

**3. Elektrolytische Zellen mit gasförmigem
Lösungsmittel;
von August Hagenbach.**

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass Lösungen von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd (SO₂) Elektrolyte sind, auch wenn dieselben über die kritische Temperatur erhitzt werden, d. h. dass die schweflige Säure bei hohen Temperaturen unter Druck ein Gas ist mit dissociirender Eigenschaft. Es stellte sich heraus, dass mit steigender Temperatur der Widerstand der flüssigen Lösungen zunahm und zwar nach der kritischen Temperatur hin sehr erheblich, um oberhalb mit steigender Temperatur nur noch mässig sich zu vergrössern.

Dass die Leitung eine elektrolytische ist, konnte nachgewiesen werden durch Polarisaton. Auch im Dampf (gesättigt) über der Flüssigkeit sowie im überhitzten Dampf konnte sowohl Leitfähigkeit wie auch Polarisaton gemessen werden.

In einer Abhandlung²⁾ wurden dann die ausführlichen quantitativen Messungen über die Widerstandsänderungen von verschiedenen Salzlösungen bis über die kritische Temperatur mitgeteilt. Die Messungen wurden mit hohen Potentialen und mässig empfindlichem Galvanometer ausgeführt.

Im Anschluss daran sind von Hrn. Eversheim³⁾ Messungen von Widerstand und Dielektricitätsconstanten in schwefliger Säure, Monochloräthan (C₂H₅Cl) und Aether ((C₂H₅)₂O) gemacht worden und dabei sind nach der Brückenmethode mit Flüssigkeitswiderständen meine Resultate vollständig bestätigt worden.

1) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **1**. p. 481. 1900.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. **5**. p. 276. 1901.

3) P. Eversheim, Inaugural-Dissertation, Bonn a. Rh. und Ann. d. Phys. **8**. p. 539. 1902.

Inzwischen war eine Arbeit von den Herren Walden und Centnerszwer¹⁾ über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel erschienen, in der auch die Leitfähigkeit von Lösungen bis zum kritischen Punkt verfolgt wurde. Die Verfasser kamen zu dem Ergebnis, dass *das Leitvermögen bei der kritischen Temperatur verschwindet* und sie sprechen sich dahin aus, dass *die elektrolytische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorrufoende Dissociation an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft sei.*

Es ist mir unschwer zu erklären, weshalb dies abweichende Resultat gefunden wurde. Die Widerstände nehmen nämlich vor dem absoluten Siedepunkt stark zu und erreichen leicht Werte bis 10^6 Ohm. Die gewöhnliche Brückenmethode gestattet aber nicht solche Widerstände telephonisch zu bestimmen, weil das Tonminimum des Widerstandes durch zu grosse Capacität und Selbstinduction der Vergleichswiderstände gestört und nicht mehr zu erkennen ist.

Es schien mir nun vor allem passend, noch einen weiteren Beweis für die elektrolytische Leitfähigkeit in Gaslösungen zu erbringen.

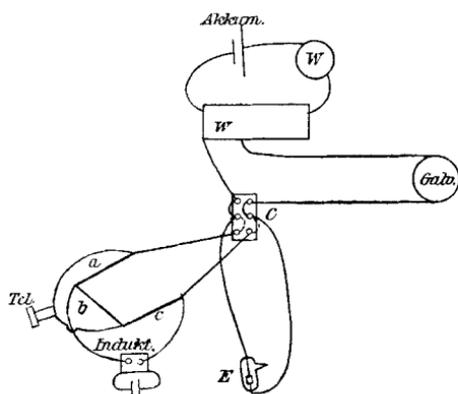
Ich construirte mit zwei verschiedenen Metallen und der Lösung eines beliebigen Salzes in schwefliger Säure ein Element, erhitze dasselbe und bestimmte die elektromotorische Kraft. Wenn auch noch oberhalb der kritischen Temperatur das Element einen Strom zu liefern im stande ist, also eine elektromotorische Kraft besitzt, so ist es über jeden Zweifel erhaben, dass die Lösung ein Elektrolyt ist.

