

in Bezug auf zwei Salze gesättigt ist, eine kleinere Tension zukommt, liegt auf der Hand. In Figur 23 bezieht sich die Kurve AB auf Doppelsalz mit  $M_1Z$  und Kurve CD auf das Doppelsalz allein. Es ist hiernach leicht ersichtlich, dass eine genaue Bestimmung der hier in Frage kommenden Temperatur durch Tensionsmessung kaum aussteht.

Die Siedegrenze. Die Entwicklung der Fig. 21 (Seite 25) führt unter Bezugnahme auf die Temperaturänderung zu einem Tensionsbilde, das bis zu Temperaturen über  $100^\circ$  durchgeführt werden kann. Dieses Tensionsbild entspricht ganz der Fig. 20 und verhält sich dazu wie in Fig. 21

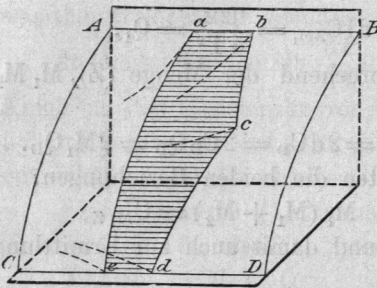


Fig. 24.

acdbef zu ACDBO. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Tension ebenfalls und infolgedessen entfernt sich das Tensionsgebilde allmählich von der Temperaturaxe, bis es schliesslich die Siedegrenze schneidet, die als eine cylindrische Fläche um die Temperaturaxe mit dem Radius 760 mm eingezeichnet werden kann. Diese Schnittfigur umfasst sämtliche Siedepunkte sowohl der gesättigten wie der unge-

gesättigten Lösungen bis zum reinen Wasser. Fig. 24 giebt ein Bild davon und zwar wird hier die cylindrische Grenzfläche ABCD in abcde geschnitten: ae entspricht der niedrigsten Temperatur, dem Siedepunkte des reinen Wassers, b und d denjenigen der an  $M_1Z$  bez.  $M_2Z$  gesättigten Lösungen und c schliesslich der höchsten Temperatur, dem Siedepunkte der an beiden Einzelsalzen gesättigten Lösung.

Der Vollständigkeit halber sei noch hinzugefügt, dass sich sämtliche Gefrier- und kryohydratische Punkte ebenfalls aus demselben Tensionsgebilde ergeben, falls die Fläche für die Maximaltension des Eises in analoger Weise als Rotationskörper eingetragen wird. Letzterer entsteht durch Drehung der Tensionskurve des Eises um die Temperaturaxe und schneidet die oben beschriebene Figur gerade dort wo Eisbildung auftritt.

### D. Die elektromotorischen Kräfte.

In letzter Zeit ist es durch die Untersuchungen von Cohen und Bredig<sup>1)</sup> möglich geworden, die Lage der Umwandlungstemperatur auch auf elektrischem Wege zu bestimmen. Da man in elektrischer Form

<sup>1)</sup> Siehe S. 1.

die Arbeit zu messen vermag, welche die Umwandlung leistet, führt man ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur diese Messungen aus und findet bei dieser Temperatur selbst die Arbeit gleich Null, da Gleichgewicht vorliegt.

**Einfache Umwandlung.** Wir wollen mit dem einfachen Fall beginnen, wo Doppelsalzbildung ausgeschlossen ist und nur die Umwandlung der Krystallform oder des Krystallwassergehaltes eines Salzes vorliegt. Ein solches Beispiel ist z. B. das Zinksulfat, welches bei  $38^{\circ}$  eins seiner sieben Wassermoleküle verliert. Denken wir uns, um die einfachste Form zu wählen, ein derartiges Salz  $ZM$ , welches wenig löslich ist und bei bestimmter Temperatur seine Krystallform ändert, so läuft die elektrische Methode wesentlich darauf hinaus, die Verschiedenheit der Konzentrationen der an beiden Formen von  $ZM$  gesättigten Lösungen zur Bildung einer Konzentrationskette zu verwenden. Bei der Umwandlungstemperatur liegt keine Konzentrationsverschiedenheit vor, da bei dieser die Lösungen identisch sind.

