

Widerstand des äusseren Stromkreises, bei dem das Instrument benutzt werden soll, so wird es dann am brauchbarsten sein, wenn dieser äussere Widerstand gerade derjenige ist, bei dem Aperiodicität eintritt. Wir finden dann aus

$$W_{ap} = 0,01415 H^2$$

die zugehörige Feldstärke und können aus der Empfindlichkeitskurve sofort sagen, wie gross der Ausschlag für eine bekannte Spannung sein wird. Nehmen wir z. B. an, wir hätten im Stromkreis den Widerstand $280 + 720 = 1000 \Omega$, so würde das Instrument bei einer Feldstärke von 266 Einheiten am brauchbarsten sein und dabei einen Ausschlag von 14,8 Skalenteilen für 10^{-5} Volt ergeben. Wollte man statt dessen das Instrument bei einer Feldstärke von

$$841 = 266 \cdot \sqrt{10},$$

so müsste man einen Widerstand von 9540Ω in den Stromkreis einschalten, um Aperiodicität eben zu erzielen. Dann gäbe das Instrument für 10^{-5} Volt aber nur noch einen Ausschlag von 4,53 Skalenteilen, d. h. die Empfindlichkeit wäre auf den 3,25. Teil gesunken. Des Coudres berechnet für einen gleichen

Fall eine 3,16mal kleinere Empfindlichkeit, die Uebereinstimmung mit dieser experimentell gefundenen Zahl ist eine befriedigende.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen den Weg, auch ein d'Arsonval-Galvanometer zu einem für jeden Widerstandsbereich brauchbaren Instrument zu machen. Man braucht nur den permanenten Magneten durch einen Elektromagneten zu ersetzen. Hat man dann für jede Feldstärke den aperiodisch machenden Widerstand bestimmt, kennt auch die Abhängigkeit der Feldstärke von der Stärke des Erregerstromes, so ist man im stande, durch einen kleinen Handgriff sich ein für jeden beliebigen äusseren Widerstand hochempfindliches Instrument herzustellen.

Die Ausführung der vorstehenden Messungen geschah mit den Instrumenten der Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik. Ein Teil der deutschen Galvanometer wurde mir von den betreffenden Firmen in dankenswerter Weise geliehen.

Rostock, Ende März 1901.

(Eingegangen: 22. Mai.)

ZUR CHLORKNALLGASKETTE.

Von *Erich Müller*.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)



Herr Iwan Akunoff hat in dieser Zeitschrift 7, Heft 23 einen Aufsatz „Zur Thermodynamik der Chlorknallgaskette“ veröffentlicht, in welchem er die Ergebnisse einer Untersuchung wiedergibt, die er auf Vorschlag des Herrn Professor Nernst ausgeführt hat.

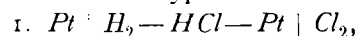
Er kritisiert dort die Betrachtungen, die ich in dieser Zeitschrift 6, Heft 48 und 49 über das Entladungspotential des Chlors angestellt habe, abfällig, indem er schreibt:

„Dieselben (meine Betrachtungen) erscheinen mir, soweit ich sie überhaupt habe verstehen können, den gewichtigsten Bedenken ausgesetzt“, und weiter unten: „Da schliesslich die kleine thermodynamische Studie, die ich im folgenden mitteile, uns die Reversibilität der Chlorknallgaskette exakt beweisen dürfte, so kann ich es mir wohl ersparen, auf die zahlreichen Einwände einzugehen, die gegen Herrn Müllers Betrachtungen zu erheben sind.“

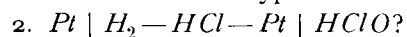
Aus diesem Aufsatz geht hervor, dass das, was Herr Akunoff von meinen Betrachtungen verstanden hat, nicht das Wesentlichste ist, indem er die von mir gemachte und durch Kurven wiedergegebene Beobachtung, dass bei der Elektrolyse, resp. bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung einer Chloridlösung sich oberhalb desjenigen sogen. Knickpunktes, dem man die Entladung der Cl -Ionen zuschreibt, sich noch weitere Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve zu erkennen geben, gänzlich mit Stillschweigen übergeht.

Er ist nur auf die eine der von mir aufgeworfenen Fragen eingegangen:

Handelt es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette des Typus



oder um eine solche vom Typus



Die Entscheidung hierüber glaubt er auf dem Wege zu erbringen, dass er

a) die Reversibilität der Chlorknallgaskette, unter der Voraussetzung, dass sie vom Typus 1 ist, exakt nachweist, und

b) feststellt, dass Reversibilität nicht vorhanden ist, wenn sie vom Typus 2 ist.

