Allgemeiner Teil.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

§ 1. Elektrische Einheiten.

Zum Messen eines elektrischen Stromes ist im allgemeinen die Bestimmung zweier elektrischer Größen erforderlich und ausreichend, die Bestimmung der Elektricitätsmenge und der elektromotorischen Kraft. Bezeichnet man die in der Zeiteinheit bewegte Elektricitätsmenge als Stromstärke, so findet der Zusammenhang der elektrischen Größen in dem Ohm'schen Gesetze folgenden Ausdruck:

$$i = \frac{\pi}{w},$$

wobei i die Stromstärke, π die elektromotorische Kraft und w den elektrischen Widerstand des vom Strome durchflossenen Gebietes bezeichnet. Hat man für zwei der im Ohm'schen Gesetze vorkommenden Faktoren praktische Einheiten geschaffen, so ist durch diese Gleichung die Einheit der dritten Größe gegeben.

Die Einheit der Elektricitätsmenge heißt ein Coulomb; sie ist mittels des Faraday'schen Gesetzes (s. S. 43) so definiert, daß sie diejenige Elektricitätsmenge darstellt, welche mit 0·001118 g Silber oder einer äquivalenten Menge eines anderen Ions im Elektrolyten bewegt wird. Mit einem Grammäquivalent eines Elektrolyten wandert eine Elektricitätsmenge von rund 96540 Coulomb.

Als praktische Einheit des Widerstandes hat man die

einer Quecksilbersäule von 106·3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° gewählt und ihr den Namen ein Ohm zugelegt.

Sendet man durch eine solche Quecksilbersäule einen Strom, der von dem einen Ende derselben bis zum anderen ein Coulomb in einer Sekunde transportiert, so besitzen die beiden Enden der Säule eine bestimmte Potentialdifferenz. Man nennt dieselbe ein Volt und benutzt die so definierte Größe als Einheit der elektromotorischen Kraft.

Die Einheit der Stromstärke trägt den Namen ein Ampère und ist durch das Ohm'sche Gesetz für die Zeiteinheit in ihrer Größe in folgender Form festgelegt:

$$1 \text{ Ampère} = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Ohm}}.$$

Ein Ampère fließt demnach in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Leiters, wenn bei einem Widerstande von einem Ohm die Potentialdifferenz an den Enden des Leiters ein Volt beträgt. Ein Strom von der Stärke 1 Ampère scheidet in der Minute 0·06708 g Silber oder die äquivalente Menge eines anderen Ions an den Elektroden ab.

Es wird im folgenden also stets die Größe von elektromotorischen Kräften bezw. Potentialdifferenzen in Volt, die der Stromstärke in Ampère und die des Widerstandes in Ohm ausgedrückt werden, wenn nicht besondere Umstände eine Abweichung von dieser Regel notwendig machen.

Es ist zweckmäßig, für die ganze Reihe der Stromgrößen, welche häufig wiederkehren, besondere Namen einzuführen und ihren Zusammenhang klarzulegen.

a) 1 Ampère ist diejenige Stromstärke, welche aus einer wässerigen Lösung von Silbernitrat 0·001118 g Silber in 1 Sekunde niederschlägt.

b) 1 Ohm ist der elektrische Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106·3 cm Länge bei 0°.

c) 1 Siemenseinheit (veraltet) ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge bei 0°.

d) 1 Volt ist diejenige elektromotorische Kraft, welche an den Enden eines Leiters von 1 Ohm Widerstand, durch den ein konstanter Strom von 1 Ampère fließt, besteht.

e) 1 Coulomb ist diejenige Elektricitätsmenge, welche in 1 Sekunde bei einer Stromstärke von 1 Ampère durch den Querschnitt eines Leiters fließt.

f) 1 Farad ist die Kapazität eines Kondensators, der durch die Elektricitätsmenge von 1 Coulomb auf das Potential 1 Volt geladen wird.

g) 1 Watt (= 1 Volt × 1 Ampère) ist die in einer Sekunde durch einen Strom von 1 Ampère in einem Leiter, an dessen Enden eine Potentialdifferenz von 1 Volt besteht, geleistete Arbeit.

h) 1 Ampèrestunde ist diejenige Elektricitätsmenge, welche im Verlauf einer Stunde bei einer konstanten Stromstärke von 1 Ampère an einer Elektrode ein- oder austritt.

i) 1 Wattstunde ist diejenige Arbeit, welche die Elektricitätsmenge von einer Ampèrestunde bei einer Spannung von 1 Volt leistet.

$$\text{k) 1 Mega} \ldots\ldots \begin{cases} \text{Ohm} \\ \text{Volt} \\ \text{Ampère} \\ \text{etc.} \end{cases} = 1000000 \begin{cases} \text{Ohm} \\ \text{Volt} \\ \text{Ampère} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

$$\text{l) 1 Mikro} \ldots\ldots \begin{cases} \text{Ohm} \\ \text{Volt} \\ \text{Ampère} \\ \text{etc.} \end{cases} = \frac{1}{1000000} \begin{cases} \text{Ohm} \\ \text{Volt} \\ \text{Ampère} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

$$\text{m) 1 Kilo} \ldots\ldots \begin{cases} \text{Watt} \\ \text{Wattstunde} \end{cases} = 1000 \begin{cases} \text{Watt} \\ \text{Wattstunden.} \end{cases}$$

Bei elektrochemischen Arbeiten ist häufig die Kenntnis der drei im Ohm'schen Gesetze enthaltenen Größen erforderlich; jedoch ist der notwendige Grad der Genauigkeit ihrer Feststellung je nach der vorliegenden Aufgabe verschieden. Während bei den Versuchen, bei welchen die Beobachtung einzelner oder aller Stromgrößen Selbstzweck ist, die möglichst exakte und fehlerfreie Bestimmung mit dem höchst erreichbaren Grade von Genauigkeit am Platze ist, können bei Untersuchungen, welche nur eine Kontrolle dieser Größen erfordern, deren Hauptzweck aber in ganz anderen Richtungen liegt, im allgemeinen käufliche, empirisch geaichte Apparate Verwendung finden.

§ 2. Verbindungen und Kontakte.

Für alle Versuche aus dem Gebiete der Elektrochemie bedarf man bei der Natur des elektrischen Stromes bestimmte Hilfsapparate, deren am häufigsten wiederkehrende kurz beschrieben werden sollen.

Um die Zuleitung des Stromes von der Stromquelle zum Versuche herzustellen, bedient man sich am zweckmäßigsten der Kupferdrähte, welche bei geringem elektrischen Widerstand den Vorzug großer Biegsamkeit besitzen. Um eine metallische Berührung der Leitungsdrähte oder den Einfluß chemischer Agentien auszuschließen, versieht man die Drähte sehr häufig mit einem nicht leitenden Überzug von Seide oder Baumwolle, den man bei subtilen Untersuchungen mit einer Schicht von Schellack oder Bernsteinfirnis bestreicht oder mit Guttapercha oder auch Kautschuk umkleidet. Je dünner der Draht, desto größer ist sein Widerstand, desto bedeutender mithin der Spannungsabfall, welcher sich allein auf die Zuleitung des Stromes verteilt. Es muß daher bei der Wahl der Stärke des Drahtes auf die vorliegende Aufgabe stets Rücksicht genommen werden. Für stärkere Ströme kommen selbstverständlich nur Drähte mit größerem Querschnitt zur Verwendung, weil die Wärmewirkung des Stromes bei zu großem Widerstande die Drähte zerstören würde. Allzu dünne Drähte (Durchmesser kleiner als 0·3 mm) sind bei Verwendung von Klemmschrauben zu vermeiden, weil die Herstellung eines guten Kontaktes darunter leidet.

Bei jedem elektrischen Versuch ist die Erreichung eines guten, ganz metallisch wirkenden Kontaktes unbedingt erforderlich, weil viele Messungen in der Voraussetzung gemacht werden, daß an den Kontaktstellen ein zu berücksichtigender Spannungsabfall nicht stattfindet. Das Gegenteil dieser Annahme ist aber bei fehlerhaften Kontakten der Fall.

Um Drähte aneinander zu befestigen bedient man sich jetzt fast ausschließlich der Klemmschrauben, während früher Näpfchen mit Quecksilber, in welches die beiden zu verbindenden Drahtenden tauchen, vielfach benutzt wurden. Jedoch findet die Verwendung von Klemmschrauben zweckmäßig nur dann statt, wenn es sich um nur zeitweisen Kontakt handelt. Bei dauernden Versuchen ist es allein thunlich, eine Verlötung der Kontaktstellen vorzunehmen, sei es daß es sich um Aneinanderfügung von Drähten, oder von Draht und Metallplatten u. s. w. handelt. Man benutzt am besten Weichlot und überstreicht die gelötete Stelle mit Spirituslack, um eine Verschlechterung des Kontaktes durch chemische Einwirkung zu verhindern.

Die Formen der verwandten Klemmschrauben, welche aus Messing hergestellt werden, sind äußerst mannigfache.

Figg. 1, 2, 3, 4 zeigen häufiger gebrauchte Formen. Die in Fig. 4 abgebildete Klemmschraube benutzt man zur Befestigung eines Drahtes an ein Metallstück, über welches der

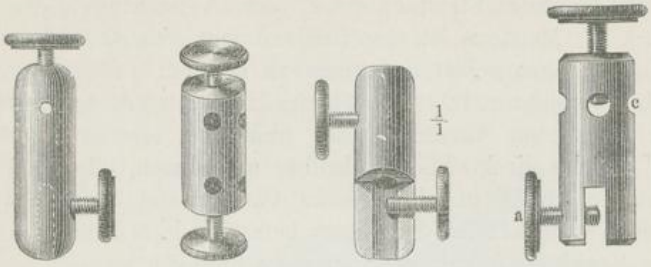

Fig. 1—4. Klemmschrauben.

untere rechteckige Ausschnitt geschoben wird. Die Größe der einzelnen Klemmen ist natürlich abhängig von der Dicke der Drähte u. s. w., es ist aber eine kleine Arbeit, mittels Stahlbohrers auf der Drehbank die Löcher in den Klemmen nach Bedarf zu vergrößern.

Vor der Herstellung eines jeden Kontaktes müssen die aneinander zu heftenden Teile, sowie die Berührungsflächen der Klemmschrauben sorgfältigst gereinigt werden und reine Metalloberflächen besitzen.

Handelt es sich um die Herstellung von leicht lösbaren Kontakten, so verwendet man entweder Stöpsel oder Quecksilbernäpfe.

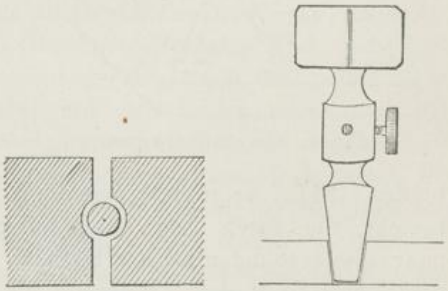

Fig. 5. Kontakte. Fig. 6.

Stöpsel, wie sie bei den Siemens'schen Rheostaten verwandt werden, werden aus schwach kegelförmigen Messingstücken gebildet, welche in eine metallische, ebenfalls mit Messing bekleidete Öffnung des entsprechenden Apparates genau hineinpassen. Man verwendet sie entweder zur Verbindung zweier getrennten Stücke (Fig. 5), oder man befestigt in einer im Stöpsel selbst angebrachten Klemmschraube einen Draht, den man durch ungeteilte Öffnungen mit dem betreffenden Apparatteil in Kontakt bringt (Fig. 6).

Die Verwendung der Quecksilbernäpfe ist äußerst bequem bei der Herstellung leicht zu unterbrechender Kontakte in festliegenden Teilen der Versuchsanordnung, also zur Herstellung und Öffnung eines Stromschlusses, zum Kommutieren des Stromes u. s. w. Meistens ist man in der Lage, sich die entsprechenden Anordnungen selbst anfertigen zu können.

Man versieht z. B. ein trockenes Holzbrett mit der durch den Zweck verlangten Anzahl Löcher und setzt eiserne Fingerhüte hinein, welche direkt das Quecksilber aufnehmen, oder man bohrt die Löcher direkt in eine starke Paraffintafel oder verwendet schließlich auf Holz mit Siegellack befestigte gute Korke, die man mittels Korkbohrers mit den nötigen Öffnungen versieht.

Ostwald[1] empfiehlt, Näpfe aus 1 cm langen Stücken schwarzen Gummischlauches herzustellen, welche man mit Siegellack auf Brettchen oder Glasplatten klebt. Zum Befestigen der Leitungsdrähte durchbohrt man den Gummi unterhalb der Quecksilberoberfläche einige Male mit einer Ahle; das Quecksilber wird durch den kapillaren Gegendruck am Herausfließen gehindert, während die Leitungsenden sich bequem durchstecken lassen.

Auf ein Brettchen lassen sich eine ganze Anzahl Quecksilbernäpfe befestigen und durch bestimmt geformte Metallbügel ver-

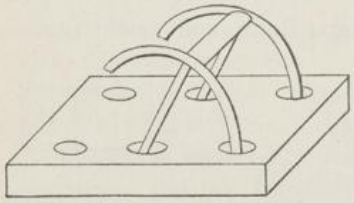

Fig. 7. Quecksilberwippe.

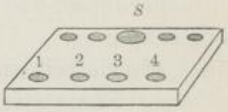

Fig. 8. Schaltbrett.

binden. Fig. 7 zeigt eine sogenannte Wippe, welche aus 6 Näpfen besteht, die durch zwei voneinander isolierte dreibeinige Bügel paarweise verbunden werden können. Fig. 8 stellt ein mit 7 Näpfen versehenes Brett dar. Während die 4 Paar gegenüberstehenden einen einfachen, direkten Kontakt gestatten, kann man dadurch, daß man die vier mit 1, 2, 3, 4 bezeichneten mit dem Napf *S* zeitweilig verbindet, den Strom durch ein Meßinstrument leiten, so daß ein Meßapparat für verschiedene Versuche in einer An-

[1] Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen. Leipzig 1893. S. 237.

ordnung verwandt werden kann. Die genauere Beschreibung solcher Versuchsanordnung wird weiter unten gegeben.

Man gebraucht die Anordnung der Quecksilbernäpfe auch zur Herstellung von Stromwendern oder Kommutatoren in folgender, von Pohl angegebenen Form (Fig. 9).

Der Apparat besteht aus einem Brette *A* mit sechs Quecksilbernäpfchen *b c d e f g*. Die Näpfchen *g* und *d*, sowie *c* und *f*

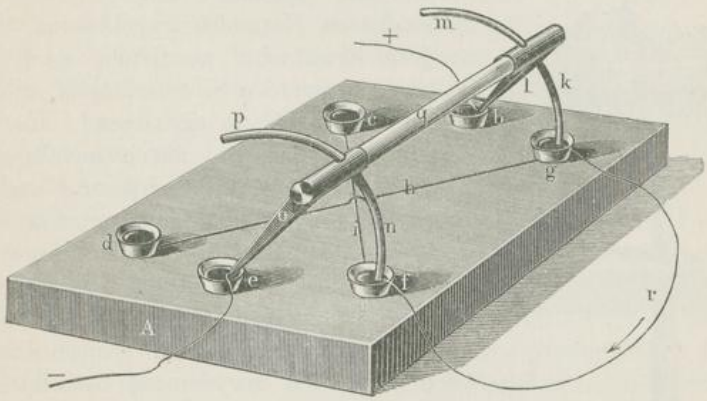

Fig. 9. Stromwender.

sind durch die nicht einander berührenden Drähte *h* und *i* miteinander verbunden. In die Näpfchen *b* und *e* sind die mittleren Arme zweier dreiarmiger Metallbügel *k l m* und *n o p* eingesetzt, welche an dem nichtleitenden Glasstabe *q* befestigt sind. Sie bilden eine Wippe, die abwechselnd mit den Enden *m* und *p* den Bügel in die Löcher *c* und *d*, oder mit den Enden *n* und *k* in die Löcher *f* und *g* eingelegt werden kann. Die Enden der Leitungsdrähte der Säulen werden in die Quecksilbernäpfe *b* und *e*, die Enden des Teiles der Leitung *r*, in welchem die Richtung des Stromes wechseln soll, in die Näpfe *f* und *g* eingelegt. Liegt die Wippe, wie in der Zeichnung, so fließt z. B. der in *b* eintretende positive Strom durch die Arme *l* und *k* und Napf *g* direkt durch die Leitung *r* zum Napf *f* und von da durch die Arme *m* und *o* zum Napf *e*.

Wird aber der Bügel umgelegt, so daß die Arme *k* und *n* aus den Näpfen *f* und *g* herausgehoben sind und dafür die Arme *m* und *p* in die Näpfe *c* und *d* eintauchen, so geht der positive Strom durch *l* und *m* nach Napf *c*, von da durch Draht *i*

nach *f* und in der dem Pfeil entgegengesetzten Richtung durch die Leitung *r* nach Napf *g*, von da durch Draht *h* nach Napf *d* und durch die Arme *p* und *o* nach *e*.

Die Möglichkeiten, einen Stromschluß in leicht zu unterbrechender Form herzustellen, sind so mannigfach und im allgemeinen so leicht zu konstruieren, daß eine erschöpfende Wiedergabe sämtlicher angewandten und anwendbaren Methoden zwecklos ist. Besondere Erwähnung verdienen auch die oft recht bequemen Stromschlüssel, die, in mannigfachster Form existierend, alle auf dem Prinzip beruhen, festen metallischen Kontakt in leicht unterbrechbarer Form anzubringen. Am häufigsten benutzt ist wohl der von E. du Bois-Reymond angegebene Schlüssel (Fig. 10). Auf einer größeren Schraubenzwinge aus Holz, die den Zweck hat, den ganzen Apparat am Experimentiertisch feststellen zu können, befindet sich ein Brettchen *a* aus Hartgummi, auf dem zwei Messingklötzchen *b* und *c* befestigt sind, an welche mittels Klemmschrauben die Leitungsdrähte angelegt werden. Am Klötzchen *c* mit diesem in leitender Verbindung befindet sich der drehbare Messinghebel *d*, der mittels eines isolierenden Griffes den Stromschluß von *c* nach *b* bewirkt oder unterbricht.

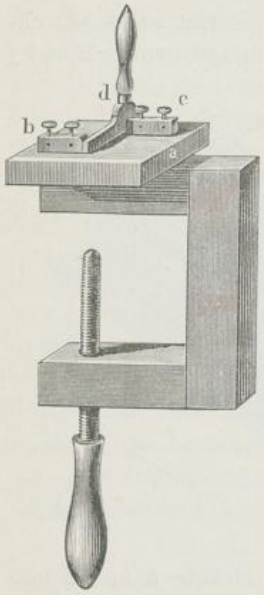

Fig. 10. Stromschlüssel.

§ 3. Widerstände.

Sowohl um die Stromstärke, als auch die Spannung beliebig innerhalb der durch die Eigenschaften der Stromquelle gegebenen Möglichkeit variieren zu können, benutzt man Widerstände, die je nach dem beabsichtigten Zweck verschiedene Form und verschiedenes Prinzip haben. Handelt es sich um äußerst große einzuschaltende Widerstände, so bedient man sich zweckmäßig der schlecht leitenden Flüssigkeiten. In einfacher Weise lassen sich größere Widerstände dadurch herstellen, daß man eine rauhe, nicht leitende Fläche, wie Milchglas, mit einem durch einen ge-

wöhnlichen Bleistift ausgeführten Graphitstrich versieht, welcher zwischen zwei die Enden des Striches metallisch berührenden Klemmen liegt. Durch die Wahl der Länge des Striches ist eine weite Variation in dem einzuschaltenden, großen Widerstand ermöglicht. Ganz geeignet verschließt man gewöhnliche Glascylinder, wie sie bei Gaslampen angewendet werden, mit durchbohrten Gummipfropfen, führt die eine Elektrode luftdicht so ein, daß sie direkt auf dem Gummipfropfen ruht, während die zweite an einem Glasrohr, welches die Stromzuführung isoliert, durch Verschiebung beliebig in ihrer Entfernung von der ersteren variiert werden kann. Der zweite Gummipfropfen trägt außer der letzten Elektrode noch ein kleines Glasröhrchen, um das Entstehen eines Druckes im Innern des Cylinders zu vermeiden. Die Wahl der Flüssigkeiten wird durch den experimentellen Zweck bestimmt, die des Elektrodenmetalles durch die chemische Natur der Flüssigkeiten. Konzentrierte Zinksulfatlösungen mit amalgamierten Zinkelektroden leisten häufig sehr gute Dienste; zu berücksichtigen ist noch die Größe des Querschnittes der Flüssigkeitssäule, welche bekanntlich umgekehrt proportional dem Widerstande der letzteren ist. Manche Flüssigkeits-„Rheostaten“ benutzen dieses Prinzip in recht bequemer Weise. Man taucht zwei parallele amalgamierte und mit Klemmschrauben versehene Zinkplatten in konzentrierte Zinkvitriollösung und setzt zwischen beide und ihnen parallel eine möglichst die Seitenwandungen und den Boden des Gefäßes berührende Glasplatte ein, welche an einer Schnur gehoben und gesenkt werden kann. Es lassen sich hierdurch ganz allmähliche Widerstandsänderungen im Stromkreise bewirken.

