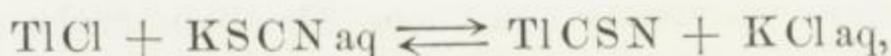


zu finden, deren Gleichgewicht sich chemisch-analytisch bestimmen lässt, und welche sich auch zum Aufbau eines umkehrbaren Elementes eignet, um daran die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht und den Umsatz chemischer Energie in elektrische zu studiren. Für die erstere Beziehung hat VAN'T HOFF die Gleichung aufgestellt:

$$\pi F w = R T \left[\log \text{nat } k - \log \text{nat } \frac{c_{\text{entst.}}^n \cdot c_{\text{entst.}}^{m'}}{c_{\text{verschw.}}^m \cdot c_{\text{verschw.}}^{m'}} \right].$$

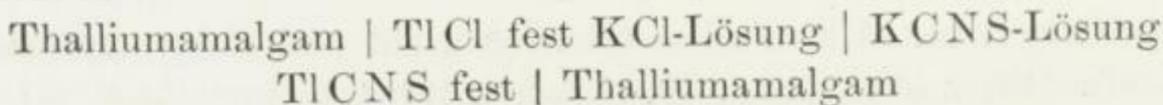
Hierin bedeutet π die elektromotorische Kraft, F die FARADAY'sche Constante für 1 g-Aequ. (96 540 Coulomb), w die Werthigkeit der Reaction, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, k die Gleichgewichtskonstante, $c_{\text{entst.}}$ und $c_{\text{verschw.}}$ die angewandten Concentrationen der bei der Reaction entstehenden oder verschwindenden Stoffe, wie sie von vornherein in der zu messenden Kette vorhanden sind, n und m endlich sind die Anzahl von Grammmolekeln des zugehörigen Stoffes, welche beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Fw entstehen oder verschwinden. Eine für seinen Zweck geeignete Reaction fand der Verf. in dem doppelten Umsatz von Thalliumchlorür und Rhodankalium:



nachdem der anfangs in Aussicht genommene Umsatz von Thalliumchlorür und Kaliumbromid sich, wahrscheinlich in Folge des Entstehens von Mischkrystallen, als unbrauchbar erwiesen hatte. In dem untersuchten Falle ist $w = 1$, und wenn das Verhältniss von beliebig gewählten Concentrationen von Chlor- und Cyanionen gleich α gesetzt wird, so erhält die VAN'T HOFF'sche Gleichung die Form

$$\pi F = R T \log \text{nat } \frac{k_0}{\alpha}.$$

Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, dass bei verschiedenen Temperaturen festes Thalliumchlorür mit einer Lösung von Rhodankalium und ebenso festes Rhodanthallium mit einer Lösung von Chlorkalium so lange geschüttelt wurde, bis Gleichgewicht eingetreten war. Dann wurde das Verhältniss des Chlors zum Rhodan analytisch (mittels Jodsäure) ermittelt, also der Werth von k bestimmt. Sodann wurde die elektromotorische Kraft π der umkehrbaren Kette:



bei denselben Temperaturen gemessen und aus dem Werthe von π