Wäre dieses Herrn Akunoff in der That einwandfrei gelungen, dann würde damit gleichzeitig nur erwiesen sein, dass die Entladung der Cl -Ionen, wie bisher angenommen, bei 1,31 Volt stattfindet, und dass dieser Punkt nicht durch eine Depolarisation der Salzsäure, resp. durch eine primäre Bildung der unterchlorigen Säure gekennzeichnet ist, und ich würde diese Frage für erledigt ansehen. Dann aber bliebe immer noch die Hauptfrage zu beantworten, welchen Vorgängen an der Anode man die oberhalb des Potentials 1,31 Volt auftretenden Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve zuschreiben soll, wenn man überhaupt auf dem Standpunkt steht, derartigen Knickpunkten eine Bedeutung beizumessen.

Wem an der Erforschung der thatsächlichen Verhältnisse liegt, der darf bei der Prüfung einer bestehenden Theorie Erscheinungen, für die dieselbe eine Erklärung nicht geben kann, nicht unberücksichtigt lassen, und es ist nicht zu verstehen, wie es den „gewichtigsten Bedenken ausgesetzt“ sein soll, auf solche Erscheinungen aufmerksam zu machen.

Ich müsste daher Herrn Akunoff die Berechtigung absprechen, eine summarische Kritik an meinen Betrachtungen zu üben, selbst wenn es ihm gelungen wäre, die eine der von mir aufgeworfenen Fragen, auf die er speziell eingegangen ist, zu einer Entscheidung zu bringen.

Wenn man seinen Aufsatz liest, so könnte es scheinen, als ob ihm das letztere gelungen wäre. In Wahrheit beruht jedoch die angenäherte Uebereinstimmung, welche er zwischen der Wärmetönung der stromerregenden Reaktion, berechnet nach der Formel

$$q = E + T \frac{dE}{dT},$$

und der von Thomsen gefundenen Wärmetönung der chemischen Reaktion fand, wenn die Chlorknallgaskette vom Typus 1 ist, auf zwei Rechenfehlern, die ihm untergelaufen sind, und weiter die schlechte Uebereinstimmung, wenn man eine Kette vom Typus 2 zu Grunde

legt, auf einer nicht konsequenten Durchführung der thermodynamischen Betrachtungen.

Was zunächst den ersten Punkt, die Reversibilität einer Kette nach dem Typus 1: $H_2 | HCl | Cl_2$ anlangt, so findet Akunoff als deren E. M. K.

$$\text{bei } 0^\circ \text{ C. } E = 1,37125 \text{ Volt,}$$

$$\text{„ } 36^\circ \text{ „ } E = 1,34221 \text{ „}$$

$$\text{Differenz} = 0,02904 \text{ Volt.}$$

Danach wäre

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{0,02904}{36} = - 0,0008066 \text{ Volt (nicht } 0,000855 \text{ Volt).}$$

Die elektromotorische Kraft ist bei 18°

$$E_{18} = 1,35673 \text{ Volt (nicht } 1,35685).$$

E_{18} und $T \frac{dE}{dT}$ ausgedrückt in Kalorien geben:

$$E_{18} = 1,35673 \cdot 23110 = 31354 \text{ (nicht } 31357) \text{ Kal.,}$$

$$T \frac{dE}{dT} = 0,0008066 \cdot 291 \cdot 23110 = 5424 \text{ (nicht } 5750) \text{ Kal.}$$

Aus der Formel

$$q = E + T \frac{dE}{dT}$$

$$\text{ist } q = 31354 + 5424 = 36778 \text{ Kal.}$$

als Wärmetönung der stromerregenden Reaktion (nicht 37167, wie Akunoff rechnet).

Nach Thomsen ist

$$H + Cl - HCl = 22000 \text{ Kal.,}$$

$$HCl + aq - HCl aq = 17300 \text{ „}$$

$$H + Cl + aq - HCl aq = 39300 \text{ Kal.}$$

Hiervon ist abzuziehen die Verdünnungswärme der von Akunoff benutzten 3 n. HCl .

Wenn 10 ccm dieser Säure, die 1,095 g HCl enthielten, eine Wärme-Entwicklung von 43,38 Kal. gaben, dann ist die Wärme-Entwicklung für 1 g Mol. HCl (36,5 g) nicht 1620, sondern 1446 Kal.

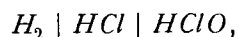
Die Bildungswärme in der von Akunoff gemessenen Kette ist folglich $39300 - 1446 = 37854$ Kal. (nicht 37680).

Aus der Helmholtzschen Formel ergaben sich 36778 Kal.

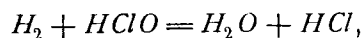
Die Differenz zwischen beiden Werten, die nach Akunoffs Rechnung 573 Kal. beträgt, vermehrt sich bei Vermeidung von Rechenfehlern auf 1076 Kal.