Theoretisch sehr einfach ist die in Fig. 25 dargestellte Versuchsanordnung. In zwei cylindrischen Gefässen stehen die beiden Lösungen des Salzes  $MZ$  mit je zwei Elektroden in Berührung, deren eine aus dem Metall  $M$  besteht, während die andere durch Quecksilber und darüber geschichtetes (unlösliches) Quecksilbersalz  $HgZ$  gebildet wird. Bei dieser Versuchsanordnung verdünnt sich nun die konzentriertere Lösung (links in Fig. 25), indem an der Metallelektrode  $M$  die entsprechenden  $M$ -Ionen abgeschieden werden und diese positiv laden, während die  $Z$ -Ionen sich mit dem Quecksilber verbinden und diesem negative Elektrizität erteilen. In der verdünnteren Lösung findet gerade der umgekehrte Vorgang statt und die Richtung des Stromes ist somit im Sinne der eingezeichneten Pfeile gegeben. Die elektromotorische Kraft ergibt sich nach bekannten Prinzipien zu:

$$\frac{1}{23090} \cdot 2 \cdot 2 \cdot T \cdot 1 \frac{C'}{C''} \text{ Volt} = \frac{4T}{23} \cdot 1 \frac{C'}{C''} \text{ Millivolt,}$$

wo  $C'$  und  $C''$  die beiderseitigen Konzentrationen bedeuten. Eine solche Kette, welche in dieser Form den Namen „Umwandlungselement“ führt, ist auch bei Gegenwart von instabilen (metastabilen) Zuständen noch brauchbar. Dieser Umstand wurde bis dahin ausser Acht gelassen und es muss unter Rücksichtnahme auf Fig. 19 (S. 23) betont werden, dass die drei bei der Umwandlungstemperatur zusammentreffenden Linien als Teile eines Systems zu betrachten sind, welches beim Durchziehen durch

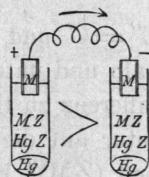


Fig. 25.

Punkt P aus den drei Kurven erhalten wird. Teile dieses Systems beziehen sich dann aber auf übersättigte, also nicht stabile Zustände, welche jedoch bekanntlich unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmassregeln verwirklicht werden können, und eben darauf beruht die Wirkung des Umwandlungselementes. Man führt durch Erwärmen der einen Abtheilung bis oberhalb der Umwandlungstemperatur die Umwandlung des Inhaltes bis ganz zu Ende (was für das Innehalten der nachher auftretenden Übersättigung wesentlich ist) und arbeitet dann mit dem Element etwas — aber ganz wenig — oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wobei der in jeder Zelle vorhandene Zustand bestehen bleibt. Die beiderseitigen Konzentrationen gehen dabei, je nachdem man oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur arbeitet, im entgegengesetzten Sinne auseinander und bei dieser Temperatur tritt Identität ein.

Durch diese Überlegung wird es möglich, in obigem Ausdruck:

$$E = \frac{4T}{23} l \frac{C'}{C''}$$

den Werth für  $l \frac{C'}{C''}$  zu bestimmen. Bei der Umwandlungstemperatur ist  $C'' = C'$  und demnach die elektromotorische Kraft gleich Null. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur hat man es mit der Konzentrationsdifferenz zu thun, welche durch die verschiedene Wirkung dieser Temperatur auf die Löslichkeit des Salzes ZM in den beiden Formen (ZM)' und (ZM)'' hervorgebracht und wiederum durch die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung bedingt wird:

$$d l C' = \frac{q'}{4T^2} \quad \text{und} \quad d l C'' = \frac{q''}{4T^2},$$

Also ist:

$$d l \frac{C'}{C''} = \frac{q' - q''}{4T^2} = \frac{Q}{4T^2},$$

worin  $q'$  und  $q''$  die Wärmemenge darstellt, welche bei der Ausscheidung einer Kilogrammolekel von (ZM)' resp. (ZM)'' aus der Lösung entwickelt wird. Gleichzeitig ist  $q' - q'' = Q$ , d. h. die Umwandlungswärme einer Kilogrammolekel von (ZM)'' in (ZM)'.

Bezeichnen wir nun die durch eine Temperaturdifferenz  $dT$  erregte elektromotorische Kraft mit  $\frac{dE}{dT}$ , so ist

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P},$$

wobei P die absolute Umwandlungstemperatur bedeutet.



