1·68
	[SnCl <sub>2</sub> ]	0·363	0·365	0·133	0·136	0·046	0·045
$\frac{[SnCl_2]}{[CrCl_3]+[CrCl_2]}$	0·07	0·07	0·041	0·041	0·028	0·027	

Wie aus vorliegenden Daten vor allem zu ersehen ist, nimmt der Zinngehalt der Lösung mit steigender Temperatur im Intervall von 22 bis 42° weniger schnell, später, im Intervall von 42 bis 62 und 62 bis 80°, stärker zu.

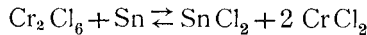
Was den Einfluß der Konzentration anbelangt, so haben wir zunächst versucht, für bestimmte Temperatur das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion



anzuwenden, für welches folgende Beziehung gelten müßte:

$$\frac{(\text{CrCl}_3)^2}{(\text{SnCl}_2)(\text{CrCl}_2)^2} = \text{konstant} = K$$

Wie aus den in der Tabelle 1 für 80° in der vorletzten Spalte mitgeteilten Daten zu sehen ist, nimmt jedoch für bestimmte Temperatur die Konstante mit steigender Verdünnung sehr stark, aber stetig zu.<sup>1</sup> Die Annahme, daß die Reaktionsgleichung nach



erfolgt, würde zur Konstanten

$$\frac{\text{Cr}_2\text{Cl}_6}{(\text{SnCl}_2)(\text{CrCl}_2)^2} = \text{konstant}$$

führen, welche Annahme eine noch stärkere Zunahme der Konstanten mit steigender Verdünnung bedingt. Wir möchten nun die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz damit erklären, daß ja in der Lösung nicht eine Molekülart  $\text{CrCl}_3$  vorliegt, sondern ein Gleichgewicht zweier Molekülarten, das Gleichgewicht zwischen der grünen und violetten Form von  $\text{CrCl}_3$ , das von Olie (Zeitschrift für anorganische Chemie Nr. 51, 49; 1906) bei 25 und 84° des näheren untersucht wurde. Die Fig. 1 stellt die Abhängigkeit der Zusammensetzung der beiden Molekülarten von der Konzentration der Lösung bei 25 und 84° dar. Man ersieht aus dem Diagramm

<sup>1</sup> Ein Gleiches läßt sich aus den Versuchsdaten bei den übrigen Temperaturen ersehen.



1. daß mit steigender Verdünnung das Verhältnis der beiden Molekulararten zugunsten der violetten Form sich verschiebt,

2. daß mit steigender Temperatur *et. parib.* bei gleichem Prozentgehalt der Lösung an Gesamtchromchlorid sich daselbe zugunsten der grünen Modifikation verschiebt.

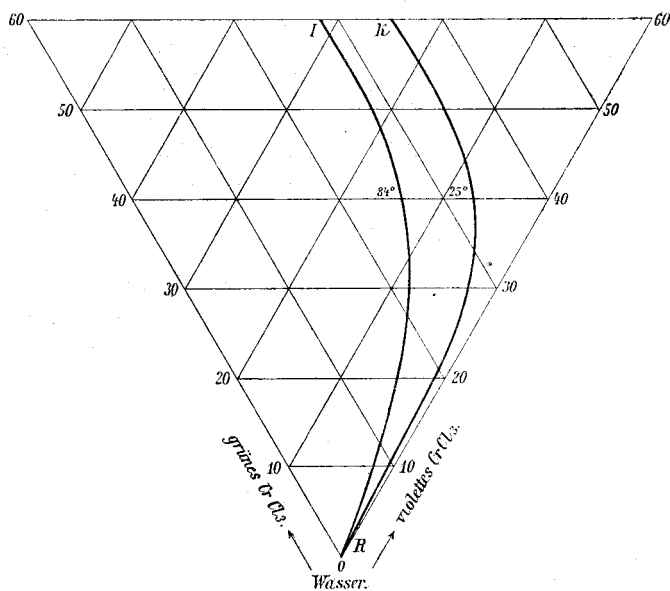


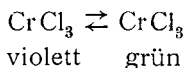
Fig. 1.

Die von uns untersuchten am stärksten (Tabelle 1, Versuch 1) und am wenigsten konzentrierten Lösungen (Tabelle 1, Versuch 5) entsprechen einem Prozentgehalt von 19·4, beziehungsweise 7·6%  $\text{CrCl}_3$ , wenn man die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen  $\text{CrCl}_3$  in Rechnung zieht.

Machen wir nun die Annahme, daß hauptsächlich das grüne Chromchlorid an der Reduktionsreaktion beteiligt ist.

Eine solche Annahme besitzt insofern Berechtigung, als mit steigender Temperatur, wo nach Olie mehr grünes  $\text{CrCl}_3$  im Gleichgewicht vorliegt, die Reduktionswirkung eine stärkere ist. Dann dürfen wir für die Gleichgewichtskonstante als aktive Massen von  $\text{CrCl}_3$  nicht die gesamte vorhandene Menge  $\text{CrCl}_3$  einsetzen, sondern nur den jeweiligen Betrag an grünem  $\text{CrCl}_3$ .

Dies trifft natürlich nur dann zu, wenn wir annehmen, daß das violette  $\text{CrCl}_3$  von vornherein nicht an der Reduktionsreaktion teilnimmt, sondern nur durch Nachbildung von grünem Chlorid infolge Verschiebung des Gleichgewichtes



wirksam ist. Diese Annahme dürfte in Wirklichkeit eine Modifikation in diesem Sinne erfahren, daß wohl auch  $\text{CrCl}_3$  violett reduzierend wirkt, aber gegenüber  $\text{CrCl}_3$  grün in verschiedenem, vielleicht untergeordnetem Maße. Jedenfalls kann diese Ansicht wenigstens qualitativ das Ansteigen der Konstante des Massenwirkungsgesetzes mit steigender Verdünnung, wie wir es beobachtet haben, erklären. Denn in konzentrierten Lösungen haben wir von dem Gesamtchromchloridgehalt einen geringeren Betrag abzuziehen als in verdünnten Lösungen, wodurch der Zähler in der Beziehung

$$\frac{(\text{CrCl}_3)^2}{(\text{SnCl}_2)(\text{CrCl}_2)^2} = \text{konstant}$$

eine geringere Verminderung erfährt als bei verdünnten Lösungen, in denen bedeutend weniger grünes Chlorid vorliegt. Ein Beispiel erläutere diese Annahme.

Im ersten Falle (Tabelle 1, Versuch 1) gilt für das Massenwirkungsgesetz beim Einsetzen der im Gleichgewicht vorhandenen gesamten Menge  $[\text{CrCl}_3]$

$$\frac{(2.75)^2}{(1.86)(3.72)^2} = K = 0.29$$

Nehmen wir als aktive Masse etwa 10% des Gesamtchlorids an, so bekommt  $K$  den Wert 0.0029.

Im zweiten Fall bei den verdünntesten Lösungen (Tabelle 1, Versuch 5), wo der Prozentgehalt an Gesamtchlorid nur 7.6% beträgt, würde beim Einsetzen der im Gleichgewicht vorhandenen gesamten Menge  $[\text{CrCl}_3]$  gelten:

$$\frac{(0.941)^2}{(0.15)(0.3)^2} = K = 65.5.$$

Setzen wir nun im Hinblick auf den Umstand, daß mit steigender Verdünnung die Menge grünen Chromchlorids abnimmt, statt der Gesamtmenge  $[\text{CrCl}_3]$ , wie sie im Gleichgewicht vorhanden ist, z. B. nur 0·65% ein (wie wir im Falle der konzentrierten Lösung nur 10% eingesetzt hatten), also statt 0·941 nur 0·00612, würde sich für die Konstante dann ein Wert von 0·0028 ergeben, der mit dem obigen Werte gute Übereinstimmung zeigt.

Hiermit erscheint unsere, aus den Untersuchungen von Olie gefolgerte Ansicht wenigstens in qualitativer Beziehung gerechtfertigt.

Für die praktischen Zwecke unserer weiteren Untersuchungen war es jedoch zweckmäßig, die Abhängigkeit des Zinngehaltes der Lösung von der ursprünglichen Konzentration der Lösung und von der Temperatur gut übersehen zu können. Wir haben zu diesem Zwecke aus unsern Versuchen das Verhältnis des Zinnchloridgehaltes in Molen auf 100 Mol Wasser zum Gehalt der Lösung an ursprünglich vorhandenem Chromchlorid in Molen in 100 Molen Wasser berechnet. Dieser Wert

$$F = \frac{\text{SnCl}_2}{\text{CrCl}_2 + \text{CrCl}_3},$$

den wir der Kürze halber hier wie im folgenden schlechtweg als Reduktionsfaktor bezeichnen wollen, ist in der letzten Zeile obiger Tabellen 1 bis 4 eingetragen und seine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung an ursprünglich vorhandenem  $[\text{CrCl}_3]$  in beistehender Fig. 2 graphisch für die einzelnen untersuchten Temperaturen aufgetragen.

Tragen wir nun den Wert von  $F$  für bestimmte Werte des ursprünglichen  $\text{CrCl}_3$ -Gehaltes der Lösung, z. B. für 1·5, 3·3, 5·0 und 6·0 Mol  $\text{CrCl}_3$  in 100 Molen Wasser, wie er sich zum Teil aus unsern Versuchen direkt ergibt, zum Teil aus den Kurven der Fig. 2 interpolatorisch ermitteln läßt, in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so läßt sich der Zinngehalt der Chromchloridlösung im Gleichgewicht mit metallischem Zinn

für jede beliebige Temperatur und Konzentration der Lösung leicht ablesen.

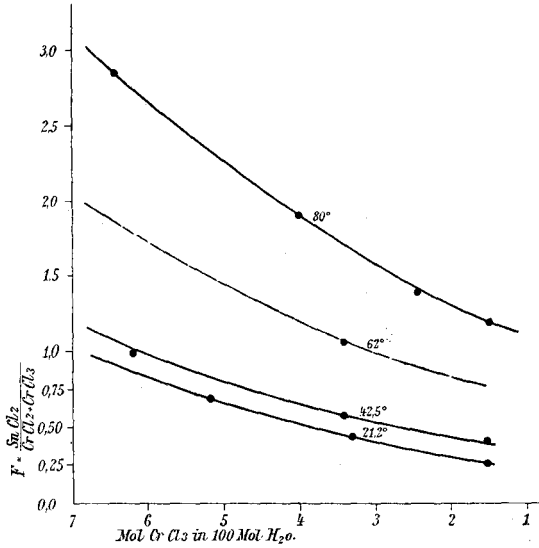


Fig. 2.

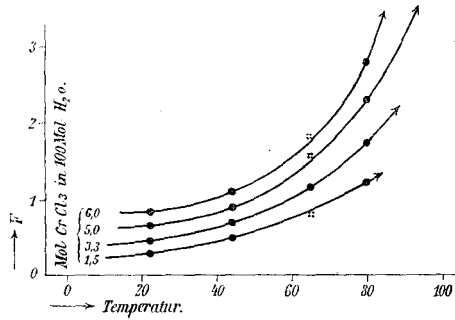
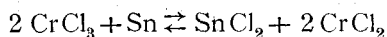


Fig. 3.

Man sieht aus den Kurven (Fig. 3), daß die Löslichkeit des Zinns in  $CrCl_3$  Lösung mit steigender Temperatur anfangs wenig, dann immer rascher, einer hyperbolischen Kurve folgend ansteigt. Dieses Verhalten ist am ausgeprägtesten bei den konzentrierten Lösungen, weniger stark bei den verdünnten.

Nachdem so der Vorgang der Lösungsfähigkeit des Zinns in  $\text{CrCl}_3$ -Lösung nach dem Schema:



in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Lösung innerhalb weiterer Grenzen festgelegt war, konnten wir daran schreiten, diesen Vorgang bezüglich seiner elektromotorischen Wirksamkeit zu untersuchen.

## 2. Elektromotorische Untersuchung der Kette $\text{Sn}/\text{CrCl}_3/\text{Pt}$ (beziehungsweise Kohle).

Zur Untersuchung des von Case beschriebenen Elementes haben wir eine Chromchloridlösung, die 5 Mol  $\text{CrCl}_3$  auf 100 Mol Wasser enthielt, in weite Probiergläser gebracht und nachdem die Lösung in verschiedenen Thermostaten die bestimmte Temperatur erlangt hatte, in den Elektrolyten ein Elektrodenpaar, bestehend aus einem Zinnstab einerseits und einem Platinblech andererseits, eingesenkt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß eine wesentliche Änderung der elektromotorischen Kraft durch Ersatz des Platins durch Kohle und des Zinnstabes durch ein beliebiges Zinnamalgam nicht bewirkt wurde, haben wir fallweise, wie an gegebener Stelle bemerkt werden wird, die Versuchsanordnung durch Ersatz von Platin durch Kohle, beziehungsweise Zinn durch Zinnamalgam abändert.

Die Messung der EMK der Ketten erfolgte nach der bekannten Poggendorfschen Kompensationsmethode, indem als Nullinstrument ein Ostwald-Lippmann'sches Kapillarelektrometer in Verwendung kam. Die nachstehenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse an, die bei der Messung der EMK. der oben beschriebenen Kette bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Bemerkenswert soll werden, daß in den Ketten Pt, beziehungsweise Kohle stets positiv, Zinn stets negativ war.