Da es nicht darauf ankam, ein constantes Element zu bauen, so war es gleichgültig, welches Salz und aus welchem Material die Elektroden gewählt wurden. Ich benutzte ein möglichst stark lösliches Salz, welches zugleich eine gute Leitfähigkeit aufwies. Ein Gefäss mit zwei cylindrischen Platinelektroden ineinander in einem Abstände von ca. 1 mm, wie es in der Arbeit von Eversheim (l. c.) beschrieben ist, wurde dazu benutzt und zwar wurde die eine Elektrode galvanisch verkupfert. Das Gefässchen wurde in der früher beschriebenen Weise gefüllt mit absolut trockenem chemisch reinem SO_2 ;

1) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 514. 1902.

vorher war dasselbe leer und mit einigen Milligrammen Rubidiumjodid gewogen. Im passenden Moment wurde das Element zugeschmolzen. Der Inhalt war luftfrei, eine weitere Wägung ergab die Concentration.

Da es wünschenswert war, zugleich Widerstand und elektromotorische Kraft zu bestimmen, so musste nun das Element entweder in eine Brückencombination oder in eine Compensationseinrichtung geschaltet werden können. Die Schaltung war, wie das Schema (Figur) zeigt, folgende. Das Element E



konnte entweder mittels des Commutators C als vierter Widerstand in die Brücke geschaltet werden, in der zwei gleiche Flüssigkeitswiderstände a und b und ein variabler c sich befanden (c und E parallel lagen noch variable Capacitäten), oder E konnte in den Zweigwiderstand der Compensationseinrichtung gelegt werden.

Der Ballastwiderstand W betrug 10000 Ohm. Der Abzweigwiderstand w war 10000 Ohm, mit Intervallen von 0,1 einschaltbar. Das Galvanometer ein Deprez-d'Arsonval-Instrument von Siemens & Halske, hatte eine Empfindlichkeit von $1,23 \cdot 10^{-10}$ Amp./Sct. und einen Gesamtwiderstand von 10000 Ohm. Als Compensationselement diente ein kleiner Accumulator, dessen elektromotorische Kraft mittels eines Siemens'schen Präcisionsvoltmeters zu 2,03 Volt bestimmt wurde. Um Polarisationen zu vermeiden, war noch ein Contact eingeschaltet, sodass immer nur kurze Zeit der Stromkreis des zu messenden Elementes geschlossen war; ausserdem war es auch möglich das Element als elektromotorische Kraft zu benutzen und durch den Galvanometerausschlag nach dem Ohm'schen Gesetz die elektromotorische Kraft zu berechnen.

Das Gefäss wurde zuerst geprüft im Luftbad, ob es den Druck aushielt, alsdann wurde es in der Schüttelvorrichtung

von Eversheim in ein Oelbad eingesetzt, sodass in jedem Moment das Element geschüttelt und die Temperatur im Oelbad ausgeglichen werden konnte. Ein Thermometer, das in etwa drei Meter Entfernung mit einem Fernrohr abgelesen wurde, zeigte die herrschende Temperatur des Oelbades an. Während der Erwärmung wurde abwechselnd von Hrn. Eversheim die Temperatur und Widerstand, von mir die elektromotorische Kraft bestimmt.

Ich lasse hier die Daten getrennt folgen. Die Temperaturen sind nicht reducirt, infolge dessen alle etwas zu niedrig.

Erwärmung.	
Widerstand in Ohm	Temperatur in C. ^o
9 500	135
13 150	140
23 950	145
34 450	149
79 750	152,5
109 750	154
486 500	156,5 K. T.
526 100	157 „
565 700	157,5 „

} Krit. Zustand

Abkühlung.	
156 250	153
14 950	126

Die Widerstandscapacität C des Gefäßes wurde nachher bestimmt mit Gypslösung

$$C = 0,1025.$$

Die Concentration war

$$\frac{3,1 \text{ mg}}{0,3626 \text{ g SO}_2} = 0,855 \text{ Proc.}$$

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ergab folgende Werte. Die Bezeichnung g hinter den Werten bedeutet unmittelbar vorher umgeschüttelt. Platin war aussen positiv gegen Kupfer.

E.M.K. in Volt	Temp. in C. ^o	E.M.K. in Volt	Temp. in C. ^o
0,0667	26	0,145 g	144
0,0689 g	27	0,147	148
0,0797	33	0,132	150,5
0,0850 g	33	0,132 g	152,5
0,0900	46	0,130	154
0,0930	46	0,130 g	155
0,100	62	0,125 g	156 K. T.
0,107 g	66	0,117 g	157 „
0,110	72	0,115 g	157 „
0,116 g	74	0,118 g	157 „
0,121	90	0,111 g	155 „
0,128 g	91	0,111 g	155 „
0,116	101,5		
0,123 g	104	0,111 { Elektroden oben im Dampf }	154
0,121	109,5	0,112 g { Elektrod. wieder in Lösung }	153
0,141	117		
0,153 g	119,4	0,102	152,5
0,162	128	0,0950	148
0,163 g	132	0,0800 g	143
0,164	137	0,0670	129
0,161	138,5	0,0650	127
0,154	143,5		