Graphisch werden diese Verhältnisse in Fig. 26 dargestellt, in welcher vom Punkte O aus, dem absoluten Nullpunkte,

der Wert  $\frac{Q}{23}$  vertikal bis zum Punkte q und

nach rechts die absolute Umwandlungstemperatur als OP aufgetragen ist. Die Linie qP giebt die Änderung der elektromotorischen Kraft wieder, welche bei P unter Zeichenwechsel des Stromes durch den Nullpunkt geht.

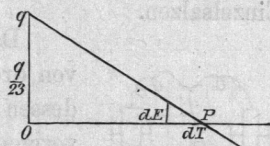


Fig. 26.

Ferner besteht die verlangte Beziehung:  $\frac{dE}{dT} = \frac{Oq}{OP} = \frac{Q}{23} : P$ .

### Die elektromotorische Kraft bei der Doppelsalzbildung.

Wir wollen nun die vorstehenden Betrachtungen auch auf die oben ausführlich abgehandelte Doppelsalzbildung ausdehnen und haben uns wiederum mit drei gesättigten Lösungen zu befassen: der gemeinschaftlichen Lösung der Einzelsalze einerseits und der vom Doppelsalz mit je einem der beiden Einzelsalze andererseits. Werden die oben besprochenen aus zwei Zellen bestehenden Ketten angewendet, sind demnach drei Kombinationen denkbar, denen allen das gemeinschaftliche Prinzip zukäme, dass bei der Umwandlungstemperatur die elektromotorische Kraft gleich Null ist und unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur ein Strom in entgegengesetzter Richtung auftritt. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass der Metallpol der Elemente sowohl aus  $M_1$  als auch aus  $M_2$  angefertigt werden kann, da beide Formen zu demselben Hauptresultat führen. Kommt z. B. Metall  $M_1$  zur Anwendung, beträgt die elektromotorische Kraft:

$$\frac{4T}{23} \ln \left( \frac{C'}{C} \right)_{M_1 Z}$$

Auch hier ermöglicht uns die Tabelle auf Seite 23 einen klaren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse und eine sehr einfache Schlussfolgerung. Damals ergab sich:

$$\text{für } ZM_1 \text{ und } ZM_2 (1, 2) \quad ZdlM_1 = (Z + M_2)Q_1 - M_2Q_2$$

$$,, \quad ZM_1 \text{ und } D(1, 3) \quad ,, \quad = (Z + 2M_2)Q_1 - 2M_2Q_D$$

$$,, \quad ZM_2 \text{ und } D(2, 3) \quad ,, \quad = 2(Z + M_2)Q_D - (Z + 2M_2)Q_2,$$

wo  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_D$  die durch  $4T^2$  geteilten Präzipitationswärmen der beiden Salze und des Doppelsalzes bedeuten.

$$\text{Für } (1, 2) - (1, 3) \text{ ist } 4T^2 Zdl \left( \frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = M_2Q$$

$$,, \quad (1, 2) - (2, 3) \quad ,, \quad \left( \frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = -(Z + M_2)Q.$$

Q bezeichnet hier die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen.

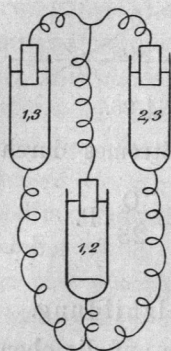


Fig. 27.

Daraus folgt, dass durch eine einfache Kombination von drei Zellen (vgl. Fig. 27) ein Strom erhalten wird, dessen elektromotorische Kraft ganz derjenigen im vorigen einfachen Falle entspricht. Einerseits haben wir die Zelle mit der Lösung der beiden Einzelsalze (1, 2) und andererseits zwei Zellen, welche die beiden Kombinationen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze enthalten (1, 3 und 2, 3).

Die elektromotorische Kraft des Gesamtstromes:

$$\frac{4T}{23} dl \left( \frac{C''}{C'} \right)_{M_1Z}$$

wird mit Rücksicht darauf, dass

$$dl \left( \frac{C''}{C'} \right)_{M_1Z} = \frac{-1}{4T^2 Z} \left\{ M_2 Q - (Z + M_2) Q \right\} = \frac{Q}{4T^2}$$

ist, zu

$$\frac{4T}{23} \cdot \frac{Q}{4T^2} = \frac{Q}{23T}$$

Da T der Umwandlungstemperatur P entspricht, kommt dieser Wert ganz auf das bereits oben gefundene Resultat

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P}$$

hinaus und die Fig. 26 bringt auch die hier vorliegenden Verhältnisse zum Ausdruck.