Wir sehen aus den Versuchen, Tabelle 5, daß die EMK der Kette keine wesentliche Änderung erfährt, wenn man Kohle

Tabelle 5.

Temperatur	21°	30°	47°	96°
EMK Pt/CrCl <sub>3</sub> /Sn 1. Messung	—	1·02	1·02	1·03
2. Messung	—	1·02	1·02	1·03
EMK Kohle/CrCl <sub>3</sub> */Sn	1·008	—	—	1·022

statt Platin als positive Elektrode verwendet. Desgleichen sieht man, daß EMK nur unwesentlich mit der Temperatur variiert.

Sodann haben wir die reine Chromchloridlösung durch eine solche ersetzt, die bei Zimmertemperatur, d. i. 21° C. mit Sn gesättigt war. Aus der früher angegebenen Fig. 3, p. 18 ergibt sich für eine 5 Mol CrCl<sub>3</sub> auf 100 Mol Wasser enthaltende Lösung der Reduktionsfaktor

$$F = \frac{x}{5 \cdot 0} = 0 \cdot 065$$

der Stannochloridgehalt zu 0·325 der doppeltäquivalente CrCl<sub>2</sub>-Gehalt zu 0·65. Verwendet man eine solche Lösung als Elektrolyt in oben beschriebener Kette, erhält man die folgenden Resultate:

Tabelle 6.

Temperatur	27°	44·2°	63°	94°
Kohle/CrCl <sub>3</sub> **/Sn	0·441	0·433	0·439	0·439
Pt/CrCl <sub>3</sub> **/Sn	0·434	0·434	0·420	0·424

\* 5 Mol CrCl<sub>3</sub> in 100 Mol H<sub>2</sub>O.

\*\* 5 Mol CrCl<sub>3</sub> in 100 Mol Wasser mit Sn bei Zimmertemperatur gesättigt.

Die  $\text{CrCl}_3$ -Lösung war, wie schon gesagt, bei  $21^\circ$  mit Sn gesättigt. Infolge der durch die Sättigung erfolgten teilweisen Reduktion der  $\text{CrCl}_3$ -Lösung, erscheint die EMK dieser Ketten gegenüber der mit reiner  $\text{CrCl}_3$ -Lösung beschickten Ketten stark herabgesetzt. Wir haben zur weiteren Verfolgung dieser Erscheinung die Reduktionsreaktion weitergehen lassen, indem wir die verwendete  $\text{CrCl}_3$ -Lösung bei der jeweiligen Versuchstemperatur nach Tunlichkeit mit Zinn sättigten und nun die EMK dieser Ketten gemessen haben.

Der Stannochlorid-, beziehungsweise der  $\text{CrCl}_2$ -Gehalt solcher Lösungen läßt sich aus den analytischen Daten des ersten Abschnittes ohneweiters leicht, wie oben gezeigt, ermitteln und ist in folgender Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

CrCl <sub>3</sub> -Lösung, 5 Mol auf 100 Mol H <sub>2</sub> O, bei jeweiliger Temperatur mit Sn gesättigt					
Temperatur		27°	47°	63·3°	94°
Gehalt der Lösung an CrCl <sub>2</sub> in Mol auf 100 Mol Wasser		0·75	0·9	1·4	3·5
Pt/Ges. CrCl <sub>3</sub> /Sn	1. Messung	0·0275	0·025	0·025	0·0275
	2. Messung	0·028	0·025	0·025	0·028

Wie man sieht, ist nun die EMK eine nur sehr geringe, 3 $\frac{0}{0}$  des Anfangwertes bei Verwendung reiner  $\text{CrCl}_3$ -Lösung und vom Nullwert wenig verschieden.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß die EMK der untersuchten Kette stetig mit der Steigerung der  $\text{SnCl}_2$ - und damit der  $\text{CrCl}_2$ -Konzentration abnimmt.

Es war nun von Interesse zu erfahren, an welcher Elektrode sich die, die EMK der Gesamtkette bestimmenden Veränderungen abspielen. Wir haben deshalb die Potentialsprünge

der einzelnen Elektroden  $\text{Sn}|\text{CrCl}_3$  einerseits,  $\text{Pt}|\text{CrCl}_3$ , beziehungsweise  $\text{Kohle}|\text{CrCl}_3$  andererseits gegen eine Normalkalomel-Elektrode  $\text{Hg}|\text{HgCl}$  in 1 norm.  $\text{KCl}$ -Lösung, für die wir den Potentialsprung von  $-0.56$  V. annehmen<sup>1</sup>, gemessen. Für die Normalelektrode bedienen wir uns im folgenden der Bezeichnung NE.

Es wurden hierbei die in den Tabellen 8 bis 10 niedergelegten Versuchsergebnisse erhalten. Die Stromrichtung ist durch Plus-, beziehungsweise Minuszeichen an den einzelnen Elektroden gekennzeichnet.

Tabelle 8.

Reine  $\text{CrCl}_3$ -Lösung.

Temperatur	+Kohle CrCl <sub>3</sub>  NE <sup>-</sup>	Potential Kohle CrCl <sub>3</sub>	+N.E. CrCl <sub>3</sub>  Sn <sup>-</sup>	Potential Sn CrCl <sub>3</sub>	Aus 2 und 4 berechnete EMK	Direkt beobachtet: Nach Tabelle 5
21°	0.498	— 1.058	0.511	— 0.049	1.009	1.008
47°	0.518	— 1.078	—	—	—	—
96°	0.517	— 1.077	0.508	— 0.052	1.025	1.022
Nr.	1	2	3	4		

<sup>1</sup> Die Umrechnung auf die Wasserstoffelektrode bezogen, ist dann einfach vorzunehmen.



Tabelle 9.

Elektrolyt bei Zimmertemperatur 21° mit Sn gesättigt 0·65 Mol CrCl<sub>3</sub>  
in 100 Mol Wasser.

Temperatur	+NE CrCl <sub>3</sub>  Pt <sup>-</sup>	Potential Pt CrCl <sub>3</sub>	+NE CrCl <sub>3</sub>  Kohle <sup>-</sup>	Potential Kohle CrCl <sub>3</sub>	+NE CrCl <sub>3</sub>  Sn <sup>-</sup>	Potential Sn CrCl <sub>3</sub>	Kette -Sn CrCl <sub>3</sub>  Pt <sup>+</sup> aus 2 und 6	Kette nach Tabelle 6, 2. Zeile	Kette -Sn CrCl <sub>3</sub>  Kohle <sup>+</sup> aus 4 und 6	Kette nach Tabelle 6, 1. Zeile
27°	0·100	- 0·48	0·085	-0·475	0·515	-0·045	0·415	0·434	0·430	0·441
63°	0·102	-0·458	0·095 0·091	-0·467	0·507	-0·053	0·405	0·420	0·414	0·439
94°	—	—	0·093 0·085	-0·471	0·507	-0·053	—	—	0·418	0·439
Nr.	1	2	3	4	5	6				

Tabelle 10.

Elektrolyt bei der jeweiligen Temperatur mit Sn gesättigt.

Temperatur	+NE CrCl <sub>3</sub>  Pt <sup>-</sup>	Potential Pt CrCl <sub>3</sub>	+NE CrCl <sub>3</sub>  Sn <sup>-</sup>	Potential Sn CrCl <sub>3</sub>	Kette theoretisch aus 2 und 4	Kette beobachtet nach Tabelle 7
27°	0·481	- 0·079	0·510	- 0·050	0·029	0·028
48°	0·485	- 0·075	0·510	- 0·050	0·025	0·025
43°	0·483	- 0·077	0·510	- 0·050	0·025	0·025
94°	0·483	- 0·077	0·506	- 0·054	0·028	0·028
Nr.	1	2	3	4		

Man sieht aus diesen Daten der Tabellen 8, 9 und 10 ganz deutlich, daß die Änderung der Zusammensetzung stark den Potentialsprung  $\text{Pt}/\text{CrCl}_3$ , beziehungsweise Kohle/ $\text{CrCl}_3$  ändert, während der Potential  $\text{Sn}/\text{CrCl}_3$  praktisch umgeändert bleibt. Bemerkenswert soll noch werden, daß die Werte der EMK, wie sich aus den Einzelpotentialsprüngen berechnen läßt, ziemlich gut mit den direkt gemessenen übereinstimmen. Die kleinen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß Zinn sehr schnell durch Lokalaktion in Lösung geht und damit die Konzentration des  $\text{CrCl}_2$  in der Lösung ansteigt.

Kleinen Änderungen der  $\text{CrCl}_2$ -Konzentration entsprechen aber relativ große Änderungen der Potentialsprünge Kohle/ $\text{CrCl}_3$ , beziehungsweise  $\text{Pt}/\text{CrCl}_3$ .

### 3. Zinnamalgalam statt metallischem Zinn.

Nachdem, wie bereits eingangs erwähnt, Skinner im Case'schen Element den Zinnstab durch Zinnamalgalam ersetzt hatte, war es von Interesse zu prüfen, ob diese Änderung von irgendeinem Einfluß auf die verschiedenen Resultate der genannten beiden Autoren gewesen sein kann.

Von vornherein ist dies aus theoretischen Überlegungen nicht wahrscheinlich, denn aus den Untersuchungen von van Heteren<sup>1</sup> geht hervor, daß längs der Schmelzkurve von Zinn bis zu einer Temperatur von  $-34.5^\circ$  reines Zinn als Bodenkörper vorliegt. Erst unter dieser Temperatur tritt als feste Phase eine Verbindung oder ein Mischkristall auf.

In der Tat konnten auch wir zeigen, daß bei der Verwendung von weder 44% noch 0.2% Amalgalam keine größeren Unterschiede im Potentialsprung  $\text{Sn}$ -Amalgalam/ $\text{CrCl}_3$ -Lösung<sup>2</sup> gegenüber der Anwendung von reinem Zinn zu beobachten sind.

Es tritt also durch Verwendung von Zinnamalgalam statt Zinn in dem untersuchten Elemente keine prinzipielle Änderung ein.

<sup>1</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 42, 129 und »Dissertation über das binäre System  $\text{HgSn}$ «, Amsterdam 1902.

<sup>2</sup> Bei Zimmertemperatur mit  $\text{Sn}$  gesättigt.

Tabelle 11.

Temperatur	44 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Sn-Amalg.	Sn-Amalgam  CrCl <sub>3</sub>	0·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> iges Sn-Amalgam	
	+NE. CrCl <sub>3</sub>   Sn-Amalgam		+NE. CrCl <sub>3</sub>   Sn-Amalgam	Sn-Amalgam. CrCl <sub>3</sub>
27·3°	0·513	— 0·047	0·517	— 0·041
63·5°	0·511	— 0·049	0·515	— 0·045
94·0°	0·509	— 0·051	0·509	— 0·051

#### 4. Einfluß der Verdünnung der Chromchloridlösung auf die EMK der Kette.

Schließlich haben wir auch den Einfluß der Verdünnung der CrCl<sub>3</sub>-Lösung der untersuchten Kette studiert. Die folgenden Tabellen geben die diesbezüglichen Versuchsdaten wieder.

Tabelle 12.

Temperatur	Kette +Kohle  CrCl <sub>3</sub>  NE <sup>-</sup>	Kette +NE  CrCl <sub>3</sub>  Sn <sup>-</sup>	Potentialsprung		Kette	
			Kohle CrCl <sub>3</sub>	Sn CrCl <sub>3</sub>	berechnet	direkt gemessen
CrCl <sub>3</sub> -Lösung (4 Mol in 100 Mol Wasser)						
16·5°	0·470	0·510	— 1·030	— 0·050	0·980	0·973
48·0°						0·993
96·0°	0·532	0·505	— 1·092	— 0·055	1·037	1·024

Temperatur	Kette +Kohle  CrCl <sub>3</sub>  NF <sup>-</sup>	Kette +NE <sub>3</sub>   CrCl <sub>3</sub>  Sn <sup>-</sup>	Potentialsprung		Kette	
			Kohle CrCl <sub>3</sub>	Sn CrCl <sub>3</sub>	berechnet	direkt gemessen
CrCl <sub>2</sub> -Lösung (2, 8 Mol in 100 Mol Wasser)						
16·15°	0·381	0·511	— 0·941	— 0·049	0·892	0·904
48·00°	0·454 0·467	—	— 1·016 — 1·027	—	0·973*	0·977
96·00°	0·522	0·512	— 1·082	— 0·048	1·034	1·018
CrCl <sub>3</sub> -Lösung (1·5 Mol in 100 Mol Wasser)						
20°	0·350	0·514	— 0·910	— 0·046	0·864	0·856
95°	0·473	0·511	— 1·033	— 0·049	0·984	0·995
CrCl <sub>3</sub> -Lösung (0·5 Mol in 100 Mol Wasser)						
20°	0·329	0·510 0·507	— 0·889	— 0·050 — 0·053	0·839	0·846
96°	0·395	0·511	— 0·955	— 0·049	0·906	0·904

Betrachtet man die vorliegenden Versuche, so sieht man deutlich, daß die EMK der Ketten mit steigender Verdünnung

\* Zur Berechnung wurde ein Mittelwert angenommen.

des Elektrolyten deutlich abnimmt. Diese Abnahme der Gesamt-EMK der Kette ist gleichfalls hauptsächlich bedingt durch die Vorgänge an der positiven Elektrode.