} Krit. Zustand

Hierauf wurde das Gefäß sich selbst überlassen und am andern Morgen (15 Stunden später) wieder die elektromotorische Kraft gemessen und beinahe gleich Null gefunden:

$$- 0,0033 \text{ V.} \qquad 17^{\circ}.$$

Das Minuszeichen bedeutet, dass jetzt das Element in der umgekehrten Richtung einen geringen Strom zu liefern im stande war.

Der Moment, wo der kritische Zustand erreicht war, konnte sehr genau festgestellt werden durch die gleichzeitig ausgeführte Widerstandsmessung, indem ein Umschütteln des Gefäßes das Tonminimum unverändert lässt, während unterhalb desselben ein Unterschied ist, ob die Elektroden im Dampf oder in der Flüssigkeit sind.

Die Lösung befand sich circa eine halbe Stunde im kritischen Zustand und man konnte beliebig oft die Compensationsmessung ausführen. Man hat in diesem Fall ein stromgebendes Element, Metall-Gaslösung-Metall, was durch dies

Experiment gezeigt werden sollte. Der Uebergang in den kritischen Zustand änderte an der elektromotorischen Kraft des Elementes nichts. Ausserdem gelang es auch unterhalb der kritischen Temperatur, bei 154° , die elektromotorische Kraft im gesättigten Dampf zu compensiren; sie erwies sich nicht merklich verschieden von der in der Lösung. Wurde das Element mit den Elektroden im Dampf durch das Galvanometer direct geschlossen, so erhielt man einen Ausschlag von 60 Sct., d. h. einen Strom von circa $70 \cdot 10^{-10}$ Amp., woraus sich der Widerstand im gesättigten Dampf, circa 1° unter der kritischen Temperatur, zu 10^{-8} Ohm berechnet.

Wie zu erwarten war, trat bei Gegenwart von Kupfer eine Zersetzung des Rubidiumjodids ein. Die anfängliche Lösung des Rubidiumjodids war rot gefärbt. Das Absorptionsspectrum ist schon früher bestimmt.¹⁾ Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass voraussichtlich immer etwas Zersetzung der Jodide eintritt und somit freies Jod in der Lösung vorhanden ist. Die Kupferelektrode wurde von dem Jod angegriffen und der dünne galvanische Ueberzug nach und nach aufgezehrt. Dadurch erklärt sich auch ohne weiteres die nachherige Abnahme der elektromotorischen Kraft auf Null. Die Lösung war auch am folgenden Morgen nicht mehr rot, sondern nur schwach gelb gefärbt und der Widerstand etwas erhöht. Der unlösliche Ueberzug von Jodkupfer gab keine messbare elektromotorische Kraft; man hatte jetzt nur noch zwei Platinelektroden. Davon überzeugte ich mich auch nachher, indem ich in das Gefäss eine wässrige Salzlösung einfüllte und als elektromotorische Kraft 0,0025 fand, eine Grösse, wie es bei Platinelektroden mit Leichtigkeit vorkommt. Nach Reinigen des Gefässes und der Elektroden mit Salzsäure betrug die elektromotorische Kraft sogar 0,013. Auf die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur will ich keinen Wert legen, weil das Element infolge der Jodirung der Kupferelektrode dadurch Aenderungen aufwies; ich betone nur, dass die elektromotorische Kraft von rund 0,1 Volt ebensogut im Gaselement wie im Flüssigkeitselement messbar ist.

1) A. Hagenbach, l. c.

Damit ist gezeigt, dass man ein Element construiren kann aus zwei Metallen und einer Gaslösung, die sich oberhalb der kritischen Temperatur befindet, ebenso wie aus zwei Metallen und einem Dampf, in dem ein Salz gelöst ist. Die Salze müssen also in beiden Fällen teilweise dissociirt sein und die Dissociationsfähigkeit ist nicht nur an den flüssigen Zustand gebunden, sie ist im Gaszustand nur herabgesetzt.

Hrn. Eversheim, der mir bei dieser Untersuchung behülflich war, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.

Bonn, Physikalisches Institut, 29. März 1902.

(Eingegangen 1. April 1902.)