Weit häufiger ist der Elektrochemiker in der Lage, Metallwiderstände oder Rheostaten zu verwenden, welche aus einer Reihe von Drahtspulen, Solenoiden, bestehen, die beliebig entweder durch Stöpselung, durch Gleit- oder Quecksilberkontakte ein- und ausgeschaltet werden können. Man giebt den einzelnen Drahtspulen oder Solenoiden bestimmte systematisch abgestufte Widerstände, in ähnlicher Art, wie die Gewichte in einem Gewichtssatze angeordnet sind. So würde eine Spulenanordnung von 50, 20, 10, 10, 5, 1, 1, 0·5, 0·2, 0·1, 0·1, 0·05, 0·02, 0·01, 0·01 Ohm ausreichend sein, um jeden Widerstand von $^1/_{100}$ Ohm bis 100 Ohm herstellen zu können. Neben der alten Form, bei welcher verschiedene Drahtsolenoide mit wechselnden Widerständen nach-

einander vermittelst eines Gleitkontaktes eingeschaltet werden können, den sogenannten Kurbelwiderständen (s. Fig. 12), haben sich hauptsächlich die Kastenrheostaten eingebürgert, von denen der SIEMENS'sche Stöpselrheostat die weiteste Verbreitung gefunden hat (Fig. 11).

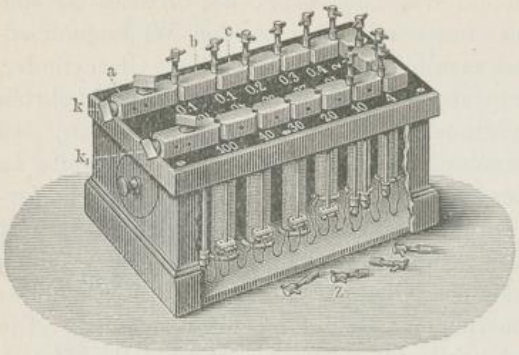

Fig. 11. Stöpsel-Rheostat.

An einer Hartgummiplatte werden Drahtrollen, deren Widerstände sich wie 0·1 : 0·2 : 0·5 — 1 : 2 : 2 : 5 : 10 u. s. w. verhalten, befestigt und mit demselben als Deckel in einen Holzkasten gehängt. Die Rollen bestehen aus zwei gleichen, parallel nebeneinander gewundenen, übersponnenen Drähten, die an einem Ende miteinander verlötet sind, so daß der Strom beide Hälften im entgegengesetzten Sinne durchläuft und Induktionsströme, sowie magnetische Wirkungen nach außen vermieden sind. Das eine Ende der Spirale 1, sowie eine Klemmschraube k wird mit dem 1 cm starken und vergoldeten Messingblech a, das andere Ende der Spirale 0·1, sowie das eine Ende der zweiten Spirale 0·1 mit dem Messingblech b, das andere Ende dieser Spirale, sowie das eine Ende der Spirale 0·2 mit dem Messingblech c verbunden u. s. w. Das letzte Blech ist wieder mit einer Klemmschraube k_1 verbunden. Die Messingbleche a, b, c . . . haben an ihren gegenüberstehenden Seiten korrespondierende,

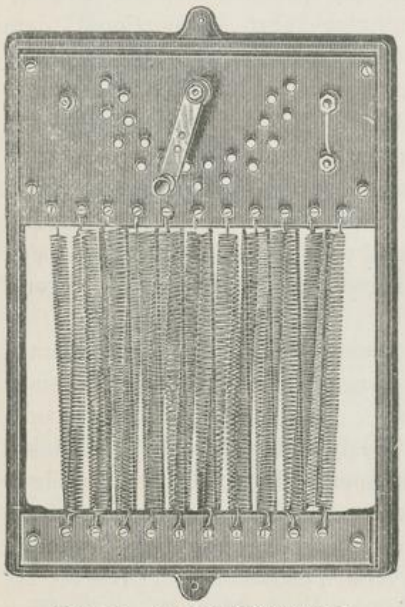
Fig. 12. Kurbel-Widerstand.

halbkreisförmige, nicht lackierte und am besten vergoldete Ausschnitte, in welche eingeschliffene, messingene oder vergoldete Stöpsel Z mit Hartgummigriffen mit starker Reibung eingesetzt werden können. Verbindet man k und k_1 mit den Zuleitungsdrähten der Stromquelle, so kann man durch Einsetzen der Stöpsel den Strom entweder durch die starken Messingplatten

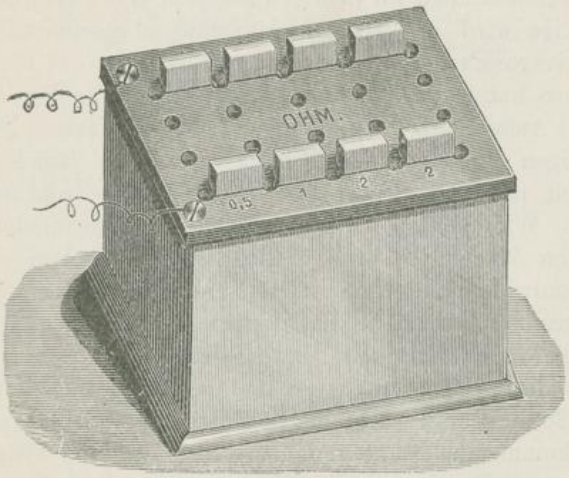

Fig. 13. Rheostat mit Quecksilberkontakt.

direkt von k nach k_1 leiten, oder durch eine oder mehrere der Spiralen.

Den Quecksilberkontakt zeigen die von Classen angegebenen Rheostaten (Fig. 13), deren Prinzip sonst das gleiche wie das des Siemens'schen ist.

§ 4. Aichung von Widerständen.

Da genau gearbeitete Rheostaten kostspielig sind, der Elektrochemiker aber häufig in die Lage kommt, Widerstände von bestimmten Größen anzuwenden, so stellt man sich dieselben am besten selbst in kurzer Zeit dar.

Ostwald[1] giebt dazu die folgende Vorschrift:

Man benutze die überall käuflichen Drähte aus Kupfermangan, „Manganin", von Kupfernickel, „Konstantan", von denen

[1] A. a. O. S. 260 u. s. f.

besonders die letzteren wegen ihrer chemischen Resistenz sehr empfehlenswert sind. Sollen die Widerstände auf 0·0005 bis 0·001, was für die Aufgaben der Elektrochemie im allgemeinen genügt, richtig sein, so wählt man einen passenden Draht, dessen zur Herstellung des Widerstandes erforderliche Länge mindestens 2 m beträgt, bestimmt für 1 m den Widerstand genau, und berechnet, welche Länge für den gewünschten Wert erforderlich ist. Diese Länge wird mit 10 cm Überschuß abgeschnitten und in der WHEATSTONE'schen Brücke abgeglichen.

Ebenso hat OSTWALD eine äußerst praktische Vorschrift zur schnellen Auswertung der Widerstände gegeben. „Von den vier Zweigen (Fig. 14) der WHEATSTONE'schen Brücke werden drei durch passende Stücke desselben Drahtes von annähernd demselben Widerstande, wie der zu kopierende, gebildet. In den vierten Zweig ist eine Wippe gesetzt, welche einerseits den Normalwiderstand N (s. w. u.), andererseits den auszuwertenden Draht W einzuschalten gestattet. Man gleicht zunächst die Brücke unter Einschaltung von N ab, am bequemsten, indem man die beiden Zweige ba und ac durch ein Stück Draht von 10—20 cm Länge verbindet, auf dem der vom Galvanometer (s. w. u.) kommende Draht gleitend verschoben und festgeklemmt werden kann. Dann wird die Wippe umgelegt und der Widerstand W so lange verändert, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Zur Sicherheit macht man noch eine Beobachtung mit N und eine mit W.

Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes W bequem bewerkstelligen zu können, nimmt man seine Enden zwischen zwei stark federnde Klammern aus Kupfer (Fig. 15), die an der Wippe angebracht sind. Nach erreichtem Ausgleich wird der Draht unmittelbar an der Klammer umgeknickt, so daß man die Länge auf einige Zehntel Millimeter genau festgelegt hat.

Für die praktische Ausführung solcher Abgleichungen dient ein Brett, welches die erforderlichen Klemmschrauben, Quecksilbernäpfe und Verbindungen in der durch Fig. 16 dargestellten Weise trägt. Die schwarzen Kreise stellen Quecksilbernäpfe, die weißen Klemmschrauben dar.

Zwischen 1 und 9 ist ein Manganindraht gespannt, auf welchem eine Klemmschraube verschoben werden kann; von dieser und der Klemmschraube G, welche mit dem Quecksilbernapf 3 leitend verbunden ist, gehen die Drähte zum Galvanometer. Die

Batteriedrähte führen unter Einschaltung eines in der Nähe des Beobachters angebrachten Stromschlüssels zu den Klemmschrauben

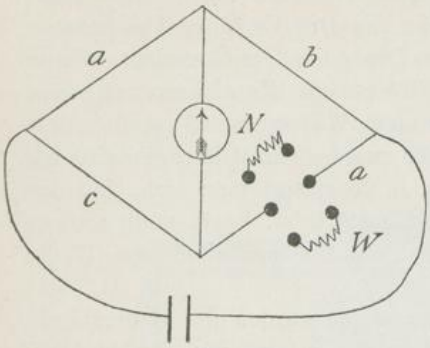

Fig. 14.

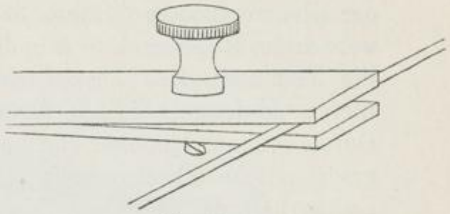

Fig. 15.

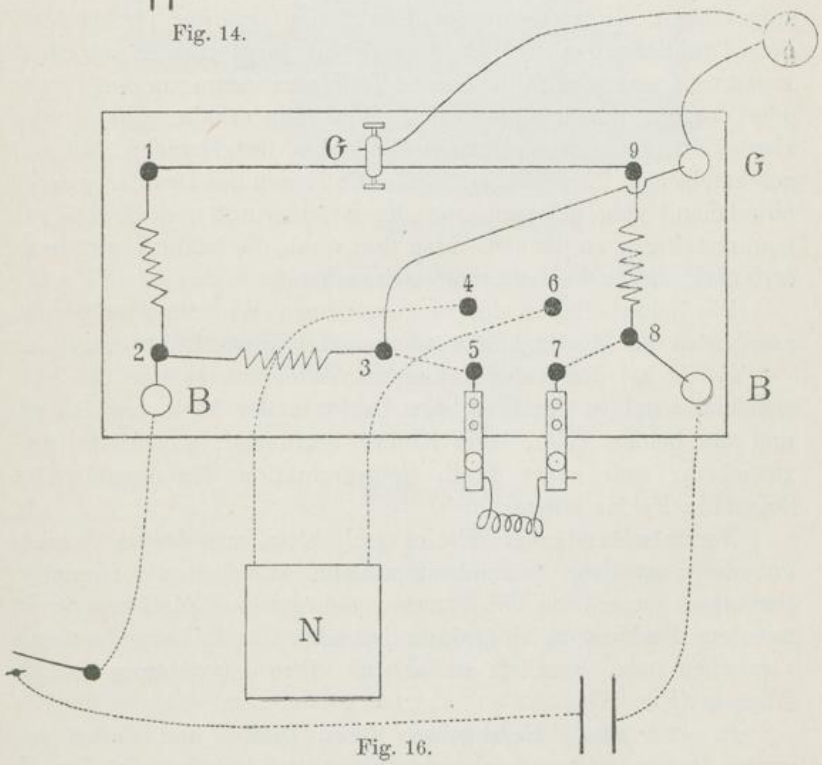

Fig. 16.

Fig. 14—16. Widerstandsauswertung.

B, B, welche mit den Quecksilbernäpfen 2 und 8 verbunden sind. Zwischen 1 : 2, 2 : 3 und 8 : 9 kommen drei unter sich und mit

dem zu kopierenden Widerstand N annähernd gleiche Widerstände; der letztere N wird mit 4 und 6 durch starke Drähte verbunden, und nachdem die Verbindungen 3 : 4 und 6 : 8 durch zwei Drahtbügel hergestellt sind, bringt man die Brücke durch Verschieben der Klemmschraube G längs dem Draht ins Gleichgewicht. Dann werden die Bügel nach 3 : 5 und 7 : 8 gelegt. Man klemmt zwischen die Klammern den abzugleichenden Widerstand W und ändert diesen so lange, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Durch erneute Einschaltung von N überzeugt man sich, daß das ursprüngliche Gleichgewicht nicht gestört ist, bezw. stellt es von neuem her und bewirkt schließlich nach Einschalten von W die endgültige Ablesung.

Des bequemeren Handhabens wegen werden die Widerstände aufgewickelt. Hölzerne oder andere Spulen sind nur für beträchtliche Drahtlängen nötig. Kürzere Drähte biegt man in der Mitte zusammen und wickelt die beiden Teile gemeinsam um den Finger oder um ein cylindrisches Stück Holz. Die erhaltene Rolle wird abgestreift, mit etwas dünnem Bindfaden festgebunden und mit geschmolzenem Paraffin getränkt. Die Enden des Drahtes werden hinreichend lang gelassen, um die Regulierung und Befestigung bewerkstelligen zu können. Man thut wohl, die letzte Abgleichung erst nach dieser Vorbereitung vorzunehmen.

Die beiden Enden des so gewonnenen Widerstandes werden am besten an Messingklötze oder starke Kupferdrähte angelötet.

Es ist bei der Aufwickelung der Widerstände stets die Vorsichtsmaßregel zu beachten, den Draht in der Mitte umzubiegen und die beiden Teile, beim Knicke beginnend, gleichzeitig aufzuwickeln, weil sonst durch Selbstinduktion der entstehenden Solenoide Fehler entstehen."

Normalwiderstände. Es ist noch nötig, mit einigen Worten auf die Form von Normalwiderständen einzugehen. Dieselben sind nach einer von W. Siemens angegebenen Methode direkt mit dem der Messung zu Grunde liegenden Quecksilberwiderstande verglichen und käuflich zu haben. Ihre Einrichtung ist die folgende (Fig. 17).

In eine runde Holzbüchse, deren Deckel und Boden von einem 10 mm weiten Loche durchbrochen sind, ist ein doppelt übersponnener, gut lackierter Neusilberdraht von 0·9 mm Durchmesser, 1·7 g Gewicht und etwa 2·7 m Länge in einer doppelt gewundenen Spirale eingelegt. In die Büchse sind zwei vier-

eckige Messingstäbe *a* und *b* eingelassen, die auf der einen Seite dicke amalgamierte Kupferdrähte zum Einsenken in die Quecksilbernäpfe, auf der andern Klemmschrauben zum Befestigen starker Leitungsdrähte tragen. Mittels angeschraubter Messingplatten werden die Enden des Neusilberdrahtes gegen die Messingstäbe fest geklemmt und verlötet. Diese Apparate besitzen bei Zimmertemperatur (circa 20°) genau einen Ohm Widerstand. Bei anderen Temperaturen ist in Berücksichtigung zu ziehen, daß

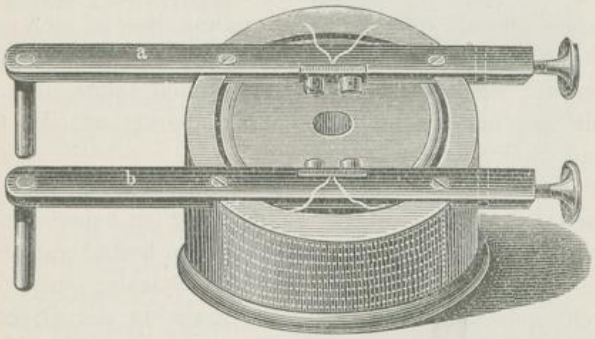

Fig. 17. Normal-Widerstand.

für 1° Celsius Temperaturerhöhung der Widerstand um 0·0004 Ohm sich verringert.

Spätere Konstruktionen von Siemens gestatten den Innenraum der Büchse mit einer nicht leitenden Flüssigkeit zu füllen, wodurch das Einhalten ganz bestimmter Temperaturen ermöglicht wird.

§ 5. Meßapparate.

Um den Strom vollständig zu messen, muß man sowohl seine zwischen den zu beobachtenden Punkten zur Geltung kommende elektromotorische Kraft oder Potentialdifferenz oder Spannung, sowie auch die Stromstärke kennen, welche bekanntlich in jedem Punkte eines Stromkreises die gleiche ist.

Es ist daher ein Meßapparat zur Bestimmung der Stromstärke, gleichgültig wie er konstruiert ist, an irgend einer Stelle in den Stromkreis einfach einzuschalten, so daß er einen Teil des Stromkreises bildet.

Ein Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft muß hingegen stets zwischen diejenigen Punkte des Stromkreises

gebracht werden, deren Potentialdifferenz zu bestimmen ist. Will man z. B. diese Messung an den Elektroden einer Zersetzungszelle vornehmen, so wird, während der Strom die Zelle passiert, der Apparat mittels zweier kurzer Drähte an den Elektroden selbst angelegt, ein sogenannter Nebenschluß hergestellt, wodurch bei geeigneter Aichung des Apparates direkt der innerhalb der Zelle stattfindende Spannungsabfall in Volt gegeben wird.

Ampèremeter, Voltmeter. Die käuflichen, empirisch geaichten Apparate sind für die genauesten Messungen nicht brauchbar, sie kommen überall dort zur Anwendung, wo es sich um Kontrolle der Stromgrößen handelt; sobald die Aufgabe des Versuches in der Ermittelung der Stromgrößen selbst liegt, wendet man weit empfindlichere, ungeaichte Apparate an, die Galvanometer und Elektrometer.

Die gewöhnlichen Ampèremeter und Voltmeter sind elektromagnetische Instrumente, deren Einrichtung bei beiden im Prinzipe die gleiche ist. Die Konstruktion derselben beruht auf der Eigenschaft einer vom Strom durchflossenen Spirale, einen Cylinder oder auch eine Röhre aus weichem Eisen in der Richtung der Axe in sich hineinzuziehen. Die Kraft, mit der diese Anziehung erfolgt, ist proportional der Intensität des Stromes; die Apparate sind empirisch geaicht. Während nun ein Ampèremeter einen möglichst geringen Widerstand besitzt, wird bei den Voltmetern der Widerstand im Apparate so groß gemacht (100—1000 Ohm), daß der Widerstand im betrachteten Stromkreise vernachlässigt werden darf. Dadurch findet zwischen den beiden Beobachtungspunkten der Spannungsabfall praktisch ganz im Apparate statt. Nach dem Ohm'schen Gesetze ist $\pi = i . w$; w ist eine Konstante, so daß man in Wirklichkeit nur die Intensität abliest, die aber in empirischer Aichung direkt in Volt umgerechnet ist.

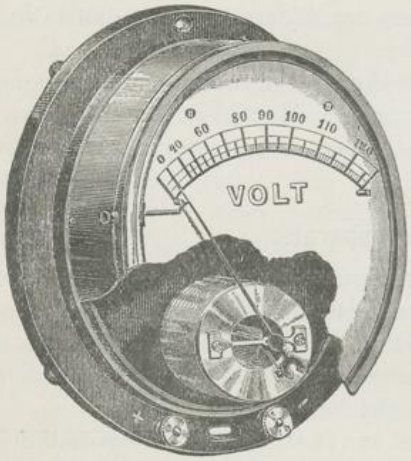

Fig. 18. Voltmeter.

Fig. 17 zeigt ein Voltmeter, ein Ampèremeter bietet in der äußeren Form dasselbe Bild.

Als besonders empfehlenswert seien die nach dem WESTON-Prinzip konstruierten Voltmeter und Ampèremeter für genauere Messungen erwähnt. Ihre Einrichtung ist wesentlich die der beschriebenen Apparate.

Galvanometer. Neben dem geschilderten Voltmeter gebraucht man auch häufiger zu Spannungsmessungen das Torsionsgalvanometer. (Fig. 19.)

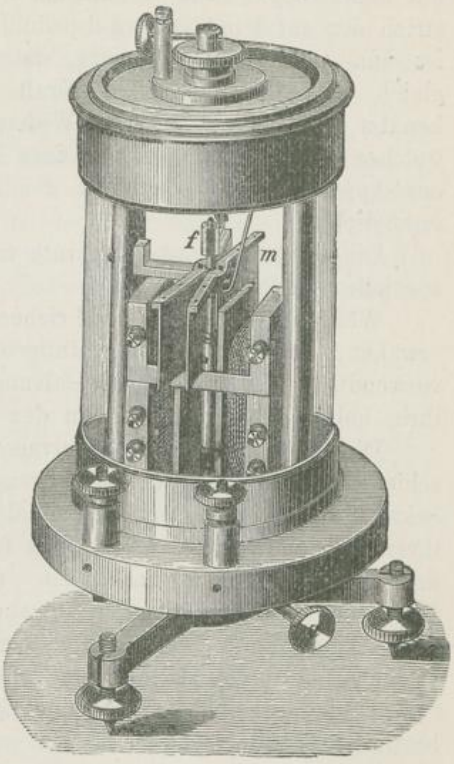

Fig. 19. Torsionsgalvanometer.

Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus zwei vertikal und parallel gestellten Drahtspulen von großem Widerstand, zwischen denen ein Magnet in Form einer leichten Glocke an einer Spiralfeder aufgehängt ist. Die Spiralfeder geht bis unter den runden Glasdeckel des Instrumentes, welcher mit einer Teilung versehen ist, und trägt dort einen horizontalen Zeiger. Die obere, über dem Glasdeckel liegende Befestigung der Spiralfeder ist mittels eines auf dem Glasdeckel sitzenden Knopfes drehbar und die Größe dieser Drehung kann wieder durch einen eigenen Zeiger abgelesen werden.