Ferner sieht man deutlich, daß mit steigender Verdünnung das Ansteigen der EMK mit der Temperatur unverkennbar immer deutlicher hervortritt.

Auf Grund der bisher gewonnenen Ergebnisse läßt sich nun die Theorie des Skinner-Case-Elementes leicht klarlegen.

### 5. Theorie des Skinner-Case-Elementes.

Aus den bisherigen Versuchen geht vor allem als wesentlichstes Moment zweierlei hervor:

1. Aus der praktischen Gleichheit der EMK bei Verwendung von Kohle- und Platin-Elektroden, d. h. der praktischen Gleichheit der Einzelpotentiale Kohle/ $\text{CrCl}_3$  und Platin/ $\text{CrCl}_3$  ist zu sehen, daß es sich hier bei der positiven Elektrode um eine unangreifbare Elektrode handelt.

2. Aus der Messung der Einzelpotentiale jedoch sieht man, daß die Verminderung der EMK vorliegender Kette praktisch nur durch die Vorgänge an der unangreifbaren Kohle-, beziehungsweise Platin-Elektrode bedingt sein kann. Es handelt sich hier also um nichts anderes als um einen Oxydations-Reduktionsvorgang der gleichen Art wie etwa beim Bunsen-Element  $\text{Zn}/\text{Chromsäure}/\text{Kohle}$ , bei dem an der negativen Zink-Elektrode positive Zink-Ionen entstehen und an der positiven Kohle hochwertige positive Chrom-Ionen in niederwertigere verwandelt werden, wobei positive Elektrizität an die Elektroden abgegeben wird.

Im Skinner-Case-Element gehen eben die zweiwertigen  $\text{Sn}^{++}$ -Ionen an der negativen Sn-Elektrode in Lösung, während die dreiwertigen Chrom-Ionen an der positiven Kohle- oder Platin-Elektrode in zweiwertige Chrom-Ionen verwandelt werden.

Die eingangs erwähnte Eigenart des Skinner-Case'schen Elementes ist darauf zurückzuführen, daß das Oxydations-Reduktionsgleichgewicht stark temperaturvariabel ist, während

ein gleiches, in den übrigen Reduktions-Oxydationselementen, für die wir als ein Beispiel das Bunsen-Element herangezogen haben, nur in untergeordnetem Maße der Fall ist.

Vergleicht man die von uns erhaltenen Resultate mit denen von Skinner und Case, so kommt man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Ersatz von Zinn durch Zinnamalgalam, wie oben erwähnt, eine prinzipielle Änderung nicht bedeutet (siehe Tabelle 11), zu dem Schlusse, daß Skinner bei seinen Versuchen jedenfalls eine bei Zimmertemperatur mit Sn gesättigte  $\text{CrCl}_3$ -Lösung als Elektrolyt verwendet hatte. Er beobachtet bei verschiedenen Temperaturen eine EMK von 0·4 bis 0·5 Volt, ein Wert, der nach Tabelle 6, p. 20 mit den von uns beobachteten Werten der EMK bei Sättigung von  $\text{CrCl}_3$  mit Sn bei Zimmertemperatur übereinstimmt. Wenn Case die EMK bei  $15\cdot5^\circ$  Null findet, bei  $93^\circ$  zirka 0·25 Volt, so kann man nicht, wie Skinner, direkt sagen, daß die Werte falsch seien, sondern nur, daß Case bei  $15\cdot5^\circ$  bereits vollständige Sättigung an Zinn erreicht hatte, bei  $93^\circ$  jedoch mehr Zinn in Lösung war, als dem Gleichgewichte bei Zimmertemperatur entspricht.

Die Wirkungsweise eines solchen Skinner-Case'schen Elementes läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen:

Läßt man ein mit reiner  $\text{CrCl}_3$ -Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) beschicktes Sn/ $\text{CrCl}_3$ /Pt- oder Kohle-Element bei Zimmertemperatur arbeiten, so geht Sn so lange in Lösung und reichert sich die Lösung mit zweiwertigen  $\text{Cr}^{++}$  Ionen so lange an, bis der Sättigungswert der Lösung an Zinn bei Zimmertemperatur erreicht ist. Hierbei sinkt die EMK stetig (und zwar anfangs sehr rasch, wie wir im späteren sehen werden) und strebt dem Nullpunkt zu.

Bringt man nun das bei Zimmertemperatur erschöpfte Element auf eine höhere Temperatur, so wird, da derselben eine größere Löslichkeit des Zinns und Reduktionsfähigkeit von dreiwertigen Cr-Ionen in zweiwertige entspricht, eine weitere Arbeitsfähigkeit des Elementes und ein Hinaufschnellen der EMK (siehe Tabelle 9) bewirkt. Hat das Element bei dieser höheren Temperatur sich vollends erschöpft, d. h. ist

der ihr entsprechende Sättigungswert an Zinn und damit die dem Gleichgewicht dieser Temperatur entsprechende Konzentration an zweiwertigen  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen erreicht worden, hat also die EMK auch bei dieser Temperatur den Nullwert erreicht, und kühlt man ein solches Element ab, dann bleibt die EMK während der ganzen Abkühlung praktisch gleich Null, indem die Lösung während der Abkühlung stets den Sättigungszustand an Sn, also Gleichgewichtszustände durchläuft.

Wenn Skinner beim Abkühlen des Elementes gleichfalls die EMK von 0.44 Volt beobachtet, so ist dies dahin zu erklären, daß bei vorhergegangenem Erhitzen auf  $97^\circ$  das Gleichgewicht in der Lösung noch nicht erreicht war, das der betreffenden Temperatur von  $97^\circ$  entspricht, sondern nur ebensoviel Sn gelöst war, als dem Gleichgewicht bei einer Temperatur von  $20^\circ$  entspricht.

Noch eine zweite Ursache käme hier in Frage, bezüglich deren experimenteller Belege wir jedoch hier nur kurz auf die weiter unten (p. 38/39) mitgeteilten Versuche verweisen, um den Gedankengang nicht zu stören. Läßt man nämlich das Element bei Luftzutritt längere Zeit arbeiten, beobachtet man eine Abscheidung von, merkwürdigerweise in Säuren unlöslichem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das seine Entstehung zweifelsohne als ein Nebenprodukt der Oxydation von  $\text{CrCl}_2$  zu  $\text{CrCl}_3$  durch Luftsauerstoff verdankt. Mit der Oxydation von  $\text{CrCl}_2$  durch Luftsauerstoff, dem Verschwinden von  $\text{CrCl}_3$  in der Lösung, ist ein Wiederanzeigen des Potentialsprunges  $\text{Pt}/\text{CrCl}_3$ , beziehungsweise Kohle/ $\text{CrCl}_3$  nach der elektropositiven Seite und damit ein Ansteigen der EMK der Gesamtkette verbunden.

Denn umgekehrt geht ja die Abnahme der EMK während der Arbeit des Elementes Hand in Hand mit der Zunahme der Konzentration der zweiwertigen Chrom-Ionen. Es könnte also auch dieser sekundäre Vorgang möglicherweise Ursache gewesen sein für die von Skinner beim Abkühlen wie beim Erhitzen beobachtete gleichgerichtete EMK von 0.44 Volt, die theoretisch sonst ziemlich unerklärlich wäre.

Abgesehen von dieser sekundären Störung tritt eine neue Arbeitsfähigkeit des auf Zimmertemperatur abgekühlten Elementes erst dann ein, wenn man das Element, dessen Elek-

trolyt einer mit Sn bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung entspricht, wieder auf höhere Temperatur bringt.

Bemerkt soll noch werden, daß natürlich nur ein kleiner Teil der Arbeitsfähigkeit der obigen Reaktion zu elektrischer Arbeitsleistung verwendet werden kann, indem dieses Element, wie leicht verständlich ist, der »Lokalaktion« unterliegt, d. h. der im Element elektrisch verwertbare Oxydations-Reduktionsprozeß geht rein chemisch an der negativen Zinn-Elektrode von statten, eine Erscheinung, die die meisten Oxydations-Reduktionselemente in größerem oder geringerem Maße zeigen und von der ja bekanntlich auch das oben erwähnte Bunsen-Element nicht frei ist. Daß beim Arbeiten bei höherer Temperatur diese Lokalaktion infolge der größeren Diffusionsgeschwindigkeit mehr zunimmt, ist leicht verständlich. Schließlich haben wir noch zur Illustration der oben dargelegten Theorie des Skinner-Case'schen Elementes Versuche angestellt, die die Fähigkeit der Stromlieferung dieser Elemente dokumentieren sollen.

## 6. Versuche über die Stromlieferung im Skinner-Case-Element.

Das zur Stromlieferung dienende Element enthielt  $100\text{ cm}^3$  von einer Lösung von  $\text{CrCl}_3$ , die 5 Mol  $\text{CrCl}_3$  in 100 Mol Wasser enthielt; als negative Elektrode einen Zinnstab, als positive einen Bogenlampen-Kohlenstab. Das Element befand sich in einem Thermostaten, der auf der jeweiligen Versuchstemperatur gehalten wurde.

Während der gesamten Versuchsdauer war das Element durch den Einschalter mit dem Kupfergalvanometer kurz geschlossen. Nur im Moment der Messung der EMK zu bestimmten Zeiten wurde behufs Vornahme der Messung das Kupfergalvanometer auf einige Sekunden ausgeschaltet. Die nachstehenden Tabellen geben die Versuche über die zeitliche Abnahme der EMK eines Elementes der obenbeschriebenen Art wieder sowie am Schlusse die Stromlieferung innerhalb bestimmter Zeiten, wie sie sich durch die Gewichtszunahme der Kupferkathode des Kupfervoltameters ergibt.



Innerhalb der ersten 24 Stunden wurde eine Zunahme des Kupfervoltameters um 0·0454 g beobachtet, was innerhalb dieser Zeit einer Stromlieferung von 0·0382 Ampèrestunden<sup>1</sup> entspricht. In der übrigen Zeit des Versuches war eine Stromlieferung mittels des Kupfervoltameters nicht zu beobachten.

Tabelle 13.

1. Versuch: Reine  $\text{CrCl}_3$ -Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) bei 18°.

Zeit	EMK
— Stunden 0 Min.	0·99 Volt
— > 6 >	0·28 >
— > 19 >	0·23 >
1 > 10 >	0·20 >
4 > 05 >	0·20 >
21 > 30 >	0·22 >
28 > — >	0·23 >
45 > 12 >	0·168 >
47 > 02 >	0·085 >
51 > — >	0·033 >
76 > — >	0·11 >
81 > — >	0·27 >

} Abscheiden von grünem Schlamm im Element<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 1 Ampèrestunde scheidet 1·186 g Cu ab.

<sup>2</sup> Diese Erscheinung wird weiter unten behandelt werden.

Die EMK sinkt, wie man aus beistehender graphischer Darstellung (Fig. 4) ersieht, praktisch rapid nach Stromschluß ab (AB), erreicht bald einen Wert von zirka 0·2 Volt, der längere Zeit (BD) praktisch konstant bleibt, um nach einiger Zeit rasch dem Nullwert sich zu nähern (DE). In einem noch späteren Zeitintervall tritt wieder ein Ansteigen der EMK ein, das jedoch sekundären Einflüssen zuzuschreiben ist, indem durch Oxydation durch Luftsauerstoff das gebildete  $\text{CrCl}_2$  in  $\text{CrCl}_3$  zurückverwandelt werden dürfte. Dieser Oxydationsvorgang ist mit einer Abscheidung von grünem Chromoxyd verbunden und kommen wir auf diesen Umstand später noch zu sprechen.

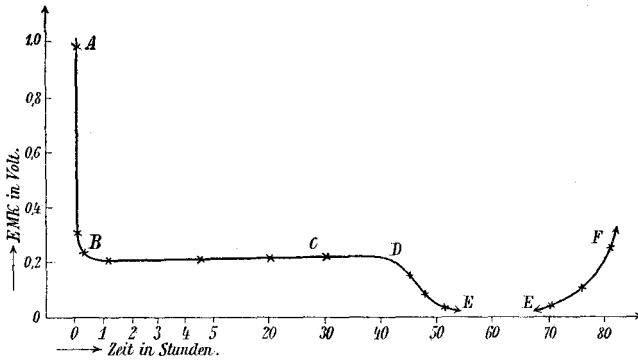


Fig. 4.

## 2. Versuch: Reine $\text{CrCl}_3$ -Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) bei $96^\circ$ .

Bei diesem Versuch war innerhalb der ersten 48 Stunden eine Kathodenzunahme des Kupfervoltameters von 0·1396 g Cu zu beobachten, was innerhalb dieser Zeit einer Stromlieferung von 0·1180 Ampèrestunden entspricht.

Beim Arbeiten des Elementes in weiteren 72 Stunden wurde eine Zunahme von 0·0566 g Cu beobachtet, was 0·0478 Ampèrestunden entspricht. Da diese letztere Zunahme in das Zeitintervall fällt, in welchem das Potential infolge der Oxydation durch Luftsauerstoff wieder ansteigt, ist sie für den primären Vorgang ohne Bedeutung.