Zu Punkt 2, betreffend die Reversibilität der Chlorknallgaskette, wenn sie vom Typus 2 ist, ist folgendes zu bemerken:

Ist die von Akunoff gemessene Kette, wie ich vermutungsweise es andeutete, eine $H | O$ -Kette



bei welcher die stromliefernde Reaktion die folgende ist:



so würde sich aus seinen Messungen nach der

$$\text{Formel} \quad q = E + T \frac{dE}{dT}$$

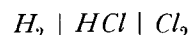
als Wärmetönung der stromerregenden Reaktion ebenfalls 36778 Kal. ergeben, während man aus den thermochemischen Messungen von Thomsen

$$\frac{68400 + 9300}{2} = 38850 \text{ Kal.}$$

errechnet.

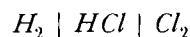
Nun muss man aber konsequenterweise auch von diesem Werte die Verdünnungswärme der 3 n. Salzsäure in Abzug bringen, die man annähert der von Akunoff gefundenen gleichsetzen darf. Dann wird die Bildungswärme in einer Kette

$H_2 | HCl | HClO = 38850 - 1446 = 37404 \text{ Kal.}$, während sich aus der Helmholtzschen Formel 36778 Kal. ergab, also eine Differenz von 626 Kal., während sich bei Annahme der Kette



eine Differenz von 1076 Kal. herausstellte.

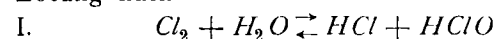
Wenn man also die Uebereinstimmung zwischen den Wärmetönungen der chemischen Reaktionen und den aus der E. M. K. vermittelt der Helmholtzschen Formel berechneten vergleicht, so dürfte die thermodynamische Studie des Herrn Akunoff keine Entscheidung darüber erbracht haben, ob es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette



oder $H_2 | HCl | HClO$ handelt.

Ob überhaupt thermochemische Messungen dazu im stande sind, muss zweifelhaft erscheinen.

Da in einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung nach



Chlor und unterchlorige Säure im Gleichgewicht sind, so sollte die eine oder die andere Annahme thermodynamisch zum gleichen Resultate führen.

Die Frage, ob es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette vom Typus 1 oder 2 handelt, kommt vielmehr auf die Frage nach dem Mechanismus des Vorganges hinaus, d. h. danach, welcher von den beiden im Gleichgewicht befindlichen Körpern, Chlor oder unterchlorige Säure, elektromotorisch wirksam ist.

Wenn auch die Konzentration von $HClO$ neben HCl sehr klein ist, so werde ich doch später zeigen, dass $HClO$ ohne Gegenwart von Chlor bis zu den in Frage kommenden Verdünnungen einem Platinblech noch ein bestimmtes Potential aufzuzwingen vermag. Der Beweis, dass Chlor ohne Gegenwart von unterchloriger Säure in wässerigen Lösungen das Gleiche thut, lässt sich nicht erbringen, da es unter allen Umständen nach I der Hydrolyse unterliegt, also nie ohne $HClO$ auftritt.

Ebensowenig kann man auch aus der Tatsache, welche Akunoff zu Gunsten der primären Chlorentladung anführt, dass nämlich bei 1,4 bis 1,5 Volt in 3 n. HCl deutlich Chlor auftritt, eine Entscheidung darüber treffen, ob bei diesen Potentialen Chlor entladen wird oder sich primär unterchlorige Säure bildet.

Denn gesetzt, das letztere wäre der Fall, so müsste sich auch hier ein Gleichgewichtszustand herstellen. Speziell bei der Elektrolyse starker Salzsäure würde $HClO$ fortgesetzt vernichtet werden, indem sich die in Gleichung I geschriebene Reaktion von rechts nach links abspielt. Das aber führt, wie man sieht, ebenfalls zum Auftreten gasförmigen Chlors.

Bevor nicht weiteres Material vorliegt, wird man deshalb vorläufig gut thun, anzunehmen, dass Cl_2 und $HClO$ bei der Elektrolyse in den Mengenverhältnissen sich an der Anode bilden, die dort dem chemischen Gleichgewicht entsprechen.

Die Untersuchungen, welche ich in Angriff genommen habe, um eine Erklärung für das Auftreten der Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve oberhalb des Potentials 1,31 Volt zu finden, haben sich in die Länge gezogen, so dass es mir geraten erschien, schon jetzt die Bedeutung der Studie des Herrn Akunoff für die in Frage stehenden Erscheinungen auf ihr richtiges Maass zurückzuführen.

Dresden, den 4. Juni 1901.

(Eingegangen: 6. Juni.)