Man stellt das Instrument stromlos so auf, daß der letzte Zeiger zunächst auf den Nullpunkt der Teilung des Glasdeckels gebracht wird und dreht nun den ganzen Apparat so, daß der Zeiger des freischwebenden Magneten, welcher die durch den Erdmagnetismus bedingte Lage einhält, gleichfalls auf Null weist, so daß beide Zeiger sich übereinander befinden. Der Durchgang des Stromes ruft eine bestimmte Ablenkung der Magnetnadel

und somit des letzterwähnten Zeigers hervor; er verläßt die Nulllage und kann nur durch eine im entgegengesetzten Sinne ausgeführte Drehung des mit der Spiralfeder verbundenen Knopfes wieder in die Nulllage zurückgebracht werden. Dabei nimmt der mit dem Knopfe starr verbundene Zeiger einen bestimmten Teilstrich der auf dem Glasdeckel befindlichen Skala ein. Die Teilung ist nun empirisch so geaicht, daß die erhaltene Ablesung sogleich die elektromotorische Kraft in Volt liefert. Gewöhnlich benutzt man einen gesonderten Widerstandskasten bei der Messung, welcher durch Einstöpselung eines Metallstiftes den Widerstand des Apparates und hierdurch die Empfindlichkeit zu variieren ermöglicht.

Die elektrolytischen Apparate finden als Übungsaufgaben im speziellen Teile Erwähnung.

Während die bisher beschriebenen Meßapparate, wie bereits erwähnt, zu Kontrollbeobachtungen innerhalb weiter Grenzen verwendbar sind, dienen die Galvanometer und Elektrometer bei ihrer hohen Empfindlichkeit zu den feinsten Messungen.

Die Konstruktion des Galvanometers, welche in den verschiedensten Formen zur Ausführung gebracht werden, kann als bekannt vorausgesetzt werden, zumal da eine genaue Beschreibung ihrer Einrichtung und Anwendung in vielen physikalischen Hilfs- und Lehrbüchern zu finden ist. (S. a. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch.) Die Ablesung der Galvanometer geschieht bei empfindlichen Apparaten entweder mittels eines auf eine Skala reflektierten erleuchteten Spaltes (Lichtbildes), oder weitaus am häufigsten mit Spiegel und erleuchteter Skala. Die Größe des Ausschlages für bestimmte Stromstärken muß bei jedem Apparat empirisch festgestellt werden; man benutzt hierzu die später zu beschreibenden Normalelemente. Ein solches Galvanometer kann nun ebenso gut als Ausschlagsinstrument, wie bei Kompensationsmethoden als Nullinstrument Verwendung finden. Diese letztere Methode hat das Prinzip, den zu bestimmenden elektrischen Größen bekannte entgegenzuschalten und letztere in kontrollierbarer Weise so lange zu variieren, bis die entgegenwirkenden Kräfte sich gegenseitig aufheben, das eingeschaltete „Nullinstrument“ demnach Stromlosigkeit anzeigt.

Elektrometer. Ein Apparat, der zweckmäßig nur zu solchen Ablesungen benutzt wird, ist das Lippmann'sche Kapillarelektrometer, dessen Einführung und praktische Form wir Ostwald ver-

danken, nach dessen Angaben[1] und teilweise eigenen Worten die folgende Beschreibung gegeben ist. Für die im speziellen Teil vorkommenden Messungen empfehlen sich äußerst einfache Konstruktionen. Ostwald beschreibt das Elektrometer in folgender Weise: „Das Elektrometer beruht auf der Thatsache, daß die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyt (verd. Schwefelsäure) in Berührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied an der Berührungsstelle geändert wird. Das Elektrometer besteht aus zwei Quecksilbermassen, zwischen denen sich Schwefelsäure befindet. Die eine Masse berührt die Säure in einer sehr ausgedehnten Fläche, die andere in einer sehr kleinen; wird nun ein Potentialunterschied zwischen beide gebracht, so verteilt er sich im Verhältnis der beiden Oberflächengrößen an die beiden Elektroden, d. h. er ändert fast aus-

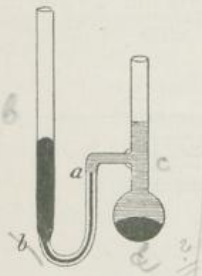

Fig. 20.

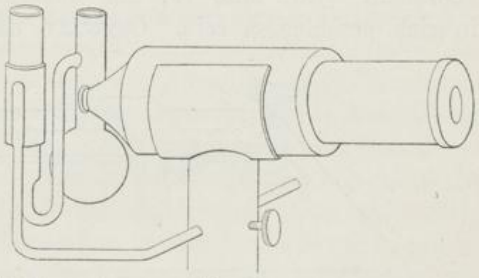

Fig. 21.

Kapillar-Elektrometer.

schließlich den Zustand der kleinen. Ist diese so angeordnet, daß sie unter dem Einfluß der Oberflächenspannung eine bestimmte Gleichgewichtslage einnimmt, so muß infolge der Einschaltung des Potentialunterschiedes diese Gleichgewichtslage geändert werden, und es erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers an dieser Stelle, welche durch Vernichtung des Potentialunterschiedes mittels Gegenschaltung eines gleich großen wieder aufgehoben werden kann.

„Eine geeignete, recht empfindliche Form zeigt Fig. 20. Die Kapillare ist etwa 0·5 mm weit; man füllt das Quecksilber und verdünnte Schwefelsäure (1 : 6 dem Volum nach) in der Weise, wie in der Figur angedeutet, ein und führt Platindrähte in das

[1] Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen. Leipzig 1893.

Quecksilber zur Zuleitung ein, von denen der eine durch eine übergeschmolzene Glaskapillare gegen die verdünnte Schwefelsäure isoliert werden muß. Man beobachtet den Stand des Quecksilbers in der Kapillare mittels eines Mikroskopes von 20—40facher Vergrößerung; eine Skala von 0·2 mm Abstand der Teilstriche im Okular ist notwendig.

„Das Elektrometer und das Mikroskop werden so befestigt, daß das erstere eine kleine vertikale, das letztere eine Bewegung in seiner Längsrichtung gestattet und die Kapillare durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht. Fig. 21 zeigt die Einstellung mit gleichzeitig zweckmäßigster Befestigung in Messinghülsen. Durch einen kleinen beweglichen Spiegel wird das Licht durch das Elektrometer in das Mikroskop geworfen."

Für den Fall, daß das Elektrometer nicht zur Messung gebraucht wird, muß es, um dauernd im Stande zu bleiben, in sich geschlossen sein. Ostwald hat, um eine bequeme Be-

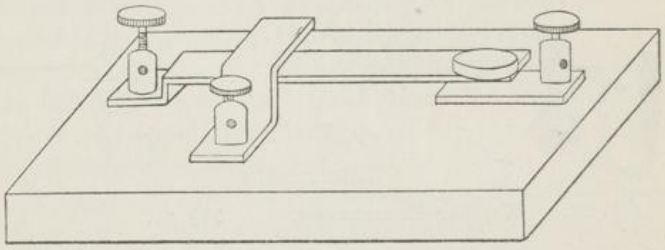

Fig. 22. Schließungsschlüssel.

nutzung des Apparates zu erleichtern, den in Fig. 22 dargestellten Schlüssel konstruiert. „Ein federnder Messingstreifen ist mit einem isolierenden Knopf versehen und verbindet beim Niederdrücken die linke Klemmschraube mit der rechten. In der Ruhelage drückt er nach oben gegen einen übergreifenden Messingstreifen, an dem sich die mittlere Klemmschraube befindet, so daß während der Ruhe diese mit der linken verbunden ist und erst kurz vor der Berührung mit der rechten abgetrennt wird. Von dem unter der Schwefelsäure in der Kugel befindlichen Quecksilber geht die Leitung nach der mittleren Klemmschraube, die linke ist mit dem Quecksilber der Kapillare verbunden.

„Die empfindlichste von allen Formen des Lippmann'schen

Elektrometers ist die ursprünglich vom Erfinder angegebene mit kegelförmiger Kapillare, welcher sich leicht folgendermaßen herstellen läßt.

„Eine Probierröhre von etwa 8 cm Höhe wird mit einem am Boden eingeschmolzenen Platindraht versehen und zweckmäßig in einem Loche eines Holzbrettes befestigt. Sodann überschichtet man den Boden des Reagiercylinders mit reinem Quecksilber und gießt hierauf bis ungefähr zu $^3/_4$ der Höhe des Gläschens reine verdünnte Schwefelsäure (1 : 6). Man bereitet sich ferner eine dickwandige Kapillare von etwa 1 mm Lumen und steckt dieselbe durch die Durchlochung eines paraffinierten Korkpfropfens, welcher den Reagiercylinder lose verschließt, so daß der Luft Durchgang gewährt ist. Das Loch für die Kapillare im Pfropfen muß dicht an eine Seite angebracht sein, so daß die eingefügte Kapillare möglichst dicht an eine Wandung des Reagiercylinders aufliegt. Diese Vorsicht ist deshalb nötig, um bei der mikroskopischen Beobachtung die Parallaxe möglichst auszuschließen. An das obere Ende der Kapillare kommt ein 5 cm langer Schlauch von schwarzem Gummi, der sorgfältig festgebunden wird; über diesen wird ein Schraubenquetschhahn geschoben und in das freie Ende des Schlauches ein Glasrohr von 30 cm Länge und 0·5 cm Weite gesteckt, welches gleichfalls festgebunden wird. Das letzte trägt einen eingeschmolzenen Platindraht, sowie einen seitlichen Stutzen, welcher mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen ist, und wird mittels einer Klemme von einer in das Grundbrett geschraubten Stange getragen. Der Platindraht der Kapillare und der Probierröhre gehen in je eine durch Hartgummi isolierte Klemmschraube aus, die beide auf dem Grundbrett angebracht sind. Ferner bedarf man zu der Beobachtung eines Beleuchtungsspiegels.

„Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man zunächst auf den Boden der Probierröhre reines Quecksilber, füllt sie zu $^3/_4$ mit Schwefelsäure und bringt die Kapillare in feste Stellung. Dann wird der Schraubenquetschhahn geschlossen und durch das am Gummischlauch befestigte Glasrohr Quecksilber eingefüllt. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man nun das Quecksilber so in die Kapillare treten, daß keine Luftblasen den Quecksilberfaden unterbrechen.

„Nun kommt der schwierigste Teil der Operation, die Füllung der Kapillare mit Quecksilber. Man verbindet zunächst die

beiden Platindrähte mit beiden Klemmschrauben, und diese miteinander durch einen Draht, so daß das Elektrometer in sich geschlossen ist, schraubt den Quetschhahn ganz zu und preßt den zwischen den Hahn und der Kapillare liegenden Teil des Gummischlauches, der mit Quecksilber gefüllt ist, mit den Fingern zusammen. Man kann auf diese Weise einen sehr bedeutenden Druck ausüben und bringt das Quecksilber leicht durch die Kapillare. Hebt man nun den Druck auf, so tritt Schwefelsäure in die Kapillare ein.

„Ist dies gelungen, so wird der Quetschhahn wieder geöffnet und man beobachtet, ob Quecksilber freiwillig aus der Kapillare ausfließt oder nicht. Ist ersteres der Fall, so läßt man aus dem seitlichen Stutzen des Glasrohres so lange Quecksilber ausfließen, bis infolge des verminderten Druckes das Austropfen aufhört und Schwefelsäure in die Kapillare dringt. Jetzt hat man nur durch kleine Drehungen des Pfropfens der Probierröhre die Kapillare in das Gesichtsfeld des Mikroskopes zu bringen und den Druck mittels des Schraubenquetschhahnes so zu regulieren, daß der Meniskus am mittleren Teile des Okularmikrometers erscheint. Der von der Schwefelsäure eingenommene untere Teil der Kapillare soll möglichst kurz gehalten werden, da die Schnelligkeit der Einstellung davon abhängt.

„Tropft das Quecksilber auch dann nicht freiwillig aus der Kapillare, wenn das Druckrohr vollkommen gefüllt ist, so ist die Kapillare zu eng. Man sucht mit einer Lupe die Stelle auf, wo das Quecksilber einsteht, und schneidet die Kapillare dort ab; dann läßt sie sich, wie vorbeschrieben, regulieren.

„Um das Quecksilber leicht bewegen zu können, wird schließlich über das Druckrohr ein längerer Gummischlauch geschoben, an welchem man mit dem Munde saugen und blasen kann, während man das Auge am Mikroskop hat. Das Elektrometer bewegt sich nur regelmäßig, wenn die Kapillare gut mit Schwefelsäure benetzt ist, und man muß nach längerer Ruhe jedesmal durch Druckverminderung die Schwefelsäure in die Kapillare hinaufbewegen, wenn man gute Einstellungen haben will.

„Die ursprüngliche Nulllage des Elektrometers ändert sich langsam in den ersten Tagen; wird aber später sehr konstant.

„Das Mikroskop soll eine Vergrößerung von 50—100 haben, das Okularmikrometer rund 30 Striche im Gesichtsfelde.“

Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist eine ungemein

große. Gewöhnlich hat man für 0·001 Volt 3 bis 10 Skalenteile Ausschlag, kann somit noch 0·0001 Volt sicher beobachten und bis 0·00001 Volt schätzen.

Fig. 23 zeigt die ganze Anordnung in zweckmäßiger Aufstellung. Spiegel und das am Glasrohr befindliche seitliche Stutzen mit Gummischlauch und Quetschhahn sind in der Zeichnung fortgelassen.

In der Zeit, als das durch Ostwald allgemein eingeführte

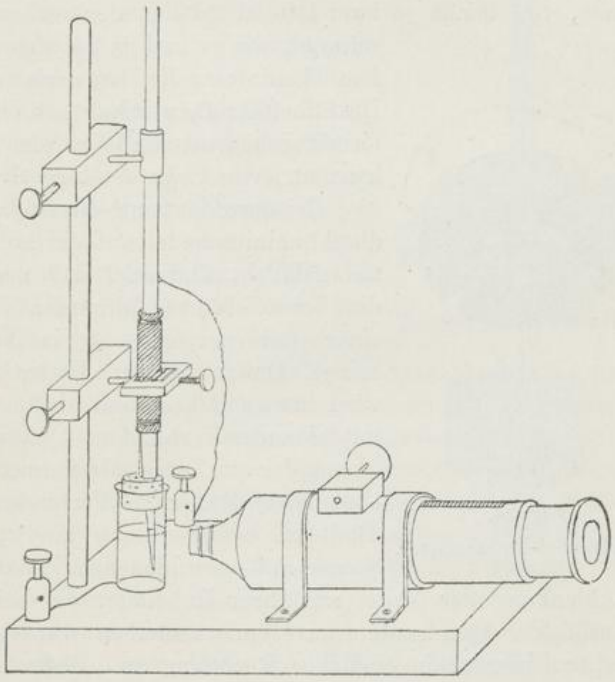

Fig. 23. Kapillar-Elektrometer.

Lippmann'sche Elektrometer noch nicht seine jetzige Handlichkeit und Erprobtheit besaß, wurde zur Messung von Potentialdifferenzen fast ausschließlich das Quadranten-Elektrometer von Thomson benutzt. Bis in die letzte Zeit war es aber fast vollständig für die Aufgaben der Elektrochemie vom Kapillarelektrometer verdrängt; erst die sinnreiche Konstruktion von Nernst und Dolezalek hat ihm einen Platz in der Ausstattung elektrochemischer Laboratorien gesichert.

Das Prinzip des Thomson'schen Quadrantenelektrometers ist das folgende.

Eine bewegliche Nadel befindet sich zwischen zwei symmetrisch angeordneten, von einander isolierten und auf verschiedene Potentiale gebrachten, festen Leitern, so daß die Ablenkung des beweglichen Teiles von der Potentialdifferenz der beiden festen Leiter und dem Potential der Nadel selbst abhängt. Häufig ist die Einrichtung so, daß die aus Aluminium hergestellte Nadel N an einem Faden in einem aus „4 Quadranten" gebildeten Metallgehäuse, von denen je zwei leitend miteinander verbunden sind, schwebt, wie es in Fig. 24 angedeutet ist. Die Aluminiumnadel hat nach unten einen Drahtfortsatz D, welcher mit einem ringförmig gebogenen Ende in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure S taucht.

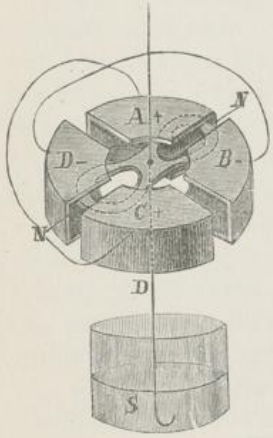

Fig. 24.
Quadranten-Elektrometer.

Bei der Benutzung des Apparates wird die Aluminiumnadel auf ein hohes Potential geladen, dadurch, daß man den in die Schwefelsäure führenden Draht mit einer Leidener Flasche in Verbindung bringt. Die zu messende Potentialdifferenz wird immer so bestimmt, daß man je zwei mit einander verbundene Quadranten mit einem der auf Potentialdifferenz zu untersuchenden Leiter in Verbindung bringt. Dadurch befinden sich die Quadrantenpaare auf verschiedenem Potential und die Ablenkung der Nadel aus ihrer Ruhelage, die bei gleichem Potential der Quadranten unverändert bleiben würde, zeigt die gesuchte Differenz in einfacher Rechnung an. Bedeutet $V_1 - V_2$ diese Differenz, welche zu bestimmen ist, so gilt die Gleichung:

$$V_1 - V_2 = \frac{S}{a \cdot V}$$

wobei a eine Konstante des Apparates, S die mit Spiegel und Fernrohr abgelesenen Skalenteile (für kleine Ausschläge) und V das Potential der Nadel bedeutet.

Ist das letztere konstant, so kann man durch Einschaltung einer schon bekannten Potentialdifferenz für den Apparat die Größe $\frac{1}{a \cdot V}$ zur Anstellung von Messungen vorher auswerten.

Nernst und Dolezalek[1] haben diesem Instrumente nun die folgende Form gegeben: Eine kleine Zambonische Säule Z wird aus unechten Silberpapierscheibchen (Zinn), deren eine Seite mit Bleisuperoxyd bedeckt ist, aufgebaut. Eine solche von 4 mm Durchmesser und 6·5 cm Länge zeigte eine konstante Spannung von 1400 Volt; sie kann nach der Entladung leicht stets wieder auf das ursprüngliche Potential gebracht werden. (Fig. 25.)

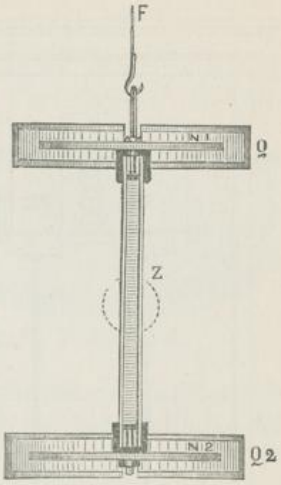

Fig. 25.
Quadranten-Elektrometer.

Das Säulchen Z ist an einem Quarzfaden F aufgehängt und trägt an seinen Polen die Elektrometernadeln N_1 und N_2, welche in den über einander angeordneten Quadrantenschachteln Q_1 und Q_2 schweben. Setzt man diesen Apparat in ein metallisches Gehäuse, so hat man einen Elektrometer von großer Empfindlichkeit, dessen Ausschläge mit Spiegel S und Fernrohr genau gemessen werden können.

Die Messung einer Potentialdifferenz kann nach Aichung des Apparates mit einer Normalspannung ebenso gut durch direkten Ausschlag als nach einer Kompensationsmethode erfolgen.

Ampèrestundenzähler. Es ist häufig, besonders in der Technik, bequemer, anstatt die Intensität des Stromes dauernd zu kontrollieren, direkt einen elektromagnetischen Ampèrestundenzähler anzuwenden.

Der am häufigsten benutzte von Aron konstruierte Zähler, hat folgende Einrichtung (s. Fig. 26):

Ein an dem unteren Ende eines Uhrpendels angebrachter Magnet schwingt über einem vom Strome durchflossenen Solenoid. Durch die mit der Stärke des Stromes variierende Anziehung des Magneten gegen das Solenoid erhält man eine in gleichem Maß variierende Belastung des Pendels, dessen Schwingungen mithin dieser Anziehung entsprechend modifiziert werden. Dieses Uhrwerk wird nun mit einer gewöhnlichen Uhr in der Art in Kombination gebracht, daß der Gangunterschied der beiden Uhren als Maß der das Solenoid durchfließenden Strommenge auf einem Zifferblatt mittels Zeigers ablesbar ist.

[1] Ztschr. f. Elektrochemie 1896/97. S. 1.

Handelt es sich um direkte Ablesung der Wattstunden, so bringt man an Stelle des einen Magneten gleichfalls ein Solenoid, welches aber nicht direkt vom Strome durchflossen wird, wie das erste, sondern in einem Nebenschlusse der Leitung liegt, so daß die durchfließende Elektrizitätsmenge den Volts entspricht. Aus der gegenseitigen Wirkung der beiden Spulen kann man das Produkt Volt × Ampère bestimmen.

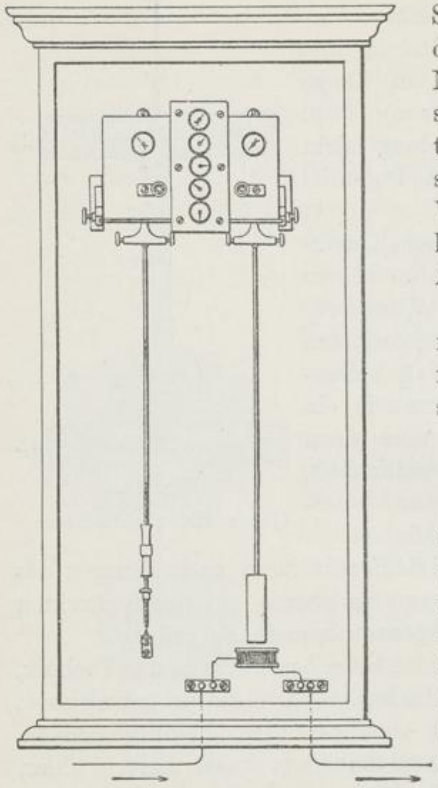

Fig. 26. Ampèrestundenzähler.

Durch eine Kombination mit dem Uhrwerk kann man nunmehr hierdurch die Wattstunden ablesen.

§ 6. Zersetzungsgefäße.

Das Gefäß, in welchem die elektrolytische Zersetzung vor sich gehen soll, bezeichnet man als elektrolytische Zelle oder als Elektrolysator. Im Prinzipe besteht die ganze Einrichtung entweder aus einem Gefäß von isolierendem Material, wie Glas, in welches die beiden stromzuführenden Elektroden tauchen, oder man verwendet das aus einem Metall hergestellte Gefäß gleichzeitig als eine Elektrode, die den Elektrolyten aufnimmt. In diesen taucht dann die zweite Elektrode. Bei den unendlich vielen Aufgaben elektrolytischer Natur, welche speziellen Zwecken dienen, sind die Vorschläge zur Konstruktion in großer Zahl gegeben. Im allgemeinen kann man sich mit leichter Mühe den geeigneten Apparat konstruieren; je nach Maßgabe der vorliegenden Aufgabe wird man Variationen vornehmen müssen. Es ist deshalb ohne Zweck, eingehender jede einmal in Anwendung und zur Veröffentlichung gebrachte Vorrichtung zu beschreiben. Nur einige wenige typische Modelle sollen erwähnt werden, deren

endgültiger Konstruktion auf Grund längerer Erfahrung die vorliegende Form gegeben worden ist.

A. Zellen zu analytischen Zwecken.

Bei der quantitativen Abscheidung von Metallen und Metallsuperoxyden nimmt man nach CLASSEN's Vorschlag als die Elektrode, welche die quantitativ abgeschiedene Substanz, Metall oder Metallsuperoxyd, aufnehmen soll, eine dünne, ausgeschlagene Platinschale von ca. 250 ccm Inhalt, 9 cm Durchmesser, etwa 4·2 cm Tiefe und 35 bis 37 g Gewicht. Sie hat die in Fig. 27 in halber natürlicher Größe abgebildete Form. Zweckmäßig läßt man die innere Oberfläche im Sandstrahlgebläse mattieren, weil hierdurch ein festeres Haften der Niederschläge erzielt wird.

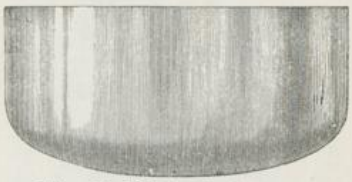

Fig. 27. Platinschale.

Eine Platin-Iridiumlegierung mit 10 % Iridium ist wegen der weit größeren Härte den reinen Platinschalen vorzuziehen. Als zweite Elektrode taucht in die mit dem Elektrolyten gefüllte Schale ein mäßig dickes Platinblech von 4·5 cm Durchmesser, welches an einem starken Platindraht leitend befestigt ist.

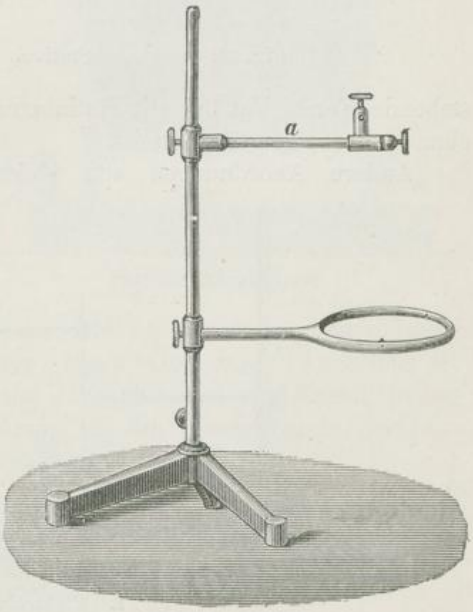

Fig. 28. Stativ.

Zur Aufnahme von Schale und Platinblech dient ein Stativ von den in Fig. 28 und 29 gezeichneten Formen. Auf dem mit drei kleinen Platinkontaktstiften versehenen Messingring ruht die Schale. Ist die Stange des Statives aus Metall, so muß die Klemme für das Platinblech an einem isolierenden Glasarm sitzen. Empfehlens-

werter (Fig. 29 und 30) ist es, die Stativstange aus Glas, alle anderen Teile aus Metall zu wählen.

Zur Elektrolyse in einem Becherglas eignet sich die neben-

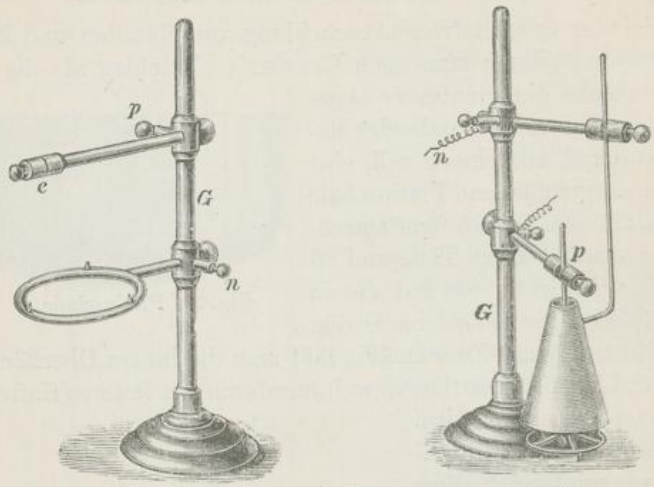

Fig. 29. Stative. Fig. 30.

stehende Form (Fig. 30) mit Platinkonus und Platindraht, welche ohne weiteres verständlich ist.

Andere Anordnungen von elektrolytischen Zellen zeigen

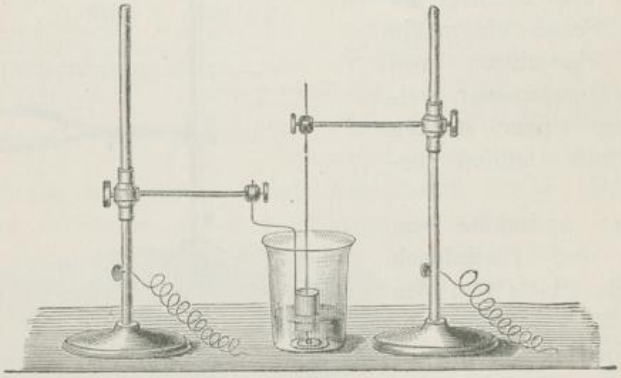

Fig. 31. Elektrolyse.

Fig. 31 und Fig. 32, bei welch' letzterer ein spiralförmig gewundener Platindraht als erste, eine auf einem Metalldreifuß ruhende Schale als zweite Elektrode verwandt wird.

Ein Universalstativ mit sämtlichen für die Elektrolyse notwendigen Apparaten rührt von Klobukow[1] her. (S. Fig. 33.)

Wird die Elektrolyse mit Anwendung einer Platinschale als Elektrode ausgeführt, so dient als Träger der Schale *s* der Ring *R* mit drei eingelöteten Platinspitzen. Die zweite Elektrode *E* wird in den Träger *d* eingeklemmt, welch' letzterer am Muff *D*, bezw. an der Querstange *T T* aus Hartgummi verstellbar befestigt ist. Die Zuleitungen des Stromes erfolgen: Zur Schale *s* bei *m* vermittelst der Metallmasse des Stativs, zur Elektrode *E* bei *n* mittels der am Ende des Trägers *d* angebrachten Klemmschraube.

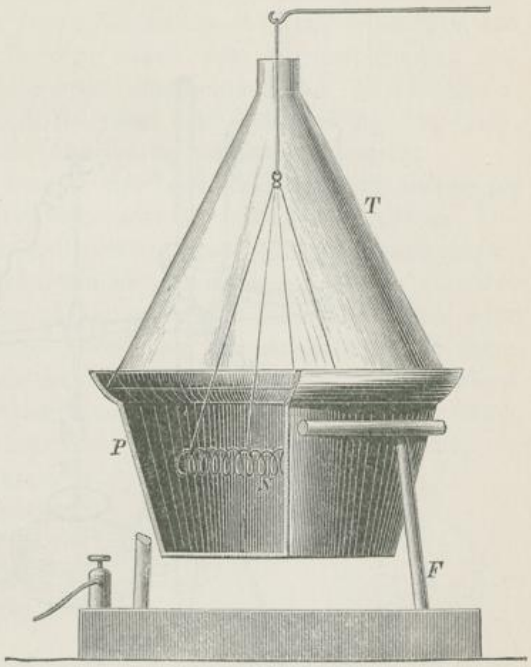

Fig. 32. Elektrolyse.

Die Zuleitungsdrähte sind mit der am Arbeitstisch festangebrachten Wippe *W* verbunden, welche in den betreffenden Stromkreis eingeschaltet wird. Außerdem sind Zuleitungen zum Voltmeter vorhanden, deren Enden bei der Messung der Potentialdifferenz an den Elektroden in geeigneter Weise an *s* und *E* angelegt werden.

Als weitere Teile des Universalstativs funktionieren: der zur Erwärmung der Flüssigkeit in *s* während der Elektrolyse dienende Mikrobrenner *B* und die mit einem Heber von besonderer Konstruktion verbundene Flasche *F*, welche die zum Auswaschen des Metallniederschlages in der Schale während des Durchganges des Stromes dienende Flüssigkeit enthält. Die Einrichtung des ge-

[1] Journal prakt. Chem. (2) **33**, 473, **34**, 539, **40**, 121.

nannten Hebers ist so getroffen, daß beim entsprechenden Öffnen der Hähne h, h_1, h_2 einerseits die Waschflüssigkeit in die Schale, andererseits der Inhalt der Schale in das Glas G übergeführt werden. Für bestimmte Zwecke läßt sich in der Weise eine

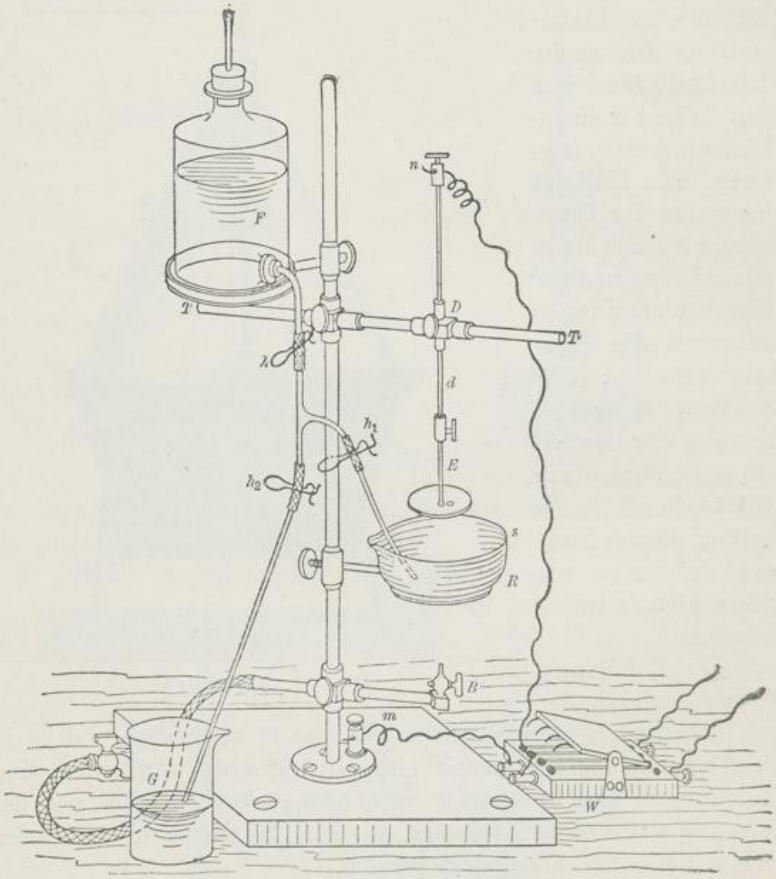

Fig. 33. Universalstativ.

Rührvorrichtung anbringen, daß die mit einer entsprechenden Rührvorrichtung versehene Elektrode E in langsame rotierende Bewegung um ihre Axe versetzt wird, während die Stromzufuhr durch einen Gleitkontakt vermittelt wird.

B. Andere Elektrolysatoren.

Wenn man die an den beiden Elektroden sich entwickelnden Gase nicht gesondert auffangen will, so genügt eine der Einrichtung des Knallgasvoltameters (s. w. u.) entsprechende Vorrichtung. Oder man schließt die ganze Zersetzungszelle mit einem dreifach durchbohrten Gummipfropfen, deren zwei Durchbohrungen zur Aufnahme der in Glasröhren eingeschmolzenen Elektrodenzuleitungen dienen; die dritte dient zur Entweichung der Gase, welche mittels geeigneter Anordnung aufgefangen werden.

Weit häufiger ist man in der Lage, die Produkte, welche an Anode und Kathode entstehen, getrennt auffangen zu müssen. Die Trennung innerhalb der Zelle erreicht man entweder durch poröse Diaphragmen[1], wie Thoncylinder, Thonplatten, poröse Gewebe, echtes Pergamentpapier oder sogenannte Diffusionshüllen, oder auch durch zweckmäßige Anordnung des Apparates. So kann man Kathode und Anode in den beiden Schenkeln eines U-Rohres unterbringen, oder in getrennten, durch Heber oder durch mit dem Elektrolyten getränkte Wolle verbundenen Gefäßen.

Das getrennte Auffangen der an Anode und Kathode sich entwickelnden Gase ist nicht mit Schwierigkeiten verknüpft und ohne weiteres verständlich.

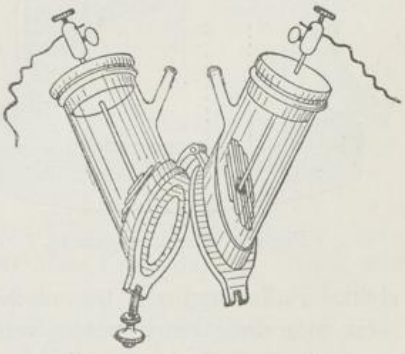

Fig. 34. Zersetzungszelle.

Fig. 34 zeigt den von Klobukow vorgeschlagenen Apparat. Zwischen die beiden getrennten Schenkel mit genau auf einander geschliffenen Berührungsstellen wird die Membran gebracht. Der dichte Verschluß wird mittels eines Scharniers und einer Schraube bewirkt und zur Benutzung die Berührungsstellen der Glasschenkel gut verkittet.

Häufig ist es für das Gelingen einer Elektrolyse erforderlich, die Temperatur des Elektrolyten in bestimmten Grenzen zu halten. Man kann diesen Zweck durch Einsetzen der Elektro-

[1] Genaueres s. w. u.

lysatoren in Bäder von gewünschter Temperatur erreichen. Oft ist es jedoch, besonders bei notwendiger Kühlung, vorzuziehen, direkt die Elektroden hohl, entweder in Form von unten geschlossenen Cylindern oder von spiralartig angeordneten Kühlschlangen zu wählen, und in die Elektroden selbst das Kühlmittel, also gewöhnlich Wasser, zu bringen oder sie von ihm durchströmen zu lassen. Ein zur Kühlung geeigneter Apparat[1] ist z. B. der folgende (s. Fig. 35):

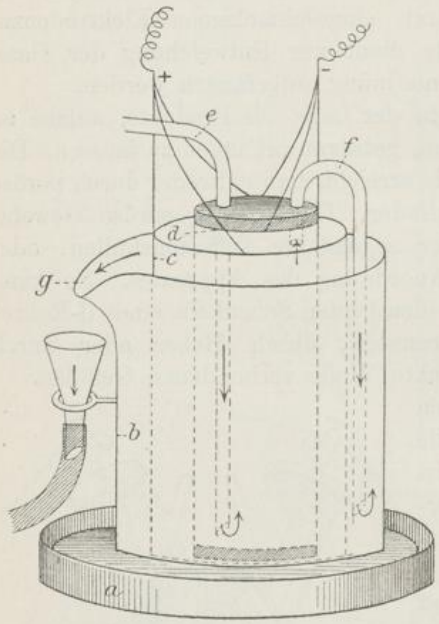

Fig. 35. Zersetzungszelle.

In ein großes starkwandiges Becherglas mit Ausguß oder ein gleichgeformtes Metallgefäß *a* wird der unten durch einen Gummipfropfen oder metallisch verschlossene, oben offene Cylinder *c*, den man aus dem gewünschten Elektrodenmetall herstellt, eingesetzt. Konzentrisch wird ein zweiter Metallcylinder *d*, der jedenfalls mit einem isolierenden Boden geschlossen ist (damit kein Kurzschluß bei metallischem Verschlusse des ersten Cylinders entsteht), eingefügt, welcher also lose auf dem inneren Boden von *c* steht. Falls man mit trennenden Thonwandungen arbeiten will, setzt man in *c* einen unten verschlossenen Thoncylinder und in diesen den Cylinder *d*. Zwischen den beiden Cylindern findet die Elektrolyse statt. Durch einen zweifach durchbohrten Gummipfropfen wird der Cylinder *d* geschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* bis fast auf den Boden des Cylinders, während aus der zweiten Öffnung, kurz unter dem Gummipfropfen beginnend, ein zweites Rohr *f* in zweimal rechtwinkliger Biegung so aufsteigt, daß es über den Elektrolysenraum hinweg in das äußere Gefäß bis nahe zum Boden

[1] W. Löb, Ztschr. für Elektrochemie. 1895/96, S. 663.

reicht. Das Glasrohr *e* wird mit der Wasserleitung in Verbindung gebracht, das Kühlwasser steigt nach Füllung des innersten Cylinders durch die Röhre *f* in das äußere Gefäß, füllt dieses an und fließt durch den Ausguß *g* in konstantem Strome ab. Der Elektrolysenraum ist also von beiden Seiten stets von Wasser umgeben, welches bei der guten Wärmeleitung des Metalles für ausreichende Kühlung sorgt.

Ein Apparat für durchfließende Elektrolyte ist von HOFER[1] beschrieben. Fig. 36 zeigt zwei Elektrodenräume aus Glas, welche mit Zufluß- und Abflußrohr für den Elektrolyten, der in kontinuierlichem Strome durchgeführt wird, und einem Ableitungsrohr für die entwickelten Gase versehen sind. Beide Hälften werden mittels einer festgekitteten Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier oder einer sonstigen porösen Scheidewand durch Zusammenschrauben befestigt. Die Elektroden bestehen aus spiralförmig gewundenem Platindraht von 0·8 mm Stärke, oder auch aus kleinen Platinblechen, die an einem längeren Platindraht befestigt sind. Diese Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhren und werden für den Fall, daß die Gase gesammelt werden sollen, noch durch ein angefügtes T-Rohr geführt, und die Dichtung mit Kautschukstöpsel bewerkstelligt. Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in einem Kugelhahntrichter, dessen Rohr mit dem unten mündenden Zuflußrohr einer Abteilung des Apparates durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Die Flüssigkeit wird also kontinuierlich an die betreffende Elektrode geführt und muß den Apparat von unten nach oben durchströmen. Sie fließt durch das Abflußrohr, an welchem ein Glasrohr mit Kautschukschlauch und Schrauben-Quetschhahn zur Regulierung des Durchströmens befestigt ist, in ein untergestelltes Gefäß.

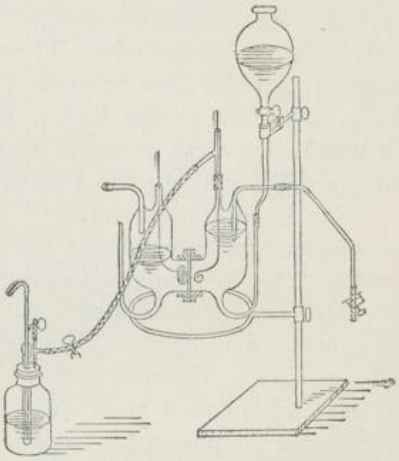

Fig. 36. Zersetzungszelle.

[1] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, S. 461.

§ 7. Diaphragmen.

Die bei vielen Elektrolysen notwendige Trennung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit wird durch Teilung der Zelle mittels Diaphragmen in zwei getrennte, jedoch elektrolytisch in Zusammenhang stehende Räume erreicht. Solche Diaphragmen müssen eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen; zunächst darf der zu beiden Seiten des Diaphragmas befindliche Elektrolyt chemisch nicht auf dasselbe einwirken; ferner muß es die richtige Porösität besitzen, um, ohne den elektrolytischen Widerstand zu erhöhen, eine irgendwie beträchtliche Mischung der zu seinen beiden Seiten befindlichen Flüssigkeiten zu verhindern. Des weiteren darf die feste Substanz des Diaphragmas nicht metallisch leiten, wie etwa poröse Kohle, weil sonst die trennende Wand als Mittelleiter wirkt, d. h. die Ausbildung von Anode und Kathode auf ihr und somit direkte Elektrolyse eintritt.