Das Bild der Kettenspannungskurve (Tabelle 14, Fig. 5) ist ein ganz analoges, wie bei  $18^\circ$  (Fig. 4). Anfänglich nimmt

die EMK bei Stromschluß rapid ab (AB), bleibt nach der Erreichung des Wertes, hier von 0·43 Volt, längere Zeit konstant, um späterhin langsam zu fallen. Der Minimumwert liegt hier bei der höheren Temperatur weiter vom Nullwerte ab, als es bei 18° der Fall war, indem der sekundäre Vorgang der Reoxydation der zweiwertigen Chrom-Ionen, der das Wiederansteigen der EMK (EF) bedingt, bei der höheren Temperatur früher eintritt.

Tabelle 14.

Zeit	EMK
— Stunden 0 Min.	1·03* Volt
— » 4 »	0·423 »
— » 14 »	0·503 »
— » 21 »	0·464 »
1 » 04 »	0·431 »
3 » 29 »	0·431 »
5 » 06 »	0·437 »
22 » — »	0·161 »
30 » — »	0·138 „
48 » — »	0·105 »
52 » — »	0·161 »
54 » — »	0·217 »

\* Die Elektroden wurden erst nach dem Temperatúrausgleich eingebracht.

Betrachtet man die gelieferten Strommengen, so sieht man, daß einmal das Element auch bei der Zimmertemperatur ( $18^\circ$ ) zur Stromleistung fähig ist, zum zweiten, daß die Stromleistung bei der höheren Temperatur, d. i. bei  $96^\circ$ , etwa dreimal so groß ist. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der analytisch festgelegten Tatsache (siehe Tabelle 1 bis 4 und Fig. 3), daß der Reduktionsfaktor im Intervall von  $21$  bis  $96^\circ$  etwa um das Fünffache ansteigt. Der Mangel in der quantitativen Übereinstimmung erklärt sich, wie bereits oben erwähnt, aus dem Umstande, daß mit steigender Temperatur die Lokalaktion immer mehr und mehr in den Vordergrund tritt.

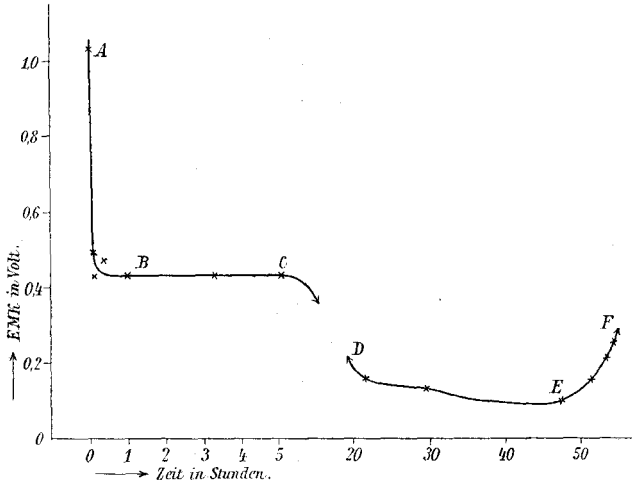


Fig. 5.

Weiterhin haben wir Versuche angestellt, dahingehend, ein Element stufenweise bei verschiedenen Temperaturen zu erschöpfen, und dann dasselbe durch Einbringen in höhere Temperaturen wieder arbeitsfähig zu machen.

Dieses, praktisch bei  $21^\circ$  erschöpfte Element, Versuch A, Tabelle 15, wurde nun in einen Thermostaten von  $58.5^\circ$  gebracht. Dabei wurden bis zum Temperatenausgleich, um Lokalaktion zu vermeiden, die Elektroden herausgenommen und erst nach erreichtem Temperatenausgleich wieder eingesetzt. Beim Einsenken der Elektroden wurde, wie aus um-

Tabelle 15.

**Versuch A: Arbeitsleistung eines Elementes obenbeschriebener Art im  
Thermostaten bei 21°.**

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	1·03	}	0·01466
— » 3 »	0·491		
17 » 12 »	0·087	}	0·00050
23 » 21 »	0·054		
41 » — »	0·087	}	—

stehender Tabelle 16, Versuch *B*, ersichtlich ist, eine EMK von 0·48 Volt beobachtet, ein Wert, der mit dem für eine bei Zimmertemperatur an Zinn gesättigter Lösung (Tabelle 6, p. 20) recht gut übereinstimmt, man wenn bedenkt, daß im vorliegenden Falle ja nicht der vollständige Sättigungswert erreicht worden war.

Tabelle 16.

**Versuch B: Das bei 21° erschöpfte Element auf 58·5° gebracht.**

Zeit	EMK	abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	0·48	}	0·0258
2 » — »	0·099		
5 » 23 »	0·062	}	0·0000
26 » — »	0·044		

Da keine merkliche Stromlieferung mehr zu beobachten war, wurde das Element bei dieser Temperatur als erschöpft angesehen und auf  $96^\circ$  gebracht. Wie man nun aus nachstehendem Versuche sieht, steigt durch das Einbringen des Elementes auf die höhere Temperatur (bei Vermeidung der Lokalaktion während des Temperatúrausgleiches durch Herausnehmen der Elektroden) die EMK wieder deutlich an, und das Element leistet Arbeit.

Tabelle 17.

Versuch C: Das bei  $58.5^\circ$  erschöpfte Element auf  $96^\circ$  gebracht.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	0.39	}	0.00608
1 » 30 »	0.122		
4 » 38 »	0.096		
24 » — »	0.178	} 0.0082	0.00692

Nach dieser Zeit war eine weitere Stromlieferung nicht zu beobachten, weshalb wir das Element als erschöpft betrachteten.

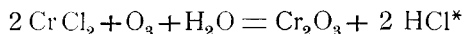
Zufälligerweise blieb das Element jedoch noch zwei Tage bei einer Temperatur von  $96^\circ$  stehen. Eine nach dieser Zeit vorgenommene Messung der EMK ergab überraschenderweise den Wert von 0.431 Volt. Wir kühlten nun das Element langsam ab und maßen während der Abkühlung die EMK, wobei wir folgende Werte erhielten:

Tabelle 18.

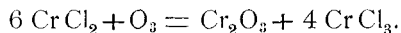
Zeit	Temp.	Messung d. Ges. Kette	NE Sn	Ko NE Kohle	Sn CrCl <sub>3</sub>	Ko CrCl <sub>3</sub> Kohle
10 Uhr 02 Min.	86°	0·545				
10 » 05 »	84°	0·516				
10 » 08 »	81°	0·565				
10 » 11 »	78°	0·598				
10 » 14 »	75°	0·629				
10 » 18 »	71°	0·621				
10 » 23 »	68°	0·382				
10 » 27 »	65°	0·308				
10 » 33 »	62°	0·477				
10 » 34 »	61°	0·484				
10 » 43 »	58°	0·669				
10 » 53 »	53°	0·618				
10 » 59 »	49°	0·642				
11 » 08 »	47°	0·649				
11 » 14 »	45°	—	} 0·509	0·140	— 0·051	— 0·700
11 » 16 »	43°	—				
11 » 20 »	42°	0·538				
11 » 28 »	42°	0·657				
11 » 36 »	42°	0·65				
11 » 41 »	39°	0·442				
11 » 49 »	37°	0·596				
11 » 56 »	25°	0·646				

Um zu beobachten, wo die Vorgänge zu suchen sind, die das Ansteigen der EMK der Kette bedingen, haben wir an einer Stelle, 11<sup>h</sup> 14<sup>m</sup> und 11<sup>h</sup> 16<sup>m</sup>, statt der EMK der Kette die Einzelpotentiale Sn/CrCl<sub>3</sub> und Kohle/CrCl<sub>3</sub> gemessen. Die in der obigen Tabelle verzeichneten Einzelwerte geben einen zu den übrigen Werten der Kette stimmenden Wert der Gesamtkette und zeigen, daß wieder an der positiven Reduktionselektrode die Ursache des Ansteigens zu suchen ist; d. h. es müssen in der Lösung niederwertige Ionen, also zweiwertige Chrom-Ionen verschwunden sein. Da gleichzeitig in der Lösung eine große Menge grünen Schlammes sich abgesetzt hatte, der sich, wie die Analyse ergab, als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwies, sind wir der Meinung, daß durch Oxydation durch den Luftsauerstoff das im Element gebildete Chromochlorid in Chromichlorid verwandelt wird, bei welcher Reaktion als sekundäres Nebenprodukt dieses Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auftritt.

Denn die Tatsache, daß das Chromochlorid begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht, ist bekannt.<sup>1</sup> Andererseits liefert Chromohydroxyd unter Wasserstoffentwicklung bei höherer Temperatur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es wäre nun eine Reaktion nicht undenkbar, die bei Oxydation von Chromochlorid durch den Luftsauerstoff Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefert. Man könnte sie etwa folgendermaßen formulieren:



oder wahrscheinlicher:



Natürlich sind diese Reaktionen nicht bewiesen und sollen nur als Erklärungsschemen dienen.

Der durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure vom, beim Abkühlen abgeschiedenen, metallischen Zinn befreite.

<sup>1</sup> v. d. Pfordten, Ann. d. Chem. 228, 1885, 113.

\* Die gleichzeitige Anwesenheit von HCl und Oxyd wäre deshalb nicht unmöglich, weil das Oxyd sich in säureunlöslicher Form abscheidet.



grüne Schlamm wurde getrocknet, 0·440 g abgewogen, mit Natrium-Kaliumkarbonat und Salpeter geschmolzen und aus der Schmelze das durch Oxydation entstandene Chromat mit essigsauerm Baryum gefällt.

Es wurden gefunden:

0·440 g Substanz gaben 1·4669 BaCrO<sub>4</sub>,

0·440 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen 1·466 BaCrO<sub>4</sub>.

Man sieht also, daß der grüne Schlamm zweifelsohne aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.

Um uns nun von dieser Oxydation durch den Luftsauerstoff freizumachen, stellten wir ein Element in der angegebenen Weise zusammen, nur mit dem Unterschiede, daß wir es, nachdem es gefüllt war, vergipsten, um es luftdicht abzuschließen. Behufs Druckausgleiches war ein Glasrohr in den Deckel eingelassen, durch das im gefüllten Element die noch vorhandene Luft durch H<sub>2</sub> verdrängt wurde und das nachher mit einem Bunsenventil geschlossen wurde. Dieses Element wurde nun in einen Thermostaten gebracht und während des Temperaturausgleiches von Zeit zu Zeit die EMK auf die obenbeschriebene Weise gemessen.

Gegenüber unseren früheren Versuchen liegt hier jedoch ein prinzipieller Unterschied vor. Während bei den früheren Versuchen die Elektroden erst nach dem Temperaturausgleich in den Elektrolyten gebracht wurden, tauchten sie hier die ganze Zeit in denselben ein. Als also die Temperatur von 96° erreicht war, hatte das Element schon einige Zeit, und zwar in Temperaturintervallen von 17 bis 96° gearbeitet. Dies erklärt, daß die EMK nicht denjenigen Wert erreicht, der seinerzeit bei Versuch Tabelle 14, p. 33 erreicht wurde.

Die bei diesem Versuche erhaltenen Werte der EMK stehen denn auch in der besten Übereinstimmung mit der Beobachtung von Skinner, der bei seinem Versuch, das Element stetig zu erwärmen, eine EMK von 0·4 Volt, beobachtete.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 19.

Zeit	Temp.	EMK	Zeit	Temp.	EMK
10 Uhr 20 Min.	17°	0·288	10 Uhr 32 Min.	70°	0·317
10 » 23 »	30°	0·453	10 » 34 »	75°	0·245
10 » 26 »	45°	0·31	10 » 36 »	80°	0·16
10 » 27 »	52°	0·228	10 » 43 »	86°	0·107
10 » 28 »	60°	0·230	11 » 33 »	95°	0·083

Innerhalb dieser Zeit wurden 0·036 g Cu abgeschieden, was einer Stromlieferung von 0·0304 Ampèrestunden entspricht.

Wie man sieht, stimmt die Stromlieferung bei Erhitzen von Zimmertemperatur auf 96° der Größenordnung nach überein mit den Summenwerten der stufenweisen Arbeitsleistung bei 21°, 58° und 96° von 0·054 Ampèrestunden (siehe Tabellen 15, 16 und 17, p. 35 und 36). Daß beim stufenweisen Erhitzen die Stromlieferung fast doppelt so groß war, erklärt sich eben daraus, daß in diesem Falle die Lokalaktion eine verminderte war. Als die EMK des Elementes den Nullwert erreicht hatte, kühlten wir dasselbe langsam ab und maßen in einzelnen Temperaturintervallen die EMK, um zu prüfen, ob wirklich, wie wir in den voranstehenden theoretischen Erörterungen darlegten, die EMK bei der Abkühlung durch den Nullwert geht. Wie aus der folgenden Tabelle 20 ersichtlich ist, haben wir diese Forderung in der Tat realisieren können.

Auf einen Umstand möchten wir nicht verfehlen, aufmerksam zu machen. Sowohl bei diesem Versuch der Abkühlung des Elementes als auch bei dem in Tabelle 18, p. 37 mitgeteilten beobachtet man, wie aus den beistehenden Zeittemperatur-

Tabelle 20.

Zeit	Temp.	EMK	Zeit	Temp.	EMK
9 Uhr 30 Min.	82°	0·01	10 Uhr 21 Min.	43°	0·00
9 » 33 »	77°	0·01	10 » 25 »	43°	0·00
9 » 38 »	72°	0·01	10 » 30 »	43°	0·00
9 » 46 »	65°	0·00	10 » 32 »	38°	0·01
9 » 51 »	61°	0·00	10 » 38 »	33°	0·01
9 » 59 »	57°	0·01	10 » 39 »	27°	0·00
10 » 04 »	42°	0·01	10 » 41 »	24°	0·01
10 . 12 »	47°	0·01	10 » 43 »	21°	0·01

kurven deutlich zu sehen ist, Haltpunkte der Temperatur bei ein und derselben Temperatur (43 und 42°) durch 10 bezüglich 16<sup>m</sup>.

Wir sind geneigt, diesen Haltpunkt einer polymorphen Umwandlung des Zinns, das sich während des Vorganges der Abkühlung im Element ja im festen Zustande ausscheidet, zu zuschreiben.

Bekanntlich existiert das metallische Zinn in drei polymorphen Modifikationen: dem  $\gamma$ - bis  $\beta$ -, und  $\alpha$ -Zinn. Die Umwandlungstemperaturen betragen 127° und 18°, d. h. oberhalb 127° ist  $\gamma$ -Zinn, zwischen 127 und 18°  $\beta$ -Zinn und unter 18°  $\alpha$ -Zinn in stabilem Gleichgewichte. Der von uns beobachtete Haltpunkt bei 43 bis 42° dürfte dem Umwandlungspunkt von  $\gamma$ - in  $\beta$ -Zinn entsprechen, der durch die in Lösung befindlichen Stoffe sehr stark deprimiert erscheint. Demgemäß würde in besagtem Element bei der Abkühlung über 43 bis 42° sich  $\gamma$ -Zinn unterhalb dieser Temperatur  $\beta$ -Zinn im stabilen

Zustände ausscheiden, beziehungsweise  $\gamma$ -Zinn sich in  $\beta$ -Zinn umwandeln.

Nach diesem kleinen Exkurs kehren wir wieder zum letzten Versuch zurück. Im abgekühlten Element hatte sich das Zinn nicht nur an der Elektrode, sondern auch am Boden und den Wänden des Gefäßes abgeschieden. Wir entfernten bei Zimmertemperatur das abgeschiedene Zinn durch Filtration und füllten das Element in oben angegebener Weise mit dem Filtrat, so daß das Element wieder bei Luftabschluß arbeitsfähig war. Es befand sich also im Element eine Lösung, die bei Zimmertemperatur

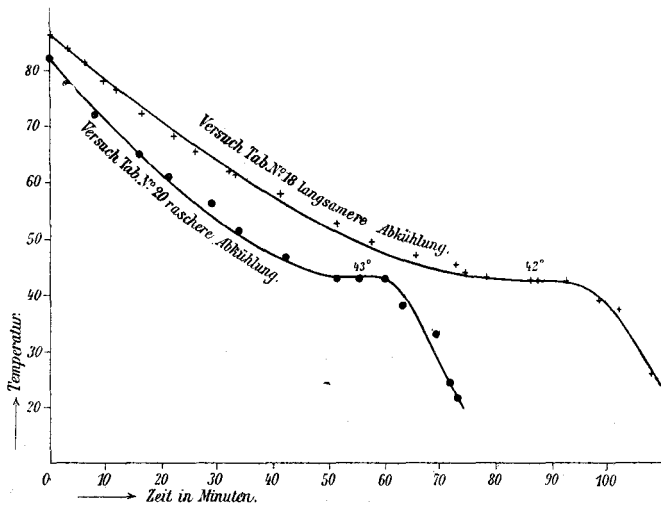


Fig. 6.

mit Zinn gesättigt war. Wir ließen nun dieses Element unter Erwärmen Arbeit leisten; ebenso wie beim früheren Versuch, wo reine  $\text{CrCl}_3$ -Lösung in Verwendung kam, der Wert der EMK unter dem maximalen Wert zurückblieb, der beim Eintauchen der Elektroden in die vorher erwärmte Lösung zu beobachten war, so blieb auch hier der Wert der EMK unter dem Maximalwert von 0.47 Volt, wie er einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung entspricht, zurück. Es wurden der Reihe nach

nachstehende Werte der EMK bei steigender Temperatur beobachtet:

Tabelle 21.

Zeit	Temperatur	EMK
10 Uhr 57 Minuten	35°	0·05
10 » 58 »	45°	0·07
11 » 05 »	55°	0·1
11 » 07 »	64°	0·116
11 » 08 »	68°	0·116
11 » 10 »	73°	0·129
11 » 12 »	77°	0·131
11 » 18 »	82°	0·131
11 » 18 »	83°	0·137
11 » 20 »	86°	0·149
11 » 21 »	87°	0·149
11 » 23 »	88°	0·151
11 » 26 »	90°	0·136
2 » 03 » nm.	95°	0·064

Nach 24 Stunden waren im Kupfervoltmeter 0·0191 g Cu ausgeschieden, was einer Stromleistung von 0·0161 Ampèrestunden entspricht.

## 7. Zusammenfassung der Versuche über das Skinner-Case-Element.

Fassen wir kurz die Ergebnisse unserer Versuche über die Stromleistung im Skinner-Case-Element zusammen, so läßt sich folgendes sagen:

1. Die von uns entwickelte Theorie paßt sich den Versuchen gut an.

2. Die unter sich verschiedenen Angaben von Case und Skinner lassen sich ganz gut erklären, wenn man die jeweiligen Konzentrationsbedingungen der Lösung in Betracht zieht und stehen unter diesen Umständen auch mit unseren Resultaten in bestem Einklang.

3. Während die elektrische Arbeitsfähigkeit des Skinner-Case-Elementes, das mit reiner  $\text{CrCl}_3$ -Lösung gefüllt ist, irreversibel ist, bezüglich der Arbeitsfähigkeit bei Zimmertemperatur, läßt sich der dem Intervall Zimmertemperatur—hohe Temperatur ( $96^\circ$ ) entsprechende Arbeitswert reversibel gestalten.

4. Die eigenartige Wirkungsweise dieses Elementes als elektrolytisches Thermoelement in der eingangs geschilderten Weise bezieht sich also nur auf ein mit  $\text{CrCl}_3$ -Lösung, die bei Zimmertemperatur mit Sn gesättigt ist, gefülltes Element.

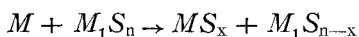
5. Die Stromlieferung in diesem Element weist aber infolge der Lokalaktion zu geringe Werte auf, als daß dem Element jenes praktische Interesse zukommen könnte, das ihm vom rein theoretischen Standpunkt als einem Element, das Wärme direkt in elektrische Energie überführt, zukommen würde.

## II. Teil.

### Andere neue Elemente vom Skinner-Case-Typus.

Nachdem die Theorie des im I. Teil beschriebenen Elementes klargelegt war, gingen wir daran, neue solche Elemente zu konstruieren. Vorbedingung für diese Elemente ist, daß das als negative Elektrode zu verwendende Metall M mit der Lösung des Elektrolyten  $\text{M}_1\text{Sn}$ , der zur Füllung des Elementes ver-

wendet werden soll, ein Oxydationsreduktionsgleichgewicht nach dem Schema:



bildet, das sich mit steigender Temperatur im Sinne des Pfeilzeichens nach rechts verschiebt.

Wir haben zunächst deshalb für eine Reihe von Kombinationen  $M/M_1S_n$  die Gleichgewichtsverhältnisse für eine bestimmte Konzentration bei zwei oder mehreren Temperaturen untersucht, um für die Konstruktion solcher Elemente geeignete Metall-Elektrolytpaare zu finden.

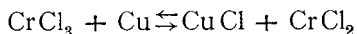
Wir ersetzen zunächst in der dem Skinner-Case-Element entsprechenden Kombination  $\text{Sn}/\text{CrCl}_3$  das Metall durch ein anderes, wie z. B.  $\text{Cu}$ ; dann unter Beibehaltung von  $\text{Sn}$  den Elektrolyten  $\text{CrCl}_3$  durch andere Elektrolyten, wie  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{VCl}_3$ ; und schließlich gleichzeitig Metall und Elektrolyt durch andere Metalle und Elektrolyte.

Als Beispiel des letzteren Falles wurden die Kombinationen  $\text{Ag}/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cu}/\text{FeCl}_3$  untersucht. Es soll nur kurz bemerkt werden, daß durchaus nicht alle Kombinationen sich zum Aufbau geeigneter Elemente nach dem Skinner-Case-Typus verwenden lassen. Auf die sekundären Einflüsse, die sich in einigen Fällen bemerkbar machen, wie auf die allfällige Verwendbarkeit einzelner Kombinationen kommen wir, um unnötigen Wiederholungen vorzubeugen, erst bei der Beschreibung der einzelnen Versuche zurück.

## 1. Die Kombination $\text{Cu}|\text{CrCl}_3$ und das Element $\text{Cu}|\text{CrCl}_3|\text{Kohle}$ .

### a) Analytische Untersuchung der Kombination $\text{Cu}/\text{CrCl}_3$ .

Behufs Feststellung eines allfälligen temperaturvariablen Gleichgewichtes



haben wir eine  $\text{CrCl}_3$ -Lösung, die 5·3 Mol  $\text{CrCl}_3$  in 100 Mol Wasser enthielt, mit Kupferpulver bei zwei extremen Temperaturen in Thermostaten in verschlossenen Gefäßen geschüttelt und die Lösungen nach Absitzen des Kupferpulvers rasch entnommen und analysiert.

Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder. (Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ist aus den Spaltenüberschriften ohne weiteres ersichtlich.)

Tabelle 22.

Versuchs-Nummer		1	2	1
Temperatur		14·6°		75°
Eingewogen		4·5889	2·2940	4·6531
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Grammen		0·6519	0·3382	0·7039
Daraus berechnet Gramm CrCl <sub>3</sub>		1·44	0·7044	1·433
CuO in Grammen		0·0958	0·0480	0·1307
Daraus berechnet Gramm CuCl		0·122	0·0598	0·1628
Die CuCl entsprechende Menge in Grammen	CrCl <sub>2</sub>	0·151	0·0742	0·203
	CrCl <sub>3</sub>	0·195	0·0956	0·261
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen in Grammen	CrCl <sub>3</sub>	1·245	0·630	1·172
	CrCl <sub>2</sub>	0·151	0·0742	0·203
	CuCl	0·122	0·0598	0·163
	H <sub>2</sub> O	3·061	1·530	3·0930
Mol CrCl <sub>3</sub> in Mol Wasser: <i>a</i>		5·35	5·23	5·27
Mol CuCl in 100 Mol Wasser: <i>b</i>		0·725	0·710	0·959
$F = \frac{b}{a}$		0·136	0·136	0·182



Das Prinzip der Berechnung ergibt sich leicht aus den Darlegungen bei  $\text{Sn}|\text{CrCl}_3$  (p. 9). Aus dem Reduktionsfaktor  $F$  (letzte Zeile der Tabelle 22), dem Verhältnis der in Lösung vorhandenen  $\text{CuCl}$ -Menge (in Molen pro 100 Molen  $\text{H}_2\text{O}$ ) in der ursprünglich vorhandenen Menge  $\text{CrCl}_3$  (in Molen pro 100 Molen  $\text{H}_2\text{O}$ ) ergibt sich, daß in der Tat mit steigender Temperatur mehr  $\text{CrCl}_3$  reduziert und mehr  $\text{CuCl}$  gebildet wird. Es erübrigt noch einige Worte zu sagen über die Annahme, daß  $\text{Cu}$  als  $\text{CuCl}$  in Lösung geht und nicht als  $\text{CuCl}_2$ . Dies ist einmal aus Analogieschlüssen wahrscheinlich, zum zweiten haben wir beim Eindampfen der reduzierten Lösung stets die Ausscheidung des charakteristisch weißen  $\text{CuCl}^*$  beobachtet. Die Tatsache, daß  $\text{CuCl}$ , das an und für sich ziemlich schwer im Wasser löslich ist (nach unseren in einer folgenden Arbeit mitgeteilten Versuchen beträgt die Löslichkeit in 100 g Wasser 1·5 g  $\text{CuCl}$ ) in  $\text{CrCl}_3$ -, beziehungsweise gleichzeitig  $\text{CrCl}_2$ -haltigen Lösungen eine größere Löslichkeit zeigt, ist nicht unschwer zu erklären. Bekanntlich löst sich  $\text{CuCl}$  in konzentrierter Salzsäure ziemlich stark, was in diesem Falle auf Bildung einer Verbindung, beziehungsweise von Komplexionen in der Lösung hindeutet. Auch haben Pomea und Gabi (Rend. Linc. (5) 20, I, 464) durch Aufnahme von binären Schmelzkurven die Existenz von Verbindungen  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$  und  $\text{CuCl} \cdot 2\text{TlCl}$  nachweisen können. Wir haben durch die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von  $\text{CuCl}$  und  $\text{FeCl}_2$ , und  $\text{CuCl}$  mit  $\text{NaCl}$ , wie wir in einer folgenden Abhandlung ausführlich berichten werden, aus der gegenseitigen Löslichkeitserhöhung zeigen können, daß in der wässerigen Lösung  $\text{CuCl}$  mit  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  Verbindungen, beziehungsweise komplexe Ionen bilden muß, wenn auch die Abscheidung eines Doppelsalzes in fester Form nicht beobachtet werden kann.

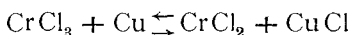
Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß  $\text{CuCl}$  befähigt ist, mit Salzsäure und den verschiedenen Metallchloriden zu

---

\* Die monomolekulare Formel  $\text{CuCl}$  ist nach Rügheimer und Rudolfi (Ann. Chem. 339, 311) und Bodländer und Storbeck (Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1 und 458) wahrscheinlich, weshalb wir diese Formel wählen. Nach der Dampfdichte-Bestimmung von Viktor Meyer ergab sich allerdings die bimolekulare Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindungen zusammenzutreten, die eine erhöhte Löslichkeit des  $\text{CuCl}$  in den Lösungen genannter Verbindungen bedingen. So erklärt sich denn auch der Umstand, daß  $\text{CuCl}$  in den untersuchten Lösungen von  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{CrCl}_2$  in großer Menge sich in Lösung befinden kann, ohne daß es in fester Form zur Abscheidung gelangen muß.

Nachdem wir also gezeigt haben, daß das System  $\text{Cu}|\text{CrCl}_3$  die Vorbedingungen besitzt, die zum Aufbau eines Skinner-Case-Elementes nötig sind, haben wir den der Gleichung



entsprechenden Vorgang elektromotorisch untersucht.

### b) Elektromotorische Untersuchungen über die Kette: $\text{Cu}|\text{CrCl}_3|\text{Kohle}$ .

Wir stellten Elemente zusammen, die als Elektrolyten eine  $\text{CrCl}_3$ -Lösung (0·53 Mol in 100 Mol Wasser) und als Elektrodenpaar einen Kupfer- und einen Kohlenstab aufwies. Wir untersuchten die elektromotorische Kraft dieser Kette sowie die Einzelpotentiale gegen eine Kalomel-Normalelektrode bei verschiedenen Temperaturen. Bemerkenswert soll noch werden, daß sich an Stelle von metallischem Kupfer auch Kupferamalgal verwenden läßt, ohne daß die Resultate, wie folgende Versuche zeigen, eine wesentliche Änderung erfahren.

Tabelle 23.

Temperatur	26°	60·5°	86·3°	96°
1. Kette $-\text{Cu} \text{CrCl}_3 \text{Kohle}^+$ (direkt gemessen)	0·730	0·766	—	0·772
2. $^+\text{NE} \text{CrCl}_3 \text{Cu}^-$ a) b)	0·250	0·280	—	0·290
	0·255	0·279	0·267	0·295
3. Einzelpotential $\text{Cu} \text{CrCl}_3$	-0·307	-0·289	-0·293	-0·293
4. $^+\text{NE} \text{CrCl}_3 $ f a) $-\text{Cu}$ -Amalgam b)	0·260	0·268	0·275	0·300
	0·262	0·270	0·271	0·296
5. Einzelpotential $\text{Cu}$ -Amalgam $ \text{CrCl}_3$	-0·300	-0·291	-0·287	-0·262
6. Einzelpotential $\text{Kohle} \text{CrCl}_3^*$	-1·058	-1·078	—	-1·077
Aus 2 und 6 ber. EMK der Kette	0·718	0·753	—	0·777

\* Nach den Versuchen Tabelle 8.

Wie aus obiger Tabelle zu sehen ist, stimmen die direkt gemessenen Werte der EMK gut mit den aus den Einzelpotentialen berechneten überein.

Um nun zu sehen, ob die Verhältnisse analog sind denen bei der Kette  $\text{Sn}|\text{CrCl}_3|\text{Kohle}$ , haben wir statt der reinen  $\text{CrCl}_3$ -Lösung eine solche in Verwendung gebracht, die bei Zimmer-temperatur mit Kupfer gesättigt war. Nach Tabelle 22 sind 0.73 Mol  $\text{CuCl}$  bei ursprünglich vorhandenen 5.3 Mol  $\text{CrCl}_3$  in 100 Molen Wasser in Lösung. Die theoretischen Überlegungen würden verlangen, daß in diesem Falle die EMK geringer sei und ihre Abnahme praktisch nur durch die Vorgänge an der positiven Kohlenelektrode bedingt sein würde. Diese Forderungen der Theorie bestätigt vollauf die in folgendem wiedergegebenen Versuchsergebnisse:

Tabelle 24.

Nr.	Temperatur	26°	58°	63°	86°	95°
1.	Kette $\bar{\text{Cu}} \text{CrCl}_3 \overset{+}{\text{Kohle}}$ direkt gemessen	0.193	0.205	—	—	—
2.	$\bar{\text{Cu}}$ -Amalgam $ \text{CrCl}_3 \overset{+}{\text{K}}$ direkt gemessen	0.204 0.209	— —	0.220 0.220	0.240 0.242	— —
3.	$\overset{+}{\text{NE}} \text{CrCl}_3 \bar{\text{Cu}}$	— 0.243	0.240 —	0.241 0.241	0.245 —	0.260 0.259
4.	$\overset{+}{\text{NE}} \text{CrCl}_3 \bar{\text{Cu}}$ -Amalgam	0.241 0.244	— —	— —	0.256 —	— —
5.	Einzelpotential $\text{Cu} \text{CrCl}_3$	— -0.317	— -0.320	-0.319 —	-0.315 —	-0.300 —
6.	Einzelpotential $\text{Cu}$ -Amalgam $ \text{CrCl}_3$	-0.318	—	—	-0.304	—
7.	$\overset{+}{\text{NE}} \text{CrCl}_3 \bar{\text{Kohle}}$	0.056 0.060	0.050 0.047	— —	— —	0.060 —
8.	Einzelpotential $\text{Kohle} \text{CrCl}_3$ gemessen	-0.502	-0.511	—	—	-0.550
a)	Kette Nr. 1 theoretisch berechnet aus 5 und 8	0.185	0.191	—	—	0.200
	Kette Nr. 2 theoretisch berechnet aus 6 und 8	0.184	—	—	0.201	—

Man sieht aus diesen Versuchen deutlich, daß die oben ausgesprochenen Forderungen der Theorie erfüllt erscheinen.

### c) Stromlieferungsversuche über das Element $\text{Cu} | \text{CrCl}_3 | \text{Kohle}$ .

Läßt man ein Element, das mit  $100 \text{ cm}^3$   $\text{CrCl}_3$ -Lösung ( $5 \cdot 3$  Mol in 100 Mol Wasser) beschickt ist, bei Zimmertemperatur auf die auf p. 30 auseinandergesetzte Weise arbeiten, indem man es durch ein Kupfervoltmeter kurz schließt, so wird es unter steter Abnahme der EMK eine gewisse Arbeit leisten. Die von uns beobachteten Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 25.  
Arbeitsleistung des Elementes bei  $21^\circ$ .

Z e i t	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampère- stunden
Unmittelbar nach Stromschluß	0·585	}	0·0314
Nach: 4 Minuten	0·567		
» 18 Stunden	0·101	}	0·0064
» 23 »	0·083		
» 42 »	0·07	}	0·0262
» 50 »	0·03		
		nicht wägbar	—

Da nach zirka zwei Tagen, nachdem in Summe 0·0590 Ampèrestunden geliefert waren, das Element erschöpft schien, brachten wir dasselbe auf höhere Temperatur, bei der nach Gesagtem neue Arbeitsfähigkeit zu erwarten war. Wie man aus den Versuchen sieht, steigt die EMK bei der Temperatur von  $58^\circ$  auf einen Wert, der ungefähr, wie man aus Tabelle 24, p. 49 ersieht, dem Wert der EMK für eine bei Zimmertemperatur mit Cu gesättigte  $\text{CrCl}_3$ -Lösung entspricht. Daß er um zirka

0·04 Volt höher liegt, erklärt sich jedenfalls daraus, daß bei der vorhergegangenen Arbeitsleistung bei Zimmertemperatur vollständige Sättigung noch nicht erreicht war.

Tabelle 26.

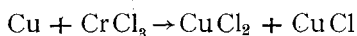
Z e i t	EMK	Abgesetztes Cu	Amperstunden	
Nach 0 Stunden	0·245	}		
» 2 »	0·0616		0·078	0·0066
» 5 »	0·0281		0·838	0·0706
» 24 »	—		0·0723	0·0610
» 48 »	0·0281		0·0515	0·0434
» 72 »	0·0370		0·0801	0·0676
» 96 »	0·0380		0·0716	0·0604
» 120 »	0·3080		0·0602	0·0508
» 124 »	0·0540			

Man sieht, daß die theoretisch geforderte Arbeitsfähigkeit bei höherer Temperatur in der Tat erreicht wird.

Auch beobachteten wir — wie bei den analogen Versuchen bei Zinn — daß die elektromotorische Kraft zunächst sinkt, nach einiger Zeit hingegen wieder ansteigt; Hand in Hand damit geht die Abscheidung eines grünen Schlammes, der hier neben Metall-Cu aus zwei Anteilen besteht: einmal aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , zum zweiten aus  $\text{CuCl}$ . Durch wiederholtes Schlämmen läßt sich derselbe in seine zwei Bestandteile zerlegen:

1. ein grünes, feines Pulver, das sich als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erwies,
2. ein weißes, krystallinisches Pulver, das als  $\text{CuCl}$  nachgewiesen wurde.

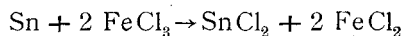
Das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verdankt seine Entstehung der Oxydation des  $\text{CrCl}_2$  durch Luftsauerstoff, wie angeführt. Hand in Hand mit dem Ausfallen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erfolgt eine Verminderung der Konzentration des Elektrolyten, womit gleichzeitig sich  $\text{CuCl}$ , das sich bei höherer Konzentration von Chromchlorid in Lösung befindet, ausfällt. Jedenfalls erweisen unsere Versuche, daß in dem Element  $\text{Cu}|\text{CrCl}_3|\text{Kohle}$  ein vollkommenes Anlogon der Skinner-Case-Elementes  $\text{Sn}|\text{CrCl}_3|\text{Pt}$  vorliegt, das, bei niedriger Temperatur erschöpft, durch Erwärmen, infolge des temperaturvariablen Gleichgewichtes



zu neuer Arbeitsleistung befähigt wird. Würde ein auch bei höherer Temperatur erschöpftes Element auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, so würde es — bei Vermeidung der sekundären Oxydation des gebildeten  $\text{CrCl}_2$  — bei neuerlichem Erwärmen wieder Arbeit zu leisten imstande sein.

## 2. Die Kombination $\text{Sn}|\text{FeCl}_3$ .

Weiterhin wollten wir unter Beibehaltung der positiven Zinnelektrode versuchen, im Skinner-Case-Element das  $\text{CrCl}_3$  durch  $\text{FeCl}_3$  zu ersetzen. Wie aus obigen Darlegungen p. 44 ff. hervorgeht, war es wieder notwendig, zunächst das Gleichgewicht



auf seine Temperaturvariabilität zu prüfen.

Tabelle 27.

Versuchstemperatur	14·5°		52°	71°
Versuchs-Nummer	1	2	1	1
Eingewogen	5·1291	3·0169	3·1577	7·2180
Gewogene Menge $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0·6923	0·4071	0·4130	0·9967

Versuchstemperatur		14·5°		52°	71°
Versuchs-Nummer		1	2	1	1
Gewogene Menge SnO <sub>2</sub>		0·6305	0·3702	0·3799	0·9116
Menge FeCl <sub>3</sub> äquiv. FeCl <sub>2</sub>		1·4030	0·8273	0·8190	1·969
Im Gleichgewicht vorhanden Mengen	SnCl <sub>2</sub>	0·8081	0·4744	0·4778	1·149
	FeCl <sub>2</sub>	1·077	0·6333	0·6378	1·5376
	FeCl <sub>3</sub>	0·0220	0·0173	0·0028	0·0020
	H <sub>2</sub> O	3·2220	1·8919	2·0393	4·532
Menge FeCl <sub>3</sub> äquiv. FeCl <sub>2</sub>		1·381	0·8105	0·8162	1·971
Ursprüngliche Mol in 100 Mol H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>3</sub> <i>b</i>	4·84	4·86	4·46	4·89
	SnCl <sub>2</sub> <i>a</i>	2·38	2·38	2·23	2·445
$F = \frac{a}{b}$		0·493	0·492	0·500	0·500

Wie aus den betreffenden analytischen Versuchen hervorgeht, wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur praktisch das gesamte FeCl<sub>3</sub> durch Sn zu FeCl<sub>2</sub> reduziert<sup>1</sup>. Die Tabelle 27 gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder.

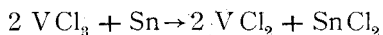
Die an die Elemente von besprochenem Typus zu stellenden Forderungen treffen also hier nicht zu, weshalb wir begreiflicherweise auf die einschlägigen elektromotorischen Untersuchungen verzichteten.

<sup>1</sup> Es ist leicht einzusehen, daß, wenn auf 2 Mol ursprünglich vorhandenes FeCl<sub>3</sub> 1 Mol SnCl<sub>2</sub> gebildet wird, also der Reduktionsfaktor *F* das Verhältnis der Mole SnCl<sub>2</sub> zu den Molen ursprünglich vorhandenen FeCl<sub>3</sub> den Wert 0·50 hat, die gesamte Menge FeCl<sub>3</sub> reduziert worden ist. Siehe letzte Zeile der Tabelle 27.

### 3. Die Kombination $\text{Sn}|\text{VCl}_3$ und die Kette $\text{Sn}|\text{VCl}_3|\text{Kohle}$ .

#### a) Analytische Untersuchung der Kombination $\text{VCl}_3|\text{Sn}$ .

Bei der Analogie der Verbindungen des Chroms mit denen des Vanadiums glaubten wir im Vanadiumchlorid  $\text{VCl}_3$  einen geeigneten Ersatz für das  $\text{CrCl}_3$  im Skinner-Case-Element zu finden. Während dreiwertiges Vanadium in konzentrierter Lösung leicht in vierwertiges Vanadium überzuführen ist, z. B. durch die Anwesenheit der Ionen edler Metalle wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  (indem Reaktionen, wie  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}$ ,  $\text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Hg}^+$  vor sich gehen, war zu vermuten, daß unedlere Metalle in entgegengesetztem Sinne wirken und bis zur Erreichung eines gewissen Gleichgewichtsstandes  $\text{V}^{+++}$  zu  $\text{V}^{++}$  reduzieren, ähnlich wie ja  $\text{V}^{+++}$  elektrolytisch, also durch Wasserstoff, in der Lösung zu  $\text{V}^{++}$  reduziert wird.  $\text{VCl}_3$ -Lösungen müßten also durch metallisches Zinn nach folgendem Schema der Reduktion unterliegen:



Wenn nun mit steigender Temperatur das Reduktionspotential zunimmt, d. h. mehr Zinn in Lösung geht, als bei tieferer Temperatur, ist nach früher Gesagtem diese Kombination wohl zum Aufbau von Elementen vom Skinner-Case-Typus geeignet.

Die von uns, in dieser Hinsicht angestellten analytischen Versuche zeigen in der Tat deutliche Analogie mit dem Gleichgewicht  $\text{CrCl}_3|\text{Sn}$ , indem  $\text{VCl}_3$ -Lösungen Zinn lösen und zwar mit steigender Temperatur in erhöhtem Maße.

Die diesbezüglichen Versuche,<sup>1</sup> die bei  $16 \cdot 2^\circ$  und bei  $58^\circ$  ausgeführt wurden, zeigen dieses Verhalten deutlich, cf. Tabelle 28. Die Bedeutung ist ohne weiteres aus den Zeilenüberschriften ersichtlich:

<sup>1</sup> In Verwendung kam eine salzsaure Lösung von  $\text{VCl}_3$ , von der  $2 \cdot 40 \text{ g}$ , ursprünglich  $0 \cdot 832 \text{ g}$   $\text{VCl}_3$ , d. i.  $7 \cdot 01$  Mol auf 100 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , enthielten.



Tabelle 28.

Temperatur	58°	16·2°
Versuchs-Nummer	1	2
Eingewogene Menge: <i>a</i> in Grammen	4·914	3·862
Darin enthalten: Sn O <sub>2</sub> in Grammen	0·512	0·359
Daraus berechnete Menge Sn: <i>b</i> in Grammen	0·403	0·283
Menge: VCl <sub>3</sub> -Lösung (Differenz <i>a</i> — <i>b</i> )	4·402	3·579
Gesamt-VCl <sub>3</sub>	1·526	1·241
Menge H <sub>2</sub> O in Grammen	2·876	2·338
Menge SnCl <sub>2</sub> in Grammen	0·644	0·452
Mol VCl <sub>3</sub> in 100 Mol H <sub>2</sub> O: <i>a</i>	7·62	7·62
Mol SnCl <sub>2</sub> in 100 Mol H <sub>2</sub> O: <i>b</i>	2·13	1·84
$F = \frac{b}{a}$	0·28	0·24

Da aus diesen analytischen Daten die Verwendbarkeit der Kombination Sn|VCl<sub>3</sub> zum Aufbau von Elementen des behandelten Typus hervorgeht, gingen wir an die

**b) elektromotorische Untersuchung der Kette Sn|VCl<sub>3</sub>|Kohle.**

Die Messung einer solchen Kette mit reiner VCl<sub>3</sub>-Lösung, die 7·6 Mol VCl<sub>3</sub> in 100 Mol H<sub>2</sub>O enthielt, sowie der Einzelpotentiale derselben ergaben folgende Resultate:

Tabelle 29.

	Temperatur	21°	59°
1	EMK der Kette $-\text{Sn}   \text{VCl}_3   +\text{Kohle}$ direkt gemessen	0·833	0·777
2	$+\text{Kohle}   \text{VCl}_3   \text{NE}^-$	0·310	0·250
3	Einzelpotential $\text{Kohle}   \text{VCl}_3$	- 0·87	- 0·81
4	$+\text{NE}   \text{VCl}_3   \text{Sn}^-$	0·509	0·512
5	Einzelpotential $\text{Sn}   \text{VCl}_3$	- 0·051	- 0·049
	Theoretisch berechnet aus 3 und 5	0·82	0·76

Sättigt man die Lösung bei Zimmertemperatur mit Sn und mißt die EMK nach Einbringen der Lösung in einen Thermostaten von 58°, so erhält man eine geringere EMK der Gesamtkette. Da überschüssiges Zinn bei unsern Versuchen als Bodenkörper vorhanden war, sinkt das Potential rasch ab, indem sich Zinn weiterhin löst, bis auch bei 58° Sättigung erreicht ist. Diesem letzterreichten Sättigungszustande bei 58° entspricht, wie die folgenden Versuche zeigen, eine EMK der Kette von praktisch gleich Null.

Tabelle 30.

Z e i t	EMK in V.
10 Uhr 35 Minuten	0·68
10 » 48 »	0·595
10 » 58 »	0·438
11 » 8 »	0·418
11 » 16 »	0·13
11 » 22 »	0·103
11 » 30 »	0·063
11 » 38 »	0·053
11 » 43 »	0·047

Kühlt man ein solches Element ab, so verbleibt die EMK am Nullwert, indem während der Abkühlung das Element eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchläuft.

Tabelle 31.

Z e i t	Temp.	EMK in V.
11 Uhr 55 Minuten	58°	0·042
12 » 0 »	48°	0·005
12 » 8 »	37°	0·005
12 » 16 »	27°	0·005
12 » 24 »	19°	0·005

Daß diese Abnahme der EMK der Gesamtkette ausschließlich bedingt ist durch die Vorgänge an der positiven Reduktions-(Kohlen-)Elektrode, zeigen die folgenden Messungen der Einzelpotentiale.

Tabelle 32.

Zeit Temperatur	11h 42 <sup>m</sup> 58°	12h 25 <sup>m</sup> 19°
+NE   VCl <sub>3</sub>   Sn <sup>-</sup>	0·512	0·510
Einzelpotential VCl <sub>3</sub>   Sn	- 0·048	- 0·050
+NE   VCl <sub>3</sub>   Kohle <sup>-</sup>	0·470	0·502
Kohle   VCl <sub>3</sub>	- 0·090	- 0·058
EMK der Kette berechnet	0·042	0·008
EMK der Kette gemessen	0·047	0·005

### c) Stromlieferungsversuche im Element Sn | VCl<sub>3</sub> | Kohle.

Nachdem also auch die elektromotorische Untersuchung ergab, daß das Element VCl<sub>3</sub> | Sn | Kohle sich als geeignet erwies im

Sinne der behandelten elektrolitischen Thermoelemente zu fungieren, haben wir ein größeres Element mit  $100\text{ cm}_3$   $\text{VCl}_3$ -Lösung ( $7.6$  Mol  $\text{VCl}_3$  in  $100$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) zunächst im Thermometer bei  $21^\circ$  arbeiten lassen, indem es durch ein Kupfervoltmeter geschlossen wurde und haben dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle 33.

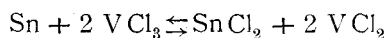
Z e i t	EMK	Abgeschie- dene Cu- Menge	Ampère- stunden
Im Momente des Eintauchens	0.841	}	0.00776
Nach 0 Stunden 2 Minuten	0.505		
> 0 > 8 >	0.479		
> 0 > 28 >	0.468		
> 5 > 24 >	0.187	}	0.01358
> 24 > — >	0.028		

Da nach weiteren 24 Stunden keine Stromlieferung im Cu-Voltmeter zu beobachten war, brachten wir das Element auf  $58^\circ$  (während der Zeit des Temperatúrausgleiches waren, wie in den früheren Fällen, um Lokalaktion zu vermeiden, die Elektroden entfernt worden). Wie man nun aus den folgenden Versuchsdaten sieht, steigt die EMK auf den in Tabelle 30, p. 56 ersichtlichen, dieser Temperatur entsprechenden Anfangswert von  $0.68$  und das Element leistet neuerdings Arbeit, indem gleichzeitig die EMK der Kette stetig abnimmt.

Tabelle 34.

Z e i t	EMK	Abgeschie- dene Cu- Menge	Ampère- stunden
0 Stunden	0·68	} 0·0246 } 0·2389 } 0·1214 } 0·1383 } 0·1512 } 0·1594 } 0·1295 } 0·1222 } 0·0960 } nicht wägbar	0·0208
24 »	0·26		0·201
48 »	0·11		0·1024
72 »	0·096		0·1164
96 »	0·106		0·1274
120 »	0·131		0·134
144 »			0·1092
168 »			0·1028
192 »			0·0810
216 »			
230 »	0·194		

Wie man sieht, ist die Stromlieferung eine gegenüber den früher beschriebenen Elementen besonders starke. Wir sind jedoch nicht geneigt, diese allein auf Kosten der elektromotorischen Wirksamkeit der Reaktion



zu setzen. Zweifelsohne erfolgt nebenher Assimilation von Sauerstoff, ähnlich wie wir es bei Element  $\text{Sn}|\text{CrCl}_3|\text{Kohle}$  unter Abscheidung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  beobachtet haben, hier jedoch ohne Abscheidung einer festen Phase.

Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die EMK nicht den absoluten Nullwert erreicht, sondern nach Erreichung eines Minimumwertes wieder etwas ansteigt.

Als wir dieses Element, das bei 58° keinen nennenswerten Strom mehr zeigt, abkühlten, konnten wir deutlich die Abscheidung von metallischem Zinn beobachten, die auf Kosten der obenerwähnten Reaktion erfolgt. Irgendeine andere Abscheidung fand nicht statt. Wir entfernten nun das am Boden und an den Wänden des Gefäßes abgesetzte Zinn durch Filtrieren und brachten die Lösung wieder auf 58°. Dadurch konnten wir das Element zu neuerlicher Stromlieferung zwingen, Tabelle 35, wengleich ein Ansteigen des Potentials auf den erwarteten Wert von 0·68 Volt nicht erfolgte. Dieser letzte Umstand scheint uns darauf hinzuweisen, daß in diesem Element neben den durch obige Gleichung darstellbaren reversiblen Vorgang noch bei längerer Arbeitsleistung des Elementes ein zweiter irreversibler, lokal aktiver Vorgang, jedenfalls eine Sauerstoffaufnahme durch die reduzierte Lösung erfolgt.

Tabelle 35.

Lösung vom Versuche, Tabelle 34, nach Entfernung des beim Abkühlen ausgeschiedenen Zinns wieder auf 58° gebracht.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden		
0 Stunden	0·183	}	}		
24 "	—			0·0586	0·0494
48 "	—			0·0295	0·0248
72 "	—			0·0245	0·0206
96 "	0·046			0·0290	0·0244
120 "	0·205			0·0279	0·0236
144 "	0·12			0·0011	0·0010

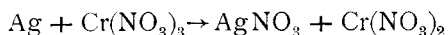
Hierfür spricht auch der Umstand, daß die Stromlieferung beim zweiten Erhitzen eine bedeutend geringere ist als beim

ersten. Sieht man jedoch ab von diesem sekundären Vorgang, so kann man sagen, daß auch im Element  $\text{Sn}|\text{VCl}_3|\text{Kohle}$  ein Element vorliegt, das dem im I. Teil beschriebenen Skinner-Case-Element, in welchem sich ja übrigens auch solche sekundäre Vorgänge realisieren lassen, ganz analog ist.

#### 4. Die Kombination $\text{Ag}|\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und die Kette $\text{Ag}|\text{Cr}(\text{NO}_3)_3|\text{Kohle}$ .

##### a) Gleichgewichtsbestimmungen des Systems $\text{Ag}|\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

Beim Versuche, die negative Zinnelektrode in dem Skinner-Case-Element durch eine Silberelektrode zu ersetzen, war es von vornherein erforderlich, die Chromchloridlösung (wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorsilbers) durch einen Elektrolyten zu ersetzen, dessen Anion mit Ag ein lösliches Salz bildet. Wir wählten deshalb Chromnitrat als Elektrolyt und untersuchten die Existenz und den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht.