Für Laboratoriumsversuche genügen eine ganze Anzahl von Substanzen zur Herstellung poröser Diaphragmen, während im Großbetrieb die Diaphragmenfrage zu den schwierigsten gehört. Für kleinere Versuche eignet sich ausgezeichnet die Pukall'sche Thonmasse der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin, welche mit geringem elektrolytischen Widerstande große chemische Widerstandsfähigkeit verbindet. Es empfiehlt sich, vor dem Gebrauch die Diaphragmen, welche sowohl in Plattenform, wie in Cylinderform verwendet werden, durch längeres Digerieren mit mäßig konzentrierten Säuren und Alkalien zu reinigen und von den löslichen Anteilen zu befreien.

Auch die sogenannten Diffusionshüllen von Schleicher und Schüll in Düren eignen sich, ebenso wie das echte Pergamentpapier zu trennenden Membranen; ein Übelstand bei ersteren ist die bei dem Aufbewahren gebrauchter Hülsen eintretende Schrumpfung.

Von den in der Technik, hauptsächlich für die Salzsäure- und Chloridelektrolyse, angewandten Diaphragmen hat nur das von Matthes und Weber konstruierte unmittelbares Interesse. Diese porösen Wandungen werden nach der betreffenden Patentschrift durch Mischen von Cement mit löslichen Salzen und Säuren dargestellt. Wählt man auf 1000 Teile Cement 720 Teile Kochsalzlösung von 24° B. und 320 Teile Salzsäure von 20° B., so entzieht beim Mischen und Abbinden der Cement den Salzlösungen

das Wasser, so daß die Salze in feiner Verteilung sich in fester Form in dem Cementkörper abscheiden. Wird nunmehr nach beendigter Abbindung der Cementkörper ausgelaugt, so erhält man einen äußerst fein und gleichmäßig porösen Körper, indem die löslichen Salze entfernt werden, und die unlöslichen Bestandteile gewissermaßen das Skelett des Körpers bilden.

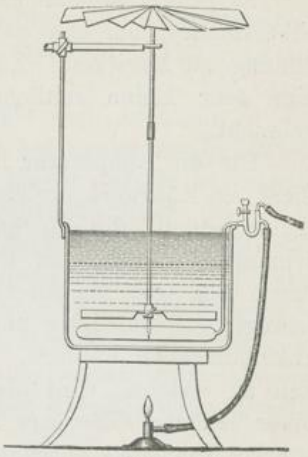

Fig. 37.
Ostwald's Thermostat.

§ 8. Die Temperaturregulierung.

Da für eine große Reihe elektrochemischer Versuche eine möglichst genaue Konstanz der Temperatur notwendig ist, wie z. B. für viele Elektrolysen und vor allem für die Leitfähigkeitsbestimmungen, so möge hier die Beschreibung des äußerst bequemen Ostwald'schen[1] Thermostaten folgen.

Auf den Boden eines Wasserbades von passender Größe, am zweckmäßigsten von emaillierten Eisenblech, wird das cylindrische Gefäß des Temperaturregulators gelegt (Fig. 37), welches in einen aufrechten Hals ausläuft, der über den Rand des Wasserbades rechtwinklig abgebogen ist.

Mit diesem Halse wird die **U**-förmige Reguliervorrichtung durch eine zwischengeschobene Gummidichtung wasserdicht verbunden. (Fig. 38.)

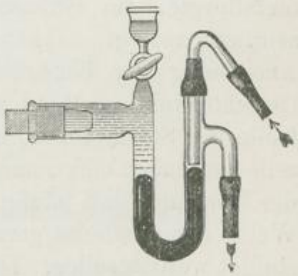

Fig. 38. Gasregulator.

Zur Füllung des Wasserbades benutzt man eine etwa 10proz. Lösung von Chlorcalcium, welche sich gleichförmiger und bei niederen Temperaturen stärker als Wasser ausdehnt. Die durch den Temperaturwechsel bedingten Volumänderungen der Flüssigkeit wirken auf das Quecksilber des Regulators (Fig. 38), welcher nach dem gewöhnlichen Prinzip eingerichtet ist. Der einzige für die Empfindlichkeit des Apparates entscheidende Unter-

[1] Ztschr. f. phys. Chem. II, S. 565.

schied besteht darin, daß die Öffnung der Gaszuflußröhre nicht wie gewöhnlich schief, sondern völlig gerade abgeschnitten ist.

Es genügt alsdann eine sehr kleine Veränderung des Quecksilberstandes, um eine sehr bedeutende Änderung der Ausflußöffnung zu bewirken. Zur Verhinderung des Auslöschens wird eine sehr kleine seitliche Öffnung in der Gaszuflußröhre angebracht.

Um die Temperatur im ganzen Bade gleichförmig zu machen, dient ein Rührwerk, welches aus einer horizontal liegenden Windmühle besteht, die ein System von vier im Wasser umlaufenden, schmalen Schaufeln in Bewegung setzt. Die Windmühle wird durch den vom Thermostaten aufsteigenden, warmen Luftstrom bewegt; genügt dieser nicht, so läßt man unter der Mühle ein Hilfsflämmchen brennen. Um eine möglichst große Beweglichkeit zu erzielen, wird die senkrechte Axe des Rührwerkes aus einer leichten Glasröhre hergestellt, welche in eine Stahlspitze (starke Nähnadel) ausgeht, die in einem Achathütchen, wie sie für Kompaßnadeln benutzt werden, läuft. Die Mühle stellt man möglichst leicht aus Draht und steifem Papier, dünnem Aluminiumblech oder Glimmer her und giebt ihr einen Durchmesser von 40 bis 50 cm.

§ 9. Anordnung bei elektrolytischen Versuchen.

Wenn es sich um das Studium der galvanischen Zersetzung handelt, um Probleme, welche die Elektroanalyse, die Elektrometallurgie, die Galvanoplastik, die Elektrolyse und Elektrosynthese vorlegt, so können für die zweckmäßige und bequeme Anordnung der bezüglichen Versuche einige übereinstimmende Gesichtspunkte geltend gemacht werden. So ist stets eine Kontrolle der Stromgrößen, der Intensität und der in der Zersetzungszelle waltenden elektromotorischen Kraft, erforderlich; hierzu tritt der Umstand, daß häufig eine ganze Reihe Versuche in bequemer Weise mit möglichst geringem Aufwand an Meßapparaten bewerkstelligt werden sollen. Die Einrichtung, welche leicht mit wenigen Hilfsmitteln herzustellen ist und sich praktisch gut bewährt, ist im folgenden[1] kurz wiedergegeben.

[1] Classen, Quantitat. Elektroanalyse. IV. Auflage unter Mitwirkung von W. Löb. Berlin 1897, und W. Löb, Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1897.

Da der Widerstand eines Elektrolyten während des Stromdurchganges sich ändert, so muß, da gewöhnlich die Intensität innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden soll, der Stromkreis einen variabeln Widerstand besitzen, welcher zur Regulierung der Intensität dient.

Mittels desselben Widerstandes läßt sich auch die in der Zelle wirksame elektromotorische Kraft bei konstanter Potentialdifferenz der Stromquelle regulieren. Häufig jedoch ist es notwendig, nach oben hin die elektromotorische Kraft der Zelle festzusetzen, wie z. B. bei Trennungen in der elektrolytischen Metallanalyse. Dann wählt man einen Zweigstrom derart, daß zwischen den Abzweigungspunkten die im Maximum gestattete Potentialdifferenz herrscht, so dass ungeachtet sonstiger Änderungen in dem Zweigstrom ein Überschreiten des Maximalwertes ausgeschlossen ist. Man bedient sich folgender einfachen Vorrichtung zu diesem Zwecke.

Die Stromquelle A liefere einen Strom von 8 Volt, dann beträgt der Spannungsabfall längs des Stromkreises $acdb$ 8 Volt. Dieser primäre Stromkreis besitze einen Widerstand von 100 Ohm, dann ist für jedes Ohm Widerstand ein Spannungsabfall von 0·08 Volt vorhanden. cd sei nun ein Widerstand aus feinmaschigem Drahtnetz, ein sogenannter Classen'scher Siebwiderstand, dessen Größe gestattet den Widerstand der Drähte ac und bd zu vernachlässigen. Dann können wir sagen, längs des Widerstandes $cd = 100$ Ohm findet ein Spannungsabfall von 8 Volt statt. Dieser Widerstand cd sei in 10 gleiche Teile geteilt, deren jeder mithin 0·8 Volt Spannungsabfall hat. Zweigt man nun einen Strom von dem Widerstand ab, so daß die Abzweigungsdrähte eine bestimmte Anzahl Ohm des Siebwiderstandes umschließen, so ist hierdurch die Spannung in dem Zweigstrome geregelt. Befinden

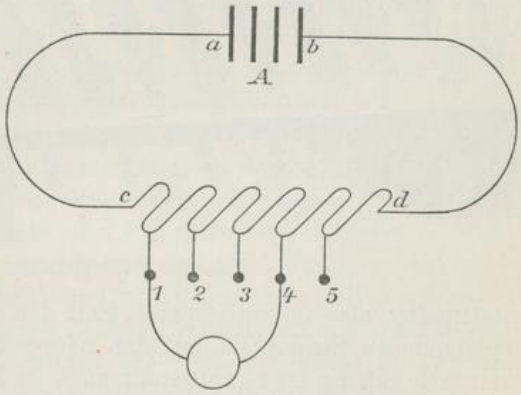

Fig 39. Nebenschlußschaltung.

sich an jedem der 10 Teile des Widerstandes Klemmschrauben, so liefert der Strom zwischen Klemmschraube 1 und 2 in dem Zweigstrom 0·8 Volt, zwischen Klemmschraube 1 und 3 1·6 Volt, zwischen 1 und 4 2·4 Volt u. s. w., schließlich zwischen 1 und 10 die gesamten 8 Volt. (Fig. 40, Siebwiderstand mit 20 Klemmen.)

Trotzdem je nach dem Widerstand im Nebenschlusse geringe Verschiebungen der Potentialdifferenzen an den Abzweigungspunkten eintreten, auch nach oben hin, so sind die Begrenzungen doch für alle elektrolytischen Versuche hinreichend genau.

Man muß stets den Stromkreis, in welchem die Zersetzungen

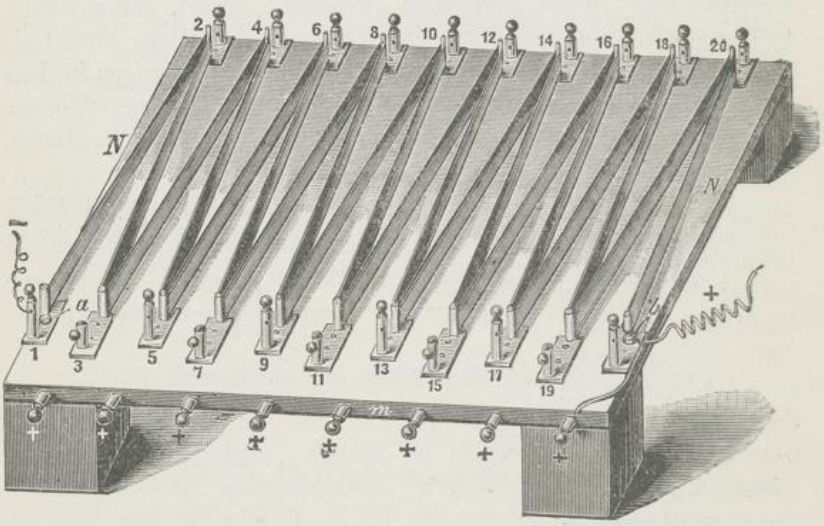

Fig. 40. Siebwiderstand.

stattfinden, also im vorliegenden Fall den durch den Nebenschluß entstandenen Stromkreis, mit den notwendigen Kontrollapparaten versehen; häufig ist es notwendig auch im Hauptkreis, in welchem der elektrolytische Vorgang sich nicht abspielt, Meßinstrumente anzubringen, da durch die Stromgrößen im Hauptkreise die des Nebenschlusses gegeben sind.

Für den eigentlichen Zersetzungsstromkreis empfiehlt sich für mehrere Versuche die folgende prinzipielle Anordnung, wie sie in der Fig. 41 schematisch skizziert ist und an welcher je nach Bedarf Modifikationen anzubringen sind.

Bei dieser Einrichtung, bei welcher Intensität und Spannung durch denselben Widerstand geregelt wird, bedeutet *A* eine Strom-

quelle, von der aus die Leitung zu zwei Reihen Klemmschrauben führt, die zur Entnahme des positiven (links), und zur Entnahme des negativen Stromes (rechts) dienen. Der positive Strom wird sofort in die Zersetzungszelle geleitet, der negative

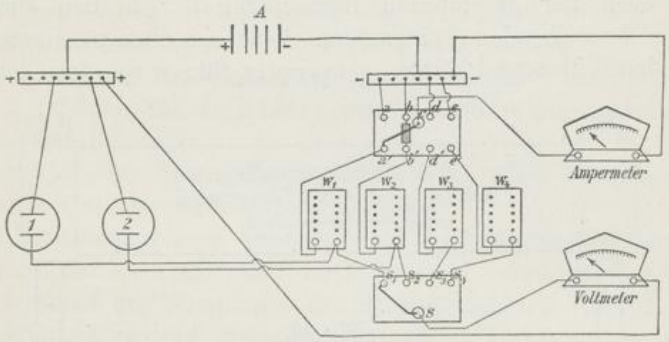

Fig. 41. Versuchsanordnung.

Strom führt mittels einer Reihe kurzer Drähte (in der Zeichnung sind vier Drähte gewählt) in auf einem Brett befindliche Quecksilbernäpfe $a\,b\,d\,e$, während der in der Mitte befindliche Quecksilbernapf c mit dem Ampèremeter in Verbindung steht, dessen zweiter Draht direkt zum negativen Pol führt. Auf der anderen Seite des Brettes sind wieder vier Quecksilbernäpfe $a'\,b'\,d'\,e'$, welche mit den Widerstandskästen $w_1\,w_2\,w_3\,w_4$ in Verbindung stehen; von den letzten führen Drähte zur Zelle; in der Zeichnung sind zwei Zellen 1 und 2 eingeschaltet. Verbindet man die Quecksilbernäpfe a und a', so fließt also der Strom durch Zelle 1, Widerstand w_1, über $a\,a'$ zum negativen Pol. Schaltet man aber mittels eines Bügels aus Metall den Quecksilbernapf c mit a' zusammen, so fließt der Strom durch Zelle 1, Widerstand w_1, $a'\,c$ durch das Ampèremeter zum negativen Pol und ermöglicht die Ablesung der in diesem Stromkreis herrschenden Intensität.

Verbindet man wieder $a\,a'$, so fließt der Strom nicht durch das Ampèremeter und man kann durch Schaltung $c\,b'$ nun die Intensität im Stromkreise der Zelle 2 ablesen. So ist es möglich mittels des einen Meßinstrumentes bei gleichzeitiger Ausführung mehrerer elektrolytischer Zersetzungen in jedem einzelnen Stromkreise die Intensität zu bestimmen. Da das Ampèremeter selbst Widerstand besitzt, so bestehen die Bügel zur Verbindung von $a\,a'$, $b\,b'$, $d\,d'$, $e\,e'$ aus Drahtrollen, welche den gleichen Widerstand

wie das Ampèremeter besitzen, so daß die Verhältnisse bei Ein- und Ausschaltung stets dieselben bleiben. (Fig. 42.) Die Bügel zur Einschaltung des Ampèremeters ca', cb', cd', ce' sind widerstandslose Metallstücke.

Auch zur gesonderten Bestimmung der in den einzelnen Zellen herrschenden Spannungen dient ein einziges Instrument. Von den Widerstandskästen w_1, w_2, w_3, w_4 führen von den Klemmen,

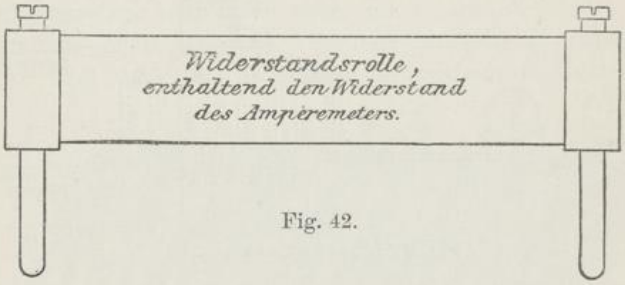

Fig. 42.

welche mit den Zellen direkt in Verbindung stehen, kurze Drähte zu den auf einem Holzbrett befindlichen Quecksilbernäpfchen s_1 s_2 s_3 s_4, denen gegenüber ein Quecksilbernapf s sich befindet, welcher mit dem Voltmeter in Verbindung steht. Der zweite Draht des letzteren führt direkt zum positiven Pole. Will man die Spannung in Zelle 1 z. B. kennen lernen, so schaltet man ss_1, man erhält dann die Spannung zwischen dem positiven Pol und der Klemmschraube des Widerstandskastens, also eines Stückes der Strombahn, in dem als einziger größerer Widerstand, auf welchem ein meßbarer Spannungsabfall erfolgt, die Zelle 1 sich befindet. Man kann deshalb die abgelesene Spannung direkt als die zwischen den Elektroden der Zelle herrschende betrachten. Durch Schaltung ss_2 erhält man die Spannung in Zelle 2 u. s. w.

Diese leicht herzustellende Einrichtung genügt für die meisten elektrolytischen Zwecke. Eine Nebenschlußschaltung zur genauen Innehaltung bestimmter Spannungen, wie solche bei Trennungen mittels wechselnder Spannung erforderlich sind, läßt sich natürlich leicht in dieser Einrichtung anbringen.

Arbeitet man mit einer Anzahl galvanischer Elemente, welche hintereinander geschaltet sind, so daß der negative Pol des einen mit dem positiven Pol des anderen in Verbindung steht, so kann man Spannungsänderungen dadurch erreichen, daß man eins oder

mehrere Elemente nebeneinander schaltet. Darunter versteht man eine Schaltung derart, daß negativer Pol des einen mit negativem Pol des folgenden Elementes verbunden wird. Hierdurch wird die Spannung des ersten Elementes nicht vergrößert; der Gesamtwiderstand innerhalb der Elemente aber verringert, so daß die im äußeren Stromkreise verwertbare Intensität wächst.

Die erste Art der Schaltung „hintereinander" nennt man Schaltung auf Spannung, die letztere „nebeneinander" oder „parallel" Schaltung auf Intensität.

Diese Art der Spannungsvariation ist bei allen Elementen, auch Akkumulatoren natürlich, anwendbar.

Bei Dynamomaschinen kann man die Spannung auch dadurch herabsetzen, daß man entweder die Tourenzahl verlangsamt, oder den Widerstand der Windungen des Elektromagneten vergrößert.

Kompliziertere und vollkommenere Einrichtungen, wie sie das Aachener elektrochemische Institut nach Classen's Angaben erhalten hat, bedürfen kostspieliger und nur fabrikatorisch herstellbarer Anlagen. Es sei deshalb nur auf die Beschreibung derselben in der „Quantitativen Analyse durch Elektrolyse", IV. Auflage, hingewiesen. Andere Vorschläge rühren von Krüger her.[1]

§ 10. Herstellung eines Wechselstromes von bekannter Potentialdifferenz.[2]

Die im folgenden beschriebene, von Nernst angegebene Konstruktion, bezieht sich auf Wechselstrommaschinen jeder Art, welche durch von Gas erhitzten Heißluftmotoren getrieben werden.

Die konstante Potentialdifferenz der Wechselstrommaschinen ist abhängig von der ganz konstanten Rotationsgeschwindigkeit des Ankers. Dieselbe läßt sich erreichen durch genaue Regulierung des Gaskonsums mittels des folgenden Modelles. In der Fig. 43 rotiert im Cylinder $M\,M'$ gegenüber der Öffnung des Seitenrohres R eine dünne Scheibe aus Stahl S. In dem Cylinder $C\,C'$ wird Quecksilber eingefüllt, bis sein Niveau etwa 3 mm oberhalb der Scheibe liegt. Der Kork K ragt in den ersten Cylinder, $^1/_2$ cm von der Scheibe entfernt, hinein. Wenn die Scheibe rotiert, erhöht sich das Niveau des Quecksilbers durch die Wirkung der Centrifugal-

[1] Elektrochem. Ztschr. II, S. 73. 104. 129. 174. 207. 251. III, S. 7. 76. 129.

[2] Smale, Wied. Ann. 57, S. 218.

kraft, folglich steigt das Quecksilber in dem Seitenrohr *R*, während gleichzeitig aus dem Reservoir *C C'* Quecksilber nachfließt. Die Steighöhe in dem Rohr *R* ändert sich mit der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe. Durch eine kleine Vorrichtung, ähnlich der an Thermostaten (s. S. 35), bewirkt dieses Steigen und Fallen des Quecksilbers in dem Rohre *R* ein Schließen und Öffnen des Gasstromes, der den Brenner des Heißluftmotors speist. Die Axe der Scheibe *S* ist mit der Axe der Wechselstrommaschine verbunden. Eine kleine Sparflamme verhindert das Verlöschen des Brenners, der zum Schutze gegen das Durchschlagen mit einem Drahtnetz überzogen wird. Eine kleine Änderung in der Rotationsgeschwindigkeit der Wechselstrommaschine zeigt sich sogleich durch das Steigen oder Fallen des Quecksilbers an. Die Empfindlichkeit der Vorrichtung wird dadurch vermehrt, daß man auf der oberen Seite der Scheibe ein Stückchen Stahlblech 1 mm breit, rechtwinklig zur Scheibe anbringt. Durch diese Vorrichtung bekommt man eine Steighöhe von 6—7 cm und wenn der Apparat richtig im Gange ist, beobachtet man ein kontinuierliches Spielen der Flamme.

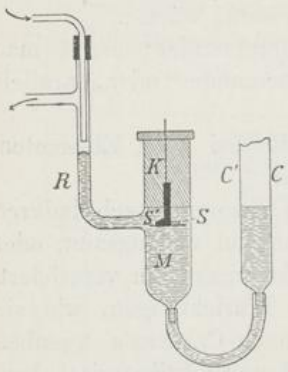

Fig. 43. Gaskonsumregulator.

Man kann durch diesen Apparat jedem durch Gas getriebenen Rotationsapparat ganz konstante Geschwindigkeit erteilen.

Zweites Kapitel.

Das FARADAY'sche Gesetz.

§ 1. Erklärung des Gesetzes.

Das FARADAY'sche Gesetz zerfällt in zwei Teile. Der erste beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen Elektricitätsmenge und Stoffmenge bei einem Elektrolyten, der zweite mit dem Zusammenhang von gleichen Elektricitätsmengen und den Stoffmengen verschiedener Elektrolyte.

Die erste Gesetzmäßigkeit läßt sich dahin zusammenfassen, daß die während gleicher Zeiträume an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen der Stromintensität direkt proportional sind.

Leitet[1] man z. B. durch eine Lösung von Silbernitrat, in welche zwei Silberelektroden tauchen, Ströme ein, deren Intensitäten durch Wahl der Widerstände sich wie 1 : 2 : 4 verhalten, und führt man die Zersetzung für jede der drei Stromintensitäten eine gleiche Zeitdauer durch, so ergiebt die Wägung der Kathode, an der sich das Silber niedergeschlagen hat, folgende Resultate:

Stromintensität	Während 10 Std. abgeschiedene Silbermenge in mg
1	130·93 130·50
2	258·78 259·17
4	518·33.

Aus diesen Daten erhellt die Richtigkeit des obigen Gesetzes.

Konzentration der Lösung, Temperatur, Form der Elektroden sind ohne jeden Einfluß auf seine strenge Giltigkeit.

Auf dieser Thatsache beruht die Konstruktion der weiter unten beschriebenen Gewichtsvoltameter zur Bestimmung der Stromintensität.

Die zweite von FARADAY erkannte Gesetzmäßigkeit, welche gemeinhin als das FARADAY'sche Gesetz bezeichnet wird, sagt aus, daß durch gleiche Elektricitätsmengen die Ionen im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalentgewichte ausgeschieden werden. Dieses Gesetz gilt sowohl für die an den beiden Elektroden einer Zelle abgeschiedenen Stoffmengen, als auch für die an den Elektroden entladenen Ionen verschiedener Elektrolyte.

[1] Versuche von BUFF aus: JAHN, Grundriß der Elektrochemie. S. 20.

Der erste Fall läßt sich durch die Zersetzung von angesäuertem Wasser leicht experimentell veranschaulichen. Es bildet sich Knallgas; auf jedes Volum Sauerstoff, welches durch die elektrolytische Zersetzung sich entwickelt, kommen zwei Volumina Wasserstoff. Oder die Gewichte der ausgeschiedenen Gase verhalten sich wie 8:1, stehen also im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalentgewichte.

Der experimentelle Beweis des zweiten Falles wird in der Art ausgeführt, daß eine Reihe von mit verschiedenen Elektrolyten gefüllten Zellen hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet werden, so daß durch jede der Zellen dieselbe Elektrizitätsmenge (Intensität) hindurchfließt. Wendet man als Elektrolyte Metallsalze an, so können die verschiedenen ausgeschiedenen Metalle direkt gewogen werden.

So elektrolysierte Hittorf gleichzeitig eine Lösung von Kupfersulfat und Silbernitrat. Die nach Unterbrechung des Stromes ausgeschiedene Kupfermenge betrug 0·2975 g, das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers betrug 1·008 g.

Das Molekulargewicht des Silbers ist 108, das des Kupfers 63. Da das letztere im Kupfersulfat zweiwertig ist, so hat das Verhältnis der Äquivalentgewichte den Wert $\frac{108}{63/2} = \frac{108}{31.5} = 3{\cdot}43$. Das Verhältnis der abgeschiedenen Silber- und Kupfermenge $\frac{1{\cdot}008}{0{\cdot}2975} = 3{\cdot}39$. Es findet also eine genügend genaue Übereinstimmung statt.

So fand Vanni das Verhältnis der ausgeschiedenen Kupfermenge zu der durch den gleichen Strom niedergeschlagenen Silbermenge zu 0·2938, während sich 0·2934 berechnet.

Auf 0·6595 g ausgeschiedenes Silber müßten der Theorie nach sich 0·1984 g Zink abscheiden, während der Versuch 0·1996 g ergab.

Für viele Metalle ist das Äquivalentgewicht nicht konstant, die Wertigkeit wechselt, wie z. B. bei dem Kupfer, das ein- und zweiwertig, bei dem Eisen, das zwei- und dreiwertig u. s. w. sein kann. Für solche Metalle gilt das Faraday'sche Gesetz in der Form, daß die Wertigkeit mithin das Äquivalentgewicht durch die gerade bei der Elektrolyse verwandte Verbindung definiert ist.

So scheidet aus einer Kupferchlorürlösung, in der das Äquivalentgewicht des Kupfers 63 ist, der gleiche Strom die doppelte Menge Kupfer ab, wie in einer Kupferchloridlösung, in welcher bei der Zweiwertigkeit des Kupfers dessen Äquivalent-

gewicht 31·5 ist. Bei Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz ist das Verhältnis der durch denselben Strom gefällten Eisenmengen, wie 2 : 3.

Was hier für die Kationen wegen der bequemeren experimentellen Ausführung gesagt ist, gilt natürlich genau so für die Anionen. Das Gesetz sagt ja aus, daß die Menge des ausgeschiedenen Anions zu der des ausgeschiedenen Kations in einer Zelle stets im Verhältnis der Äquivalentgewichte steht, so daß ganz allgemein die gleiche Gültigkeit für Anionen und Kationen verschiedener Elektrolyte daraus folgt.

§ 2. Experimenteller Beweis.

Versuch 1. Zum Beweise, daß die Mengen der ausgeschiedenen Ionen bei gleicher Dauer der Zersetzung den angewandten Stromintensitäten proportional sind, diene folgender Versuch.

Man bringt in einen Stromkreis, welcher ein Ampèremeter enthält, eine Lösung von Kaliumsilbercyanid, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Cyankalium. Als Zersetzungszelle verwendet man die bei quantitativen Bestimmungen gebräuchliche Anordnung und wählt als Kathode die vor dem Versuch gewogene Platinschale. Man läßt nun einen Strom von bestimmter Intensität etwa 30 Minuten lang die Zelle passieren, spült die Platinschale schnell mit Wasser und Alkohol gründlich ab, trocknet bei 120° und bestimmt durch eine neue Wägung die Menge des niedergeschlagenen Silbers.

Es bietet keine Schwierigkeit, die Intensität während des Versuches konstant zu halten, da der Widerstand der Lösung sich nicht merklich ändert. Eine etwa eintretende Zunahme der Intensität läßt sich durch Stöpselung im Rheostaten leicht regeln.

Die gereinigte und abermals gewogene Schale wird nun nach Füllung mit derselben Lösung in den Stromkreis zurückgebracht, der nunmehr von einem Strome durchflossen wird, dessen Intensität von dem im ersten Versuch verwandten erheblich abweicht. Man erreicht diese Variation durch Ein- nnd Ausschaltung größerer Widerstände (15—20 Ohm) im Rheostaten. Nach genau 30 Minuten wird der Versuch abermals unterbrochen und durch Wägung die nunmehr ausgeschiedene Silbermenge bestimmt.

Für eine dritte Intensität mag der Versuch noch einmal in gleicher Weise durchgeführt werden.

Waren die Intensitäten der drei Versuche i_1, i_2 und i_3, die ausgeschiedenen entsprechenden Silbermengen m_1, m_2 und m_3, so

muß der Versuch die Richtigkeit des FARADAY'schen Gesetzes durch das Eintreffen der Proportion ergeben:

$$i_1 : i_2 : i_3 = m_1 : m_2 : m_3.$$

Verwendet man eine Kupferlösung zum Versuch, so bereite man sich dieselbe durch Mischung von 100 cm³ einer gesättigten Kupfersulfatlösung mit 100 cm³ Wasser und 15 cm³ Salpetersäure.

Ausführung und Resultat sollen dieselben wie bei den ersterwähnten Versuchen sein.

Auf der strengen Gültigkeit der erwähnten Beziehungen beruhen die im vierten Kapitel erwähnten Gewichts- und Knallgasvoltmeter zur Bestimmung der Stromintensität. Wendet man zur Zersetzung angesäuertes Wasser, welches Knallgas entwickelt, an, so kann man direkt am Knallgasvoltmeter den Versuch anstellen, oder in einem HOFMANN'schen Zersetzungsgefäß zum getrennten Auffangen von Wasserstoff und Sauerstoff. Bei diesen Messungen tritt an Stelle der Wägungen die einfachere, direkte Volumablesung.

Versuch 2. Die nämliche Strommenge macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über.

Zum Beweise dieses Gesetzes diene folgende Versuchsreihe.[1]

Der experimentellen Bequemlichkeit halber sei die Ableitung nur für die Kationen gegeben.

„In den Kreis eines von 4 bis 5 Akkumulatoren gelieferten Stromes schalte man einen Rheostaten, mittels dessen der Strom anfangs abzuschwächen ist, einen HOFMANN'schen Wasserzersetzungsapparat und vier prismatische Tröge aus Glas, von denen zwei, G_1 und G_2, nebst dem HOFMANN'schen Apparat in Fig. 44 dargestellt sind. In jedem der Tröge ragen die Elektrodenbleche a und k hinab, deren Zuleitungsdrähte mit den Kupferblechstreifen $S\,S$ mittels Klemmschrauben befestigt sind. Die Kathoden bestehen sämtlich aus Platin; sie sind vor dem Versuche mit rauchender Salpetersäure sorgfältig zu reinigen und genau zu wägen. Als Anoden-

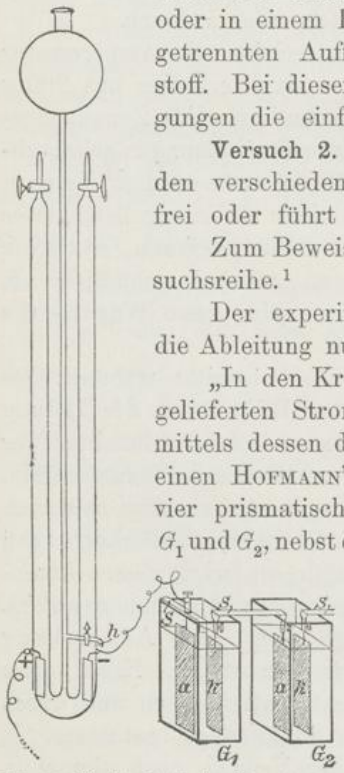

Fig. 44. Elektrolytische Zersetzung.

[1] LÜPKE, Grundzüge der Elektrochemie. S. 26.

metall ist entweder ebenfalls Platin oder das im Elektrolyten enthaltene Metall zu verwenden.

Bei der Auswahl der Elektrolyte ist zu berücksichtigen, daß die Metallniederschläge an den Kathoden festhaften müssen und daß die Wertigkeit ihrer Atome möglichst verschieden ist. Dementsprechend sind zu empfehlen:

1. Eine Kaliumsilbercyanidlösung, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Kaliumcyanid.

2. Eine Kupferchlorürlösung, die man durch Auflösen von 3 g des käuflichen, mit Wasser auf dem Filter zu waschenden Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen auf 200 cm^3 darstellt.

3. Eine Kupfersulfatlösung, die aus 100 cm^3 gesättigter Lösung, 100 cm^3 Wasser und 15 cm^3 Salpetersäure besteht.

4. Eine Zinntetrachloridlösung, die man erhält, wenn man 1 g Stanniol in Chlorwasserstoffsäure löst, die freie Säure nach Hinzufügung einiger Tropfen Brom fast vollständig abdampft und dann 100 cm^3 Wasser und 100 cm^3 gesättigter Ammoniumbioxalatlösung zusetzt.

In den HOFMANN'schen Wasserzersetzungsapparat ist Schwefelsäure in einer Verdünnung von 1 : 12 zu füllen.

Nach der etwa 30 Minuten dauernden Elektrolyse sind die Kathodenbleche mit Wasser abzuspülen, mit Alkohol und Äther gut zu trocknen und zu wägen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate eines Versuches übersichtlich geordnet.

Elektrolyt	I. Verdünnte Schwefels. 1 : 12	II. $KAgCy_2$	III. $CuCl$	IV. $CuSO_4$	V. $SnCl_4$
Elektrodenmaterial	Pt – Pt +	Pt – Ag +	Pt – Cu +	Pt – Cu +	Pt – Pt +
Menge der abgeschiedenen Kationen	67 cm^3 H = 6·002 mg H	650 mg Ag	380 mg Cu	190 mg Cu	170 mg Sn
Auf 1 mg H kommen:	1 mg H	108·2 mg [1]Ag^{I}	63·6 mg Cu^{I}	31·8 mg Cu^{II}	28·3 mg Sn^{IV}
Atomgewichte	1	107·6	63·3	63·3	117·8
Fehler in %	—	+ 0·6%	+ 0·4%	+ 0·4%	– 4%

[1] Die kleinen römischen Ziffern bedeuten die Wertigkeit der Metalle.

Die Zahlen für die abgeschiedenen Mengen der Kationen ergeben, wenn sie auf einen Teil Wasserstoff bezogen werden, in der That nahezu diejenigen Mengen der Metalle, welche einer einzelnen Valenz ihrer Atommenge entsprechen; denn in der Lösung II und III sind die Silber- bezw. Kupferatome einwertig, in IV sind die Kupferatome zweiwertig und in V die Zinnatome vierwertig. Das FARADAY'sche Gesetz ist mithin durch diesen Versuch genügend demonstriert."

§ 3. Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes bei sehr schwachen Strömen.[1]

Versuch 3. Um die Gültigkeit des elektrolytischen Grundgesetzes bei minimalen Stromintensitäten zu beweisen, bedarf man Stromquellen von großer Beständigkeit und Konstanz, wie solche heutzutage in Akkumulatorenbatterien zur Verfügung stehen. BUFF, dessen Untersuchungen die nachfolgenden Versuche entnommen sind, bediente sich DANIELL'scher Elemente, bei welchen durch sinnreiche Vermeidung der Endosmose und der aus ihr folgenden Stromschwankungen für lange Zeit ein konstanter Strom gewonnen wurde.

Um das Verhältnis der elektrolytischen Wirkung zur Stromstärke zu prüfen, wurde als Zersetzungsflüssigkeit eine Lösung von neutralem, salpetersaurem Silber gewählt. In dieselbe tauchten zwei Silberstreifen, so daß unter dem Einfluß des Stromes von dem einen Streifen Silber in die Flüssigkeit eintrat und an dem andern sich absetzte.

Ein Wechsel der Stromstärke wurde durch Einschaltung ungleich langer Drähte erzielt. Hierzu dienten zwei ganz gleich beschaffene, sehr dünne und so lange Kupferdrähte, daß jeder für sich einen Leitungswiderstand gleich dem eines Silberdrahtes von 1·5 mm Durchmesser bei 1 800 000 m Länge ausübte. Je nachdem beide Drähte r und r' hintereinander, oder nur einer derselben oder endlich beide nebeneinander als Draht von doppeltem Querschnitt in den Kreis eingeschaltet wurden, entstanden daher drei Ströme, deren Stärken sich nahe wie 1 zu 2 zu 4 verhalten mußten.

Diese Drähte bildeten zugleich das Multiplikatorgewinde eines Galvanometers, so daß man aus der durch einen Strom bewirkten

[1] BUFF, Lieb. Ann. **85**, S. 1.

Ablenkung der Nadel jeden Augenblick imstande war, den Grad der Beständigkeit des Stromes zu kontrollieren.

Hier folgen die Resultate einiger Versuche:

Nr.	Länge des Drahtes	Ablenkung der Nadel	Dauer des Stromes in Minuten	Silberniederschlag in mg gefunden	berechnet auf 6000′
1	$r + r'$	$78^0 \cdot 15$	1756	38·3	130·93
2	$r + r'$	$78^0 \cdot 15$	2547	55·4	130·56
3	r	$78^0 \cdot 13$	1393	60·1	259·78
4	r'	$78^0 \cdot 0$	1411	60·95	258·17
5	$^1/_2\, r$	$83^0 \cdot 5$	720	62·2	518·33

Die hier bezeichneten Ablenkungen sind nicht Mittelwerte, sondern waren während der ganzen Dauer der betreffenden Versuche unveränderlich. Die ausgeschiedenen Silbermengen in den ersten beiden Versuchen sind, wie man sieht, fast genau der Zeit proportional. Die Versuche 3 und 4 enthalten durch das Ergebnis der Elektrolyse einen Beleg für die genau gleiche Länge der Drähte r und r'. Ferner sieht man, daß bei der halben Drahtlänge die Quantität des in der Zeiteinheit niedergeschlagenen Silbers fast verdoppelt wurde. Der kleine Unterschied erklärt sich aus dem Umstande, daß der Leitungswiderstand des Elementes und der Zersetzungszelle nicht ganz verschwindend war.

Um zu erfahren, ob die zersetzende Kraft schwacher Ströme in verschiedenen Querschnitten sich gleich bleibt, wurden zwei Zellen mit Silberlösung, sowie die ganze Drahtlänge $r + r'$ mit dem konstanten Elemente verbunden. Der Strom blieb fast 9 Tage, nämlich 12 539 Minuten hindurch, ununterbrochen im Gange. Nach dieser Zeit fand man in der einen Zersetzungszelle:

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifens = 267·0 mg

Gewichtszunahme des negativen Silberstreifens = 266·6 mg,

in der anderenen Zersetzungszelle:

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifens = 267·6 mg

Gewichtszunahme des negativen Silberstreifens = 267·4 mg.

Die verwendete Silberlösung enthielt in 1 ccm Flüssigkeit 25 mg neutrales salpetersaures Silber. Um einen etwaigen Einfluß einer Verschiedenheit des Konzentrationsgrades kennen zu lernen, wurde noch eine verdünntere Lösung gebildet, welche nur 10 mg des Silbersalzes in 1 ccm Flüssigkeit enthielt.

Zwei Zellen, mit diesen Lösungen gefüllt, wurden zugleich mit dem Drahte *r* in den Kreislauf des Stromes gebracht. Der Versuch dauert $51^1/_2$ Stunden. Nach dieser Zeit hatte der negative Silberstreifen in der Zelle mit konzentrierter Lösung um 124·66 mg an Gewicht zugenommen. Der negative Silberstreif in der Zelle mit verdünnterer Lösung war um 124·16 mg schwerer geworden.

Der Verdünnungsgrad hat hiernach keinen Einfluß auf das Ergebnis der Elektrolyse.

Versuch 4. Silber- und Kupferausscheidung durch schwache Ströme.[1] Eine Silbernitratlösung und eine Kupferlösung wurden in einen Stromkreis geschaltet. Während die Silberlösung zwei Silberelektroden erhielt, wurden für die Kupferlösung eine Kupferanode und eine Platinkathode gewählt. Zur Messung kamen die Gewichtszunahmen der beiden Kathoden. Das auf der Platinplatte abgeschiedene Kupfer wurde nach beendigtem Versuche mit ausgekochtem Wasser vom anhängenden Kupfervitriol gereinigt, dann rasch unter die Luftpumpe gebracht und mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen getrocknet.

Es zeigte stets, wenigstens an der Oberfläche, einen Anflug von Oxydul, von welchem es durch Ausglühen in einem Strome reinen Wasserstoffgases befreit werden mußte.

Um eine Oxydation des Kupfers während der Dauer des Zersetzungsprozesses möglichst zu verhüten, wurde die Kupferlösung zuvor luftfrei gemacht. Einige Zersetzungen wurden ganz unter der Luftpumpe ausgeführt. Auch wurde zweckmäßig während der Dauer des Versuches Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet. Aber selbst das im Wasserstoff ausgeglühte und dadurch rein metallische Kupfer überzog sich bald und sogar schon während des Abwiegens teilweise mit Oxydul. Die Leichtigkeit, womit das elektrisch niedergeschlagene Kupfer Sauerstoff aus der Luft aufsaugt, ist wohl die Ursache, warum immer etwas mehr Kupfer gefunden wurde, als dem Äquivalente des Silbers entspricht.

Die Resultate der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der vierten Spalte bezeichnen die den gefundenen Silbermengen wirklich entsprechenden Kupfergewichte. Sie lassen bei der Schwierigkeit der genauen

[1] Buff, Lieb. Ann. **85**, S. 14.

Bestimmung des elektrisch ausgeschiedenen Kupfers keinen Zweifel an der Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes.

Dauer des Versuches in Minuten	Silbermenge gefunden mg	Kupfermenge gefunden mg	Kupfermenge berechnet mg	Verhältnis der Stromstärken
2669	107·4	33·9	31·44	1
1236	534·5	157·9	156·50	10·7
1397	683·85	200·6	200·20	12·1
1029	535·7	157·6	156·83	13·2
458	862·4	257·8	252·50	46·5

Das FARADAY'sche Gesetz gilt ganz allgemein; mithin ebenso scharf für geschmolzene Elektrolyte, wie für gelöste.

§ 4. Bestimmung von Äquivalentgewichten mit Hilfe des FARADAY'schen Gesetzes.

Versuch 5. Die genaue Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes kann man benutzen, um mit großer Schärfe Äquivalentgewichtsbestimmungen oder, wenn die Wertigkeit des Elementes bekannt ist, Atomgewichtsbestimmungen auszuführen. Am einfachsten gestaltet sich diese Aufgabe, wenn es sich um solche Bestimmungen bei elektrolytisch gut abscheidbaren Metallen oder völlig im Elektrolyten unlöslichen und von den Elektroden nicht adsorbierbaren Gasen handelt.

Da das Atomgewicht des Silbers, gleichzeitig sein Äquivalentgewicht, mit großer Schärfe auf 107·93 (O = 16) bestimmt ist, so schaltet man am besten ein Silbervoltameter als Aichungsgröße in den Stromkreis. Zur Ausführung eines instruktiven Versuches bringe man in denselben Stromkreis eine Lösung von Kupfersulfat[1] und eine solche von reinem Kupferchlorür, und elektrolysiere in den zu quantitativen Elektroanalysen geeigneten Apparaten (s. w. u.). Ebenso verwende man die dort angegebenen Stromgrößen. Nachdem der Strom eine genügende Menge der Metalle gefällt hat, wägt man nach gründlichem Auswaschen mit destilliertem Wasser und absolutem Alkohol und nach dem Trocknen die erhaltenen Niederschläge.

[1] Man benutze die Lösungen aus Versuch 2.

Ist die gefällte Silbermenge gleich a, die aus dem Kupfersulfat abgeschiedene Kupfermenge gleich b, die aus dem Kupferchlorür gleich c, so wird man zur Bestimmung der Äquivalentgewichte folgende Ansätze machen:

1. $$\frac{107 \cdot 93}{a} = \frac{x}{b}, \quad x = \frac{b}{a} \cdot 107 \cdot 93,$$

das Äquivalentgewicht des zweiwertigen Kupfers;

2. $$\frac{107 \cdot 93}{a} = \frac{y}{c}, \quad y = \frac{c}{a} \cdot 107 \cdot 93,$$

das Äquivalentgewicht des einwertigen Kupfers;

3. $$\frac{x}{y} = \frac{b}{c}.$$

Das Resultat ist, daß $x = 36 \cdot 8$, $y = 63 \cdot 6$ und $\frac{x}{y} = \frac{1}{2}$ gefunden wird.

So kann das Faraday'sche Gesetz auch dazu dienen, die Äquivalentgewichte neuer, galvanisch abscheidbarer Elemente zu ermitteln.

Drittes Kapitel.

Stromarbeit und Stromausbeute.

§ 1. Berechnungen nach dem Faraday'schen Gesetz.

Bei den meisten elektrolytischen Versuchen handelt es sich vornehmlich um eine bestimmte Reaktion, welche durch den Strom hervorgerufen werden soll. Da aber häufig durch die Anordnung des Versuches, besonders durch die Natur der zu zersetzenden Elektrolyte in der Lösung die Möglichkeit gegeben ist, daß außer der hauptsächlich beabsichtigten Reaktion noch Nebenreaktionen eintreten, welche gleichfalls auf Kosten des Stromes geleistet werden, so ist es wesentlich, den Anteil des Stromes kennen zu lernen, welcher nur der beabsichtigten Hauptreaktion dient; mit anderen Worten, die Stromausbeute für dieses spezielle Produkt festzustellen. Andererseits ist es von Bedeutung, um einigermaßen Dauer und Stromverbrauch vor dem Versuch fest-

zustellen, die Stromausbeute in der Voraussetzung quantitativer Ausnutzung für die auszuführende Reaktion kennen zu lernen, um das Minimum von Elektricität, welche zugeführt werden muß, bereits vor Ausführung des Versuches abschätzen zu können. Die Verteilung der Stromausbeute auf etwa noch auftretende Nebenprodukte ergiebt dann leicht die Untersuchung der elektrolysierten Flüssigkeit.

Um solche Berechnungen auszuführen, bedient man sich des Faraday'schen Gesetzes in einfacher Weise.

Die Thatsache, daß durch ein Ampère in einer Stunde 0·037 g Wasserstoff ausgeschieden wird, ermöglicht es, bei den bekannten Äquivalentgewichten aller anderen Elemente oder Radikale die in einer Stunde durch ein Ampère zur Entladung gebrachte Menge derselben auszurechnen. Hieraus kann man umgekehrt natürlich bei bekannter Menge der zur Ausscheidung zu bringenden Ionen die nötige Elektricitätsmenge feststellen.

Kennt man außerdem die für den gerade vorliegenden Elektrolyten nötige Zersetzungsspannung, so ist es ein leichtes, die Stromarbeit zu ermitteln, welche in Minimo für den beabsichtigten Versuch nötig ist. Dieselbe ergiebt sich durch Multiplikation der zuerst berechneten Ampèrestunden mit der Zersetzungsspannung; das erhaltene Produkt giebt den gesuchten Wert in Wattstunden.

Berücksichtigt man nun, daß eine Wattstunde gleich $^1/_{736}$ Pferdekraftstunde ist, so läßt sich die zur Zersetzung in Minimo nötige Kraft ohne weiteres in dem letztgenannten mechanischen Maße angeben.

Zunächst möge umstehende Tabelle der elektrochemischen Äquivalente folgen, welche in der angedeuteten Weise berechnet ist.

Ebenso wie für die einzelnen Elemente lassen sich natürlich auch Zahlen für alle complexeren Ionen, Kationen wie Anionen, deren Äquivalentwerte bekannt sind, leicht berechnen.

Ein Beispiel wird die Art der Berechnung veranschaulichen. Es sei zunächst die Stromausbeute zu bestimmen für einen Versuch, bei welchem durch 25 Ampèrestunden (also durch 1 Ampère während 25 Stunden, durch 2 Ampère während $12^1/_2$ Stunden, durch 3 Ampère während $8^1/_3$ Stunde u. s. w.) aus einer Lösung von $CuSO_4$ 25 g Kupfer zur Ausscheidung gebracht worden sind.

Aus der Tabelle folgt, daß in einer Ampèrestunde 1·184 g des zweiwertigen Kupfers zur Abscheidung gebracht werden können, in 25 Ampèrestunden also $25 \times 1{\cdot}184 = 29{\cdot}6$ g Cu. Das

Tabelle der elektrochemischen Äquivalente.

Element	Atomgewicht	Valenz	Äquivalent-Gewicht	Elektrochem. Äquivalent pro 1 Sek. Amp. mg	Elektrochem. Äquivalent pro 1 Amp. Stunde g
Al	27·11	3	9·03	0·0935	0·3377
Sb	119·9	3	39·97	0·4154	1·494
As	75·1	3	25	0·260	0·936
Pb	206·91	2	103·45	0·071	3·852
Br	79·96	1	79·96	0·829	2·984
Ca	40·01	2	20	0·207	0·746
Cl	35·46	1	35·46	0·367	1·322
Cr	52·14	2	26·07	0·273	0·982
Cr	52·14	3	17·38	0·182	0·655
Fe	56·02	2	28	0·290	1·045
Fe	56·02	3	18·67	0·193	0·696
Fl	19·1	1	19·1	0·199	0·716
Au	197·2	3	65·7	0·681	2·452
J	126·86	1	126·86	1·313	4·747
Cd	112·0	2	56	0·580	2·087
K	39·12	1	39·12	0·405	1·459
Co	59·6	2	29·8	0·305	1·097
Co	59·6	3	19·8	0·203	0·732
C	12	4	3	0·03113	0·112
Cu	63·60	1	63·6	0·656	2·362
Cu	63·60	2	31·8	0·3289	1·184
Li	7·03	1	7·03	0·0730	0·263
Mg	24·36	2	12·18	0·126	0·454
Mn	54·94	2	27·47	0·284	1·022
Mn	54·94	3	18·31	0·190	0·684
Na	23·05	1	23·05	0·239	0·860
Ni	58·9	2	29·45	0·304	1·094
Ni	58·9	3	19·9	0·202	0·727
P	31·03	3	10·34	0·1074	0·387
Pt	194·8	4	48·7	0·504	1·814
Hg	200·3	1	200·3	2·075	7·470
Hg	200·3	2	100·01	1·037	3·733
O	16·00	2	8	0·08308	0·299
S	32·06	2	16·03	0·166	0·598
Se	79·07	2	39·53	0·411	1·480
Ag	107·92	1	107·92	1·118	4·025
Si	28·38	4	7·08	0·0736	0·2649
N	14·04	3	4·68	0·0485	0·175
Ti	48·1	4	12·02	0·102	0·450
H	1·008	1	1·008	0·104	0·037
Bi	208·9	4	52·25	0·541	1·948
Zn	65·41	2	32·7	0·339	1·220
Sn	119·10	4	29·8	0·309	1·112

Resultat des Versuches aber war ein Niederschlag von 25 g Kupfer. Demnach verhält sich die durch den Strom theoretisch lieferbare Kupfermenge zu der thatsächlich erhaltenen, wie 29.6 zu 25, oder der dem Kupfer zu Gute gekommene Strom ist, wenn man die gesamte Strommenge gleich 1 setzt, gleich $25/29 \cdot 6 = 0 \cdot 8445$ oder gleich $84 \cdot 45\,\%$.

Diese letzte Zahl giebt mithin die Stromausbeute in Prozenten an.

Bei dem praktischen Versuche ist es am einfachsten, um von den leicht auftretenden Schwankungen der Intensität unabhängig zu sein, ein Kupfer- oder Silbervoltameter, in denen ja die elektrolytische Metallausscheidung ohne jede Nebenreaktion, also auch bezüglich der Stromausbeute quantitativ verläuft, mit in den Stromkreis einzuschalten und die im Voltameter gefällte Metallmenge der Berechnung der Stromausbeute zu Grunde zu legen.

So würde in dem letzt erwähnten Versuche ein mit der zu untersuchenden Kupferlösung eingeschaltetes Kupfervoltameter durch die Abscheidung von $29 \cdot 6$ g Cu leicht berechnen lassen, daß 25 Ampèrestunden das System passiert haben. Ein direkter Vergleich der im Voltameter ausgeschiedenen Metallmengen mit der in der Versuchszelle verlaufenen Reaktion ermöglicht es immer, natürlich unter Berücksichtigung der elektrochemischen Äquivalente ohne weiteres die Stromausbeute festzustellen.

In gleicher Weise läßt sich das Minimum der für eine bestimmte Reaktion erforderlichen Strommenge berechnen. Um z. B. 1 kg Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren, gilt der folgende Ansatz.

Die Reduktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Mithin sind auf 123 (Molekulargewicht des Nitrobenzols) Teile Nitrobenzol 6 Teile Wasserstoff erforderlich, mithin auf 1 kg Nitrobenzol $0 \cdot 049$ kg Wasserstoff oder 49 g Wasserstoff.

Da eine Ampèrestunde nach der Tabelle $0 \cdot 037$ g Wasserstoff entwickelt, so sind zur Bildung der nötigen 49 g Wassersoff mithin rund 1325 Ampèrestunden erforderlich. Das heißt: man muß, um 1 kg Nitrobenzol in einer Wasserstoff durch den Strom entwickelnden Lösung zu Anilin zu reduzieren, entweder mit einem Ampère 1325 Stunden lang, oder mit 10 Ampère $132 \cdot 5$ Stunden lang oder mit 20 Ampère $66 \cdot 25$ Stunden u. s. w. elektrolysieren.

Um schließlich ein Beispiel für die Berechnung der Stromarbeit zu geben, sei zu ermitteln, wieviel Pferdekraftstunden zur Zersetzung von 1 kg Schwefelsäure erforderlich sind. Das Minimum der Zersetzungsspannung für Schwefelsäure ist nach den Versuchen von Le Blanc 1·67 Volt, welche, um diesen Wert bei Ausführung des Versuches überschreiten zu können, gleich 2 Volt angenommen werden sollen.

Die Zersetzung der Schwefelsäure besteht in der Abscheidung ihrer Ionen $\overset{--}{SO_4}$ und $\overset{++}{H_2}$; ob dieselben nach ihrer Entladung noch weiter reagieren, ist für die Berechnung gleichgültig.

Da das Molekulargewicht der Schwefelsäure 98 ist, so bilden sich mithin aus 98 g Schwefelsäure stets 2 g Wasserstoff. Bei der Zersetzung von 1000 g = 1 kg Schwefelsäure müssen mithin 20·4 g Wasserstoff frei werden. Da in 1 Amp.-Stunde wieder 0·037 g Wasserstoff entwickelt werden, so sind für 20·4 g Wasserstoff rund 551 Amp.-Stunden erforderlich.

Die aufzuwendende Spannung soll 2 Volt betragen; daher ist der Wert der zu leistenden Stromarbeit $2 \times 551 = 1102$ Wattstunden oder, wenn man die Beziehung, daß eine Wattstunde gleich $\frac{1}{736}$ Pferdekraftstunde ist, benutzt, so erhält man als die zur Zersetzung von 1 kg Schwefelsäure erforderliche Arbeit den Wert von 1·5 Pferdekraftstunden.

§ 2. Berechnung von Zersetzungsspannungen.

Um einen angenäherten Aufschluß über die zu Zersetzungen notwendigen Spannungen zu erhalten, kann man die sogenannte Thomson'sche Regel benutzen.

Dieselbe geht von der nur approximativ richtigen Voraussetzung aus, daß man die Verbindungswärme einer Substanz aus ihren Komponenten oder die Zersetzungswärme in ihre Komponenten als Maß der Energie betrachtet, welche notwendig ist, um die Substanz auf irgend eine Weise, also auch elektrolytisch zu zersetzen. Ist mithin für eine Reaktion die Wärmetönung bekannt, so läßt sich mit Hilfe der Beziehung

$$1 \text{ Voltcoulomb} = 0{\cdot}236 \text{ cal}$$

die thermische Energie in elektrischer Energie ohne weiteres ausdrücken. Die Zahl 0·236 ist das elektrische Wärmeäquivalent.

So ist z. B. die Wärmetönung der Salzsäure

$$H + Cl = HCl + 22000 \text{ cal}$$

bekannt. Daraus folgt mit der Annahme, das die zur Zersetzung erforderliche Energie der zur Bildung gleich ist, daß zur Elektrolyse eines Grammmoleküles Salzsäure aufzuwenden ist

$$\frac{22000}{0 \cdot 236} = 93220 \text{ Voltcoulomb.}$$

Bei der Zerlegung eines Grammmoleküles Salzsäure wird an der Anode ein Grammäquivalent Chlor, an der Kathode ein Grammäquivalent Wasserstoff frei, welche nach den Darlegungen des FARADAY'schen Gesetzes zu ihrer Ausscheidung 96540 Coulomb benötigen. Daraus folgt, daß zu der beabsichtigten Zersetzung $\frac{93220 \text{ Voltcoulomb}}{96540 \text{ Coulomb}}$ Volt erforderlich sind. Also beträgt die Anzahl der erforderlichen Volts $\pi = 0 \cdot 966$.

Um die THOMSON'sche Regel in eine allgemeine Form zu bringen, soll W die Wärmetönung einer Reaktion in Grammkalorien, n die Anzahl der bei der Zerlegung eines Grammmoleküles entstehenden Grammäquivalente bezeichnen. Es ist dann die aufzuwendende Spannung π in Volt allgemein:

$$\pi = \frac{W}{0 \cdot 236 \cdot n \cdot 96540}.$$

Viertes Kapitel.

Prüfung und Aichung von Meßapparaten.

§ 1. Kupfer-, Silber- und Knallgasvoltmeter.

Da die chemischen, elektromagnetischen und anderen Wirkungen der Elektrizität in der gleichen Weise von den Stromgrößen abhängen und unter einander proportional sind, so können die Meßinstrumente auf jede dieser Wirkungen begründet werden, wenn man nur ein einheitliches Maß hat und dessen Beziehungen zu den verschiedenen Wirkungen erkannt hat. So beruhen die Galvanometer, Voltmeter, Ampèremeter, und Bussolen auf elektro-

magnetischen, die Kupfer-, Silber- und Knallgasvoltmeter auf den chemischen Wirkungen des Stromes. Und zwar sind alle diese Wirkungen der Elektricitätsmenge, der Intensität, proportional; die Kenntnis der elektromotorischen Kräfte kann aus den Intensitäten durch die Beziehungen des OHM'schen Gesetzes aber gleichfalls häufig direkt bestimmt werden.

Als praktische Einheit der Strommenge oder Intensität hat man das Ampère gewählt, welches man für unsere Zwecke am besten durch seine chemische Wirksamkeit als Grundgröße der Messungen definiert.

Nach dem FARADAY'schen Gesetze macht die nämliche Strommenge in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über. Das heißt mit anderen Worten: Die verschiedenen Ionen werden durch gleiche Elektricitätsmengen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte zur Abscheidung gebracht. So scheidet ein Ampère pro Sekunde:

0·3281 mg Cu
1·1181 mg Ag
0·174 cm^3 Knallgas (auf Normalzustand reduziert)

ab.

Auf dieser genauen Proportionalität der Strommenge mit der abgeschiedenen Menge Jonen beruht die Konstruktion der Intensitätsmesser, die man je nach Wahl der zersetzten Metalle als Kupfer- oder Silbervoltmeter, oder für den Fall der Wasserzersetzung als Knallgasvoltmeter bezeichnet.

Da man sich jeden der drei Apparate leicht herstellen kann, so können sie stets zur Kontrolle anderer Meßapparate hinzugezogen werden.

Zu einem Kupfervoltmeter benutzt man am besten schmale Glasröge, an deren breiten Wandungen sich zwei Kupferbleche anlehnen, ein starkes dient zur Anode, ein leichteres zur Kathode. Man füllt das Gefäß mit der folgenden Lösung:[1]

150 g Kupfervitriol
50 g Schwefelsäure
50 g Alkohol
1000 g Wasser.

Diese Lösung kann natürlich häufig benutzt werden.

[1] ÖTTEL, Chem. Ztg. 1893. 543.

Ebenso einfach ist die Herstellung eines Silbervoltmeters. Man füllt ein Becherglas mit neutraler Silbernitratlösung (1 : 7) und wählt ein reines Silberblech als Anode, ein Platin- oder Silberblech als Kathode.

Die Einrichtung des Knallgasvoltmeters geht aus nachstehender Figur 45 hervor; die Reduktion des direkt abgelesenen

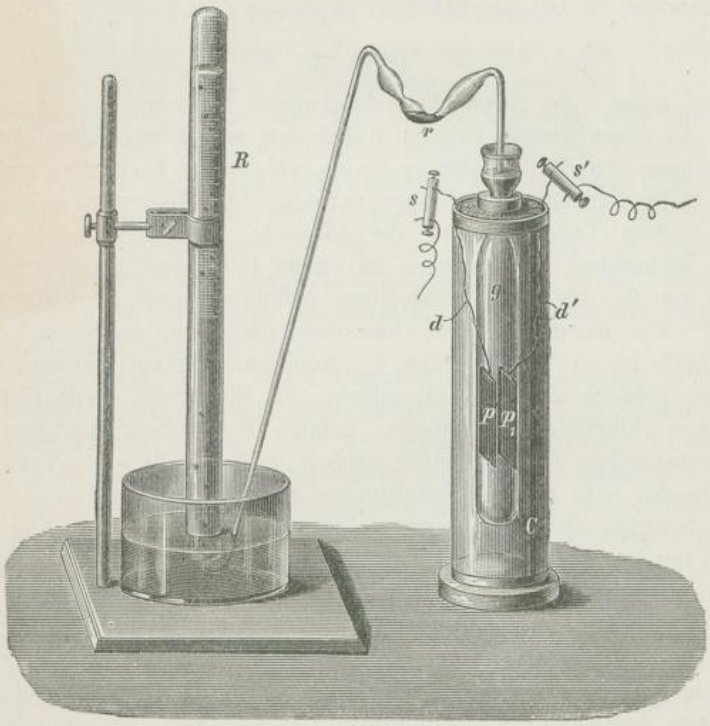

Fig. 45. Knallgasvoltmeter.

Gasvolumens auf die Normalbedingungen (0° Celsius und 760 mm Barometerdruck) geschieht nach der Formel

$$v = v_1 \frac{(b - h)\,273}{760\,(273 + t)}.$$

Hierbei ist v_1 das direkt abgelesene Gasvolumen, b der herrschende Barometerstand und h die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur des Wassers und des Gases t. Die Ablesung hat bei Benutzung dieser Formel so stattzufinden, daß das entwickelte Gas nur unter dem Barometerstand steht, was man bekanntlich dadurch erreicht, daß im Meßcylinder das gleiche Wasserniveau

wie das der Sperrflüssigkeit durch zweckmäßiges Einsenken des ersteren hergestellt wird.

Bei allen diesen Messungen ist selbstverständlich die Dauer des Versuches maßgebend. Da 1 Ampère z. B. in der Minute 10·44 ccm Knallgas entwickelt, so gilt bei der Reduktion der entwickelten Gasmenge auf der Dauer einer Minute (die Zersetzung ist bei konstantem Strom der Zeit proportional):

$$i = \frac{v}{10 \cdot 44},$$

wobei dann i die Stromstärke in Ampère bedeutet.

Es möge hier ein äußerst praktisches, von Öttel angegebenes[1] Knallgasvoltmeter Erwähnung finden, welches als Elektrolyt anstatt der Schwefelsäure Natronlauge enthält. Die Konstruktion dieses alkalischen Voltmeters ist die folgende. Die Elektroden sind aus Nickelblech und werden in einem Glastroge untergebracht, wie sie für kleine Laboratoriums-Akkumulatoren im Gebrauch sind. Die Anode hat eine Gesamtoberfläche von ca 80 cm², die Kathode ist zu beiden Seiten der Anode angeordnet, hat also eine etwas größere einseitige Oberfläche; als Elektrolyt dient 15 prozentige chlorfreie Natronlauge. Infolge der großen, dicht gegenüberstehenden Elektrodenoberflächen braucht dieses alkalische Voltmeter sehr geringe Spannungen zu seinem Betriebe.

Schaltet man die Apparate in einen Stromkreis, so erhält man bei Ausführung des Versuches eine Bestätigung des Faraday'schen Gesetzes.

Die erwähnten Voltmeter eignen sich lediglich zur Aichung der elektromagnetischen Instrumente, sie selbst erfüllen als direkte Intensitätsmesser nur dann ihren Zweck, wenn sie während der ganzen Versuche im Stromkreise bleiben, da ihr wechselnder Widerstand eine stets wechselnde Beeinflussung des zu messenden Stromes ausübt.

Hingegen eignen sich alle Instrumente mit unveränderlichem Widerstand zur dauernden Aichung und um diese auszuführen, geht man zweckmäßig auf die chemischen Apparate zurück.

Man bringt zu dem Zwecke Ampèremeter, Bussolen oder Galvanometer nötigenfalls unter Einschaltung von nach der Empfindlichkeit der Instrumente zu wählenden Widerständen oder eines Nebenschlusses für eine bestimmte Zeit mit dem Gewichts-

[1] Zeitsch. f. Elektrochemie I, S. 469.

oder Knallgasvoltmeter oder einem bereits geaichten Normalinstrument in einen Stromkreis und stellt am besten graphisch die Werte für das zu messende Instrument fest. Für die am häufigsten vorkommenden Fälle möge das Verfahren an Beispielen erläutert werden.

§ 2. Prüfungen und Aichungen.

Versuch 6. Aichung des Ampèremeters.[1] Das käufliche Ampèremeter ist in den verschiedensten Formen, wie die KOHLRAUSCH'sche Federwage, der WESTON'sche Apparat, und mit den verschiedensten Empfindlichkeiten ausgestattet im Handel zu haben. Bei einer Prüfung bezw. Aichung der Apparate muß man der Empfindlichkeit Rechnung tragen; ferner ist die erwünschte Genauigkeit ausschlaggebend für die Anzahl der bei verschiedenen Stromstärken anzustellenden Versuche, ebenso wie die Größe der zu wählenden Intensitäten. Im allgemeinen verfährt man folgendermaßen.

Man schaltet in einen Stromkreis hintereinander den zu prüfenden Apparat, einen Regulierrheostaten und ein Silber- oder Kupfervoltmeter, oder auch ein Knallgasvoltmeter. Letzteres eignet sich am wenigsten zu diesen Messungen. Deshalb mögen nur die beiden erstgenannten Apparate in Betracht gezogen werden. Man verfährt nun nach ÖTTEL's[2] Vorschlage folgendermaßen: Durch das Voltmeter wird während des Versuches ein mäßig starker Wasserstoffstrom geleitet, um die Flüssigkeit stetig durchzumischen. Man benutzt für das Voltmeter zwei gleich große Kathoden. Von diesen wird die eine, welche Meßkathode heißen mag, zu den eigentlichen Beobachtungen gebraucht, während die andere, die Hilfskathode, während der gewünschten Stromeinstellung benutzt wird. Zunächst wird die letztere in das Voltmeter eingehängt und mittels des Rheostaten eine gewünschte Zeigerstellung am Ampèremeter hergestellt. Sodann unterbricht man den Strom, vertauscht die Hilfskathode gegen die genau gewogene Meßkathode und stellt nunmehr nach der Sekundenuhr für einige Minuten Stromschluß her. Es soll nicht mehr als 0·2 g Metall an der Kathode des Voltmeters niedergeschlagen werden; hiernach ist die Dauer des Versuches zu bemessen.

---

[1] Nach ÖTTEL, Elektrochemische Übungsaufgaben.
[2] Ebenda, S. 9.

Hierbei notiert man während einer Reihe mit verschiedenen Stromstärken angestellter Versuche den während jeden Versuches konstant bleibenden Ausschlag des Ampèremeterzeigers, und ermittelt für die verschiedenen Werte, welche sich aus der Wägung der Voltmeterkathode für eine Versuchsreihe ergeben, die entsprechenden genauen Ampèrezahlen. Für den Fall einer Aichung des Ampèremeters bringt man auf die Skala desselben eine provisorische Millimeterteilung, notiert für die direkt experimentell gefundenen Ampèrezahlen die entsprechenden Punkte derselben und konstruiert aus diesen Werten derart eine Kurve, daß man die Millimeter als Abscissen und die zugehörigen gefundenen Stromstärken als Ordinaten aufträgt. Aus dieser Kurve entnimmt man die den Millimeterstrichen der Skala entsprechenden Ampèrezahlen und trägt dieselbe als Aichung auf.

Handelt es sich nur um eine Kontrolle des Instrumentes, so verbessert man nötigenfalls die gefundenen Werte direkt auf der Skala und fertigt aus der in beschriebener Weise hergestellten Kurve eine Korrektionstabelle für das Instrument an.

Versuch 7. Aichung des Voltmeters. Zu einer direkte Ablesung gestattenden Aichung eines Spannungsmessers bedarf man einer konstanten, elektromotorischen Kraft, als welche die später zu behandelnden Normalelemente empfehlenswert sind. Man verbindet bei den gewöhnlichen, technischen Voltmetern, welche einen genügend großen Widerstand besitzen, die Pole direkt mit den Klemmen des Apparates und notiert den Ausschlag desselben für die bekannte elektromotorische Kraft. Durch Hintereinanderschaltung zweier Elemente, so daß die ungleichnamigen Pole derselben metallisch verbunden sind, erhält man die doppelte elektromotorische Kraft, durch drei die dreifache u. s. w. Man verfährt dann zweckmäßig, wie bei der Aichung des Ampèremeters und ergänzt durch Auftragen der erhaltenen Werte auf ein Koordinatensystem die fehlenden aus der auf die beschriebene Weise resultierenden Kurve. Man kann so Apparate erhalten, welche bis auf 0·2 Volt richtige Werte angeben und für manche Zwecke elektrolytischer Zersetzungen genügen.

Eine andere Methode Voltmeter zu aichen oder zu prüfen, ist die folgende. Man schließt eine Anzahl konstanter Elemente durch einen gleichmäßigen Draht (Nickelindraht) von bestimmter Länge und genügend großem Widerstande, so daß die Verbindung nicht wie ein Kurzschluß wirkt.

Die gesamte elektromotorische Kraft des Elementes verteilt dann ihren ganzen Spannungsabfall gleichmäßig in der Länge des Drahtes. Beträgt dieselbe für den etwa 1 m langen Draht a Volt, so ist der Spannungsabfall für je 10 cm des Drahtes $^1/_{10}\,a$ Volt, für je 1 mm $^1/_{100}\,a$ Volt. Man kann also innerhalb der durch das Element gegebenen elektromotorischen Kraft jeden Bruchteil derselben erhalten, indem man zwei Punkte des Drahtes, welche eine bestimmte Entfernung von einander haben, auswählt. Zweigt man von solchen Punkten einen Nebenschluß ab, so erhält man einen zweiten Stromkreis mit einer durch die Entfernung der Drahtpunkte gegebenen elektromotorischen Kraft.

Zur Aichung oder Kontrolle des Voltmeters bringt man das Instrument in diesen Nebenstromkreis, wählt als den einen Punkt den Anfang des Drahtes und bringt an der vom Voltmeter zum Draht zurückführenden Metallverbindung einen Gleitkontakt, wie der bei der WHEATSTONE'schen Brücke übliche. Mittels desselben kann man die Entfernung leicht variieren und somit nach einander verschiedene bestimmte elektromotorische Kräfte im Apparat zur Wirksamkeit bringen, welche man durch Wahl und Anzahl der Elemente außerdem über einen weiten Spielraum verteilen kann.

Ist man im Besitze eines genauen Torsionsgalvanometers, so kann man auch ohne direkte Kenntnis der elektromotorischen Kraft der Stromquelle operieren. Man schließt dann von dem einen Endpunkte des Meßdrahtes gleichzeitig mit dem zum Voltmeter führenden Draht einen zweiten an, der zum Torsionsgalvanometer bezw. zu dessem Vorschaltwiderstand geleitet wird, während vom Gleitkontakt ein kurzer Draht zu einem doppelt wirkenden Stromschlüssel führt. Letzterer steht wiederum einerseits mit dem Voltmeter, andererseits mit dem Torsionsgalvanometer in Verbindung. Man schließt bei bestimmten Stellungen des Gleitkontaktes den Strom nun mittels des Schlüssels einmal zum Voltmeter, notiert den Ausschlag, dann zum Torsionsgalvanometer, welches sogleich die dem gerade herrschenden Spannungsabfall entsprechenden Anzahl Volt angiebt.

Versuch 8. Aichung eines Galvanometers als Ampèremeter. Das Galvanometer kann sowohl zur Messung von Stromstärken wie zu der elektromotorischer Kräfte verwandt werden. Bei seiner großen Empfindlichkeit ist eine direkte Vergleichung mit anderen

Meßapparaten selten auszuführen, man operiert entweder mit großen Widerständen oder besser mit Nebenschlüssen.

Um es als Ampèremeter zu aichen, bringt man in einen Stromkreis einen Rheostaten und ein Kupfervoltameter und regelt die Stromstärke für den gewünschten Meßbereich. Sodann legt man an zwei Punkte des Stromkreises die Abzweigung an, welche das Galvanometer enthält. Der zwischen den beiden Punkten liegende Widerstand der Hauptleitung ist maßgebend für den Bruchteil der Elektrizitätsmengen, welche das Galvanometer durchströmen. Bei großer Empfindlichkeit des Instrumentes muß derselbe klein, bei geringerer Empfindlichkeit größer sein. Man wählt nun solche Abzweigungspunkte, bei denen das Maximum der zur Aichung kommenden Stromstärken eine Ablenkung des Galvanometerspiegels von höchstens 60° hervorruft. Um einen genügenden Spielraum zu haben, legt man die Abzweigung an zwei auf einem Holzbrettchen befestigten Klemmen an, zwischen welche man Drähte von wechselnder Länge schaltet, bis der gewünschte Ausschlag erreicht ist. Für die so erzielbare Aichung des Galvanometers ist natürlich erforderlich, daß der gesamte Abzweigungsstromkreis, bei dem die Aichung vorgenommen ist, stets in allen Teilen unverändert bleibt, da jede Widerstandsveränderung andere Ausschläge für gleiche Intensitäten im Hauptkreise bedingt.

Man läßt den Versuch eine Zeit lang währen, und da im Hauptstromkreis die Stromintensität selten ganz konstant ist, so liest man die Zeigerstellung des Galvanometers jede halbe Minute ab und nimmt nach beendetem Versuch das arithmetische Mittel. Sodann ändert man durch Stöpselung des Rheostaten im Hauptkreis die Stromstärke und wiederholt für diese veränderte Intensität die Galvanometerbeobachtung. Hat man auf diese Weise für eine Reihe von Intensitäten die zugehörigen Galvanometerausschläge ermittelt, so interpoliert man die zwischenliegenden Werte. Graphisch wählt man eine Kurve, bei welcher die Galvanometerausschläge Ordinaten, die zugehörigen Intensitäten die Abscissen sind.

Ein Knallgasvoltameter eignet sich weniger zu diesem Versuche, weil die durch die Knallgasentwickelung hervorgerufene Änderung der Säurekonzentration leicht den Widerstand im Hauptkreise beträchtlich verschiebt, so daß man für die Versuchsdauer keine konstanten Ströme erhält.

Besitzt man bereits ein genau geaichtes Galvanometer, so kann man ein zweites aichen, indem man es gleichzeitig mit dem ersten in denselben Stromkreis schaltet und die beiderseitigen Ausschläge vergleicht.

Versuch 9. Aichung eines Galvanometers als Voltmeter. Auch bei diesem Versuche muß man das Galvanometer in einen Nebenschluß bringen und zwar in der Art, daß der zwischen den beiden Abzweigungspunkten liegende Spannungsabfall bekannt ist. Man erreicht das in der Weise, daß man den Strom eines Normalelementes zu den beiden Klemmen eines genauen Rheostaten kurzleitend führt, so daß der gesamte Spannungsabfall im Rheostaten statfindet. Beträgt der Widerstand des Rheostaten z. B. 1000 Ohm, so ist für je 10 Ohm Widerstand $^1/_{100}$ der elektromotorischen Kraft des Normalelementes in Anschlag zu bringen. Durch Stöpselung im Rheostaten kann man mithin jeden durch die Einrichtung des Rheostaten ermöglichten Bruchteil der ursprünglichen elektromotorischen Kraft auf das Galvanometer übertragen. Die Empfindlichkeit des letzteren ist für die Wahl des Abzweigungswiderstandes wie bei der vorigen Aufgabe maßgebend. Man ermittelt wiederum für eine Reihe von elektromotorischen Kräften die zugehörigen Galvanometerausschläge und interpoliert in der mehrfach erwähnten Weise.

Anstatt einen festen Rheostaten zu wählen, kann man, wenn die Verhältnisse es gestatten, die Pole des Normalelementes mit einem Nickelindraht von bekanntem Widerstand, welcher für gleich lange Stücke des Drahtes den gleichen Betrag besitzen muß, in Verbindung setzen, so wie es bei der Aichung des Voltmeters beschrieben ist. Der Nebenschluß für das Galvanometer setzt an dem einen Ende des Nickelindrahtes ein und endet auf einem Gleitkontakt, durch welchen man beliebige Längen des Nickelindrahtes und somit beliebige Spannungsabfälle für den Nebenschluß abgrenzt.

§ 3. Die Herstellung von Normal-Elementen.

Versuch 10. Herstellung eines 1 Volt-Elementes.[1] Auf dem Boden eines aus starkem Glase angefertigten Reagensglases von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser wird eine 1 cm hohe Schicht reinen Quecksilbers gebracht, in welcher ein durch den Boden der Glasröhre eingeführter Platindrat die äußere Leitung vermittelt.

[1] Ostwald, Ztschr. phys. Chem. I, 406.

Man überschichtet das Quecksilber mit Kalomel, welches man am besten in einer konzentrierten reinen Zinkvitriollösung vom spez. Gew. 1·409 aufschlemmt und in das Reagensglas einfüllt. Es setzt sich dann der Kalomelniederschlag schnell als gleichmäßige Schicht auf dem Quecksilber ab. Durch einen das Reagensglas dicht schließenden durchbohrten Pfropfen führt man als zweite Elektrode einen amalgamierten Zinkstab von etwa 1 cm Dicke ein, an dessem herausragendem Teile der zweite Zuleitungsdraht angelegt wird.

Zur Amalgation des Zinkstabes taucht man denselben in verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), wobei eine Auflösung des Zinkes, wenn es, wie nötig, rein ist, nicht erfolgt, und taucht ihn, ohne abzuspülen, für wenige Sekunden völlig in Quecksilber ein, und läßt ihn zum Durchziehen des letzteren $^1/_4$ Stunde liegen. Sodann reinigt man ihn durch gründliches Abspülen mit fließendem Wasser.

Fig. 46.
Ein Volt-Element.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist fast genau 1 Volt; die Abweichungen müssen durch Vergleich mit den später zu erwähnenden Normalelementen festgelegt werden. Der Temperaturkoëffizient, das ist die Änderung der elektromotorischen Kraft für 1° Temperaturerhöhung, beträgt nur 0·00007 Volt, so daß für die geringen Schwankungen der Zimmertemperatur das Element als konstant angesehen werden kann, so lange es sich nicht um die genauesten Messungen handelt. (Fig. 46.)

Versuch 11. Herstellung eines Clark-Elementes. In gleicher Weise, wie der Aufbau des 1 Volt-Elementes, erfolgt der des Clark-Elementes.[1] Man füllt ein Reagensglas oder einen kleinen Stehcylinder von 2 cm Weite und 6 cm Höhe mit einer Schicht reinsten Quecksilbers, in welches bei Anwendung eines Stehcylinders der Platindraht durch ein kurz über dem Ende des Drahtes zusammengeschmolzenes Glasröhrchen eingeführt wird, so daß das Glas noch eben in das Quecksilber hineintaucht. Auf dem Quecksilber ruht eine Schicht von in gesättigter Zinksulfatlösung aufgeschlemmten Quecksilberoxydulsulfat mit etwas metallischem Quecksilber, darüber kommt ein ganz dickflüssiger

[1] Ostwald, Hand- u. Hilfsbuch, S. 231.

Brei von Zinksulfatkrystallen in der gleichen gesättigten Lösung, so daß der eintauchende amalgamierte Zinkstab von Zinkkrystallen umgeben ist. Zu dem Zwecke füllt man die Mischung warm ein; beim Erkalten erstarrt sie dann zu einem das ganze System befestigendem Krystallbrei. Der amalgamierte Zinkstab wird bis auf 1 cm des eintauchenden Endes mit Siegellack isoliert und durch die eine Durchbohrung des Pfropfens gesteckt, dessen andere Durchbohrung das Glasröhrchen mit dem in das Quecksilber tauchenden Platindrat aufnimmt. Der Pfropfen wird fest bis unter den Rand des Cylinders eingepreßt und mit Paraffin und geschmolzenem Harz verkittet.

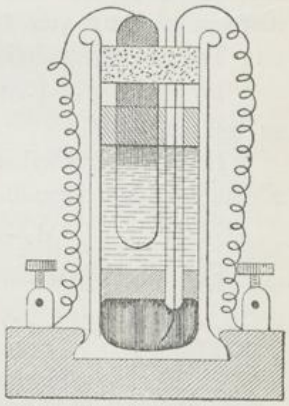

Fig. 47. Clark-Element.

Das Clarkelement hat zum Nachteile seiner Anwendung einen großen, allerdings genau festgestellten Temperaturkoëffizienten, so daß man es am besten erst nach längerem Verweilen in einem Thermostaten, stets aber mit genauer Berücksichtigung der Temperatur anzuwenden hat.

Der Temperaturkoëffizient des Clarkelementes (Fig. 47) ist $-0{\cdot}001$ Volt; seine elektromotorische Kraft bei 15^0 gleich $1{\cdot}4336$ Volt, so daß für beliebige Temperaturen t^0 zu setzen ist:

$$E = 1{\cdot}4336 - 0{\cdot}001(t^0 - 15)\text{Volt}.$$

Versuch 12. Herstellung eines Cadmium-Elementes[1]. Der bedeutende Temperaturkoëffizient des Clarkelementes ist die Veranlassung zu der Konstruktion anderer Normalelemente, unter denen das Weston- oder Cadmiumelement das wichtigste ist, in welchem bei sonst in allen Punkten genau gleicher Einrichtung mit dem Clarkelement das Zink in allen Fällen durch Cadmium ersetzt ist.

Da jedoch, wie Cohen[2] nachgewiesen hat, bei 15^0 die Krystallform des Cadmiumsulfates und damit sein Temperaturkoëffizient sich ändert, so soll man das Element niemals unterhalb 15^0 benutzen. Sollte es einer Temperatur unterhalb 15^0 ausgesetzt gewesen sein, so muß man es vor dem Gebrauch kurze Zeit auf einige Grade oberhalb 15^0 erwärmen.

[1] Jäger u. Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, S. 579. 1896.
[2] Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 543.

Die elektromotorische Kraft des Cadmiumelementes ist bei 20° aus dem Verhältnis bestimmt:

$$\frac{\text{Clark } 0^\circ}{\text{Cadmium } 20^\circ} = 1 \cdot 4226$$

Da das Clarkelement bei 0°, wie aus der Formel (s. S. 67) für dasselbe hervorgeht, eine elektromotorische Kraft von 1·4486 Volt hat, so folgt für das Cadmiumelement bei 20° eine elektromotorische Kraft von 1·0183 Volt. Da für mittlere Temperatur sein Temperaturkoëffizient 0·00038 Volt beträgt, so ist

$$E = 1 \cdot 0183 - 0 \cdot 0004 \cdot (t^0 - 20) \text{Volt}$$

zu setzen.

In der physikalisch-technischen Reichsanstalt werden die Elemente folgendermaßen zusammengestellt. Das Schema ist

$$Cd - CdSO_4 - Hg_2SO_4 - Hg.$$

Für die Glasgefäße werden die **H**-Formen angewandt; am besten schmilzt man, wie in nebenstehender Figur 48, die zuleitenden Platindrähte ein. Statt des reinen Cadmiums verwendet man ein Amalgam von 1 Gewichtsteil Cadmium auf 6 Teile Quecksilber, welches bei 100° flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fest ist. Das Merkurosulfat wird mit Krystallen und einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat, sowie mit Quecksilber zu einer zähflüssigen Paste verrieben.