$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen bestimmter Konzentration wurde bei zwei extremen Temperaturen (75 und 51°) in **geschlossenen** Gefäßen mit metallischem Silber als Bodenkörper geschüttelt und die rasch entnommene Probe der Lösung analysiert.

Die folgende Tabelle gibt die gewonnenen Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle 36.

Versuchstemperatur	75·5°		51°		
	1	2	1	2	3
Eingewogene Menge in Grammen	2·0787	1·1651	3·8104	2·9291	6·7859
Darin enthalten $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Grammen	0·2900	0·1619	0·4665	0·3706	0·8301
Daraus berechnet Cr Gramm	0·1984	0·1108	0·3192	0·3536	0·5687

Versuchstemperatur		75·5°		51°		
Versuchsnummer		1	2	1	2	3
In der Lösung enthalten AgCl		0·2697	0·1499	0·3101	0·2391	0·5554
Daraus berechnet Ag		0·2030	0·1128	0·2334	0·1800	0·4180
Gesamtmenge Cr als $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$		0·9082	0·5072	1·4510	1·1610	2·6030
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ äquivalent $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$		0·4794	0·2489	0·5150	0·3971	0·9223
Im Gleichgewicht vor- handene Mengen in Grammen	$\text{AgNO}_3$	0·3109	0·1776	0·3675	0·2835	0·6583
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0·4333	0·2583	0·9360	0·7639	1·6807
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	0·3312	0·1840	0·3808	0·2937	0·6820
	$\text{H}_2\text{O}$	0·4157	0·2820	1·0559	0·7207	1·8439
In 100 Mol Wasser	Ursprünglich Mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 : a$	16·5	13·6	10·3	12·2	11·2
	Mol $\text{AgNO}_3 : b$	8·12	6·69	3·68	4·18	4·01
$F = \frac{b}{a}$		0·494	0·492	0·357	0·342	0·356

Die Bedeutung der einzelnen Spalten der Tabelle ist ohne weiteres aus den Überschriften ersichtlich, das Prinzip der Berechnung ganz analog dem auf p. 9 dargelegten.

Wie man sieht, geht Silber reichlich in Lösung und zwar mit steigender Temperatur in steigendem Maße, indem das in der letzten Zeile der Tabelle 36 mitgeteilte Verhältnis der Mole  $\text{AgNO}_3$  zu den ursprünglich vorhandenen Molen  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  in 100 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  mit steigender Temperatur ansteigt. Während das Verhältnis der Mole  $\text{AgNO}_3$  zu den ursprünglich vorhandenen  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  bei 51° 0·35 ist, beträgt es bei 75·5° 0·49.

Die vorliegende Kombination wäre von diesem Gesichtspunkt aus also sehr geeignet zum Aufbau von elektrolytischen Thermoelementen vom Skinner-Case-Typus.



Wir gingen daher daran, die Kombination elektromotorisch zu untersuchen.

**b) Elektromotorische Untersuchung der Kette  $\text{Ag}|\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   
Kohle.**

Die nach der bekannten, auf p. 21 beschriebenen Methode gewonnenen Versuchsdaten über die EMK dieser Kette und die Einzelpotentiale der beiden Elektroden bei Verwendung einer reinen 12 Mol  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  in 100 Mol Wasser enthaltenden Lösung gibt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle 37.<sup>1</sup>

	Temperatur	14°	58°	96°
1.	Kette $+\text{Ag} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 $ Kohle <sup>+</sup>	I. Anfangs 0·246 stei- gend. Wert bis konstant 0·585 II. Anfangspot. 0 = 0·326 Zeit = 20' = 0·599 Zeit = 30" = 0·597	I. 0·313 II. 0·310 III. 0·305 Konst. Endwert	I. 0·340 II. 0·359 Konst. Endwert
2.	Kette 2 +Kohle   Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   NE <sup>-</sup>	I. 0·626 II. 0·580 III. 0·607 IV. 0·601 V. 0·612 VI. 0·630  i. M. 0·608	I. 0·650 II. 0·649  i. M. 0·650	I. 0·758 II. 0·759 III. 0·768 IV. 0·848 V. 0·750  i. M. 0·756
3.	Kohle   Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	— 1·168	— 1·210	— 1·316
4.	Kette $+\text{Ag} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 $ NE <sup>-</sup>	I. 0·040 II. 0·040	I. 0·368 II. 0·370	0·410
5.	Ag   Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	— 0·60	— 0·929	— 0·970
6.	Aus 3 und 5 berechnet	0·568	0·281	0·346

Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß hier die EMK der beschriebenen Kette anfangs ganz klein ist, bald jedoch ansteigt und einen konstanten Endwert erreicht. Für die

<sup>1</sup> Die römischen Ziffern hier und in Tabelle 38 bedeuten Daten verschiedener Versuchsreihen.

<sup>2</sup> Von den Versuchen der Spalte 2 ab, sind nur die konstanten Endwerte der EMK mitgeteilt.

Messung der Einzelpotentiale wurde erst das Eintreten dieses Konstantwertes abgewartet.

Das Erreichen des konstanten Endwertes erfolgt enorm rasch. So beobachteten wir, während in vorstehenden Versuchen die Kohlenelektrode stets positiv ist, einigemale beim Messen der EMK im Moment des Eintauchens der Elektroden eine entgegengesetzt gerichtete EMK von zirka 0·25 Volt, — also Kohle negativ — die innerhalb weniger Minuten ihr Vorzeichen änderte und die normalen, in obiger Tabelle angeführten Werte erreichte. Je höher die Versuchstemperatur, desto rascher erfolgt dieses Einstellen des konstanten Endwertes der EMK. Dieses eigenartige Verhalten ist jedenfalls, wie wir noch weiter unten ausführen werden, zurückzuführen auf Passivitätserscheinungen der Silberelektrode. Ist diese untersuchte Kette den früher besprochenen analog, müßte, wenn man bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung verwendet, die EMK der Gesamtkette abnehmen und diese Abnahme in erster Linie durch die Abnahme des Reduktionspotentials an der Kohlenelektrode bedingt sein. Folgende Tabelle gibt die Werte der EMK der besprochenen Kette sowie die Einzelpotentiale bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Tabelle 38.<sup>1</sup>

Temperatur	1 Kette -Ag Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   +Kohle	2 Kette  +Kohle Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NE-	3 Kohle Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4 Kette +Ag Cr- (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NE	5 Ag(Cr NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	EMK der Kette ber. a. d. Ein- zelpot. 3 bis 5
14°	I. 0·140 II. 0·148 III. 0·156 i. M. 0·148	I. 0·608 II. 0·611	— 1·170	I. 0·467 II. 0·470	— 1·029	— 0·141
58°	I. 0·239 II. 0·240	I. 0·703 II. 0·710 III. 0·707 i. M. 0·706	— 1·266	I. 0·470 II. 0·460 III. 0·453 i. M. 0·462	— 1·022	0·244
96°	I. 0·237 II. 0·237	I. 0·703 II. 0·709 i. M. 0·706	— 1·266	— 4·468	— 1·028	0·38

<sup>1</sup> Auch hier wurden nur die konstanten Endwerte berücksichtigt. Die verwendete Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung war bei Zimmertemperatur gesättigt.

Wie aus diesen Versuchen deutlich hervorgeht, ist das Verhalten dieser untersuchten Kette wesentlich verschieden von dem der übrigen Ketten. Es bleibt nämlich trotz Sättigung mit Ag das Reduktionspotential (Einzelpotential Kohle|Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Tabelle 38, Spalte 3) praktisch unverändert. Die Abnahme der EMK dieser Kette ist in allererster Linie auf Veränderungen an der Silberelektrode zurückzuführen, die sich dahin äußern, daß das Silber deutlich edler wird.

Dieses letztere Verhalten kann natürlich keinesfalls auf die Anhäufung der Silber-Ionen in der Lösung allein zurückgeführt werden. Wir möchten die beobachteten Versuchsdaten folgendermaßen interpretieren:

Die Kette wirkt zwar primär in der vermuteten, dem Vorgang in den übrigen Elementen vom Skinner-Case-Typus analogen Weise. Allein das bei diesem Vorgang gebildete Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist so unbeständig, daß es unter Atmosphärendruck, möglicherweise auch unter Sauerstoffaufnahme, zerfällt, so daß keine nennenswerte dauernde Anreicherung an Cr<sup>++</sup>-Ionen erfolgt. Wir beobachteten, daß bei Sättigung von Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Silber in offenem Gefäß<sup>1</sup> Entwicklung von Stickoxyden eintrat. Diese, wie Nitration überhaupt, haben in ganz besonderem Grade die Eigentümlichkeit, Metalle passiv zu machen, und so vermuten wir, daß die Silberelektrode nach Sättigung der Lösung mit Ag je nach der Temperatur verschiedene Passivitätszustände annimmt, also edler wird. Damit würde der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden geringer und die EMK der gesamten Kette nimmt, wie unsere Versuche es zeigen, deutlich ab.

### c) Stromlieferungsversuche

Kurz soll noch bemerkt werden, daß wir die Stromlieferung dieser Kette in größerem Maße (100 cm<sub>3</sub> des Elektrolyten) sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 58° untersuchten. Die Strommengen sind aber so gering, daß sie mit dem Kupfer-

---

<sup>1</sup> Die analytischen Versuche waren in geschlossenen Gefäßen vorgenommen worden.

voltmeter im Gegensatz zu den früheren Fällen nicht nachzuweisen sind, weshalb wir auch auf die Wiedergabe der näheren Resultate verzichten.

### 5. System $\text{FeCl}_3|\text{Cu}$ .

Wir schüttelten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung von bestimmter Konzentration mit feinverteiltem Kupfer bei zwei extremen Temperaturen in gut verschlossenen Gefäßen.

Aus den in folgender Tabelle mitgeteilten Analysen ergibt sich, daß  $\text{FeCl}_3$  durch Kupfer reduziert wird, Kupfer in Lösung geht, und zwar, wie wir im folgenden sehen, wieder als  $\text{CuCl}$ .

Tabelle 34.

Temperatur	Eingewogen	Gefundenes $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Daraus berechnetes $\text{FeCl}_3$	Gefundenes Cu	Daraus berechnetes	
					CuCl	$\text{FeCl}_2$
14·6°	3·6504	0·5019	1·02	0·1959	0·244	0·312
	3·5429	0·4859	0·987	0·1908	0·237	0·303
75·2°	6·0568	0·7881	1·60	0·3364	0·418	0·614
	4·4011	0·5798	1·18	0·2405	0·299	0·383

Doch ist dieses System zum Aufbau von Ketten im besprochenen Sinne nicht geeignet. Einmal variiert die in Lösung gegangene Menge Cu nur ganz wenig mit der Temperatur, zum zweiten scheidet sich im System neben dem als Bodenkörper vorhandenen metallischen Kupfer noch festes  $\text{CuCl}$  aus. Es entspricht daher dem in Lösung befindlichen  $\text{CuCl}$  nicht die daraus berechnete Menge  $\text{FeCl}_2$ , sondern es ist noch mehr  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert worden, als in der letzten Spalte der vorhergehenden Tabelle mitgeteilt wurde; denn auch das als Bodenkörper vorhandene  $\text{CuCl}$  verdankt seine Entstehung der Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{FeCl}_2$ .

Diese Erscheinung des Auftretens eines Bodenkörpers beim obigen Reduktionsgleichgewicht macht jedoch diese Kombination wenig geeignet zu Ketten der oben beschriebenen Art. Hingegen bietet das System ein gewisses Interesse, weil

sich ergibt, daß ähnlich, wie schon bei  $\text{CrCl}_3|\text{Cu}$  bemerkt, das schwerlösliche  $\text{CuCl}$  in den genannten Lösungen eine Löslichkeitserhöhung erfährt. Dies deutet darauf hin, daß in der Lösung ein Doppelsalz, beziehungsweise Komplex-Ionenbildung eingetreten ist. Hierfür spricht auch die folgende beobachtete Erscheinung:

Verdünnt man die Lösung von  $\text{FeCl}_3$ , die mit Kupferpulver gesättigt war und  $\text{CuCl}$  als Bodenkörper enthielt, mit Wasser, so fällt ein weißes Pulver mit einem bräunlichen Stich aus. Auf einem Tonscherben getrocknet ergaben  $0.2300\text{ g}$  bei der Analyse folgende Resultate:

$$\begin{aligned} &0.2332\text{ g CuO} \\ &0.0087 \text{ » Fe}_2\text{O}_3. \end{aligned}$$

Die gefundene Menge  $\text{CuO}$  entspricht  $0.290\text{ g CuCl}$ , was nach Abzug des jedenfalls als Verunreinigung anzusprechenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine gute Übereinstimmung mit der abgewogenen Menge ergab. Die in einer besonderen Abhandlung mitgeteilten Versuche über die gegenseitige Löslichkeit von  $\text{CuCl}$  und  $\text{FeCl}_2$  ergaben nämlich, daß die nicht unmögliche Annahme einer Mischkrystallbildung nicht zutreffend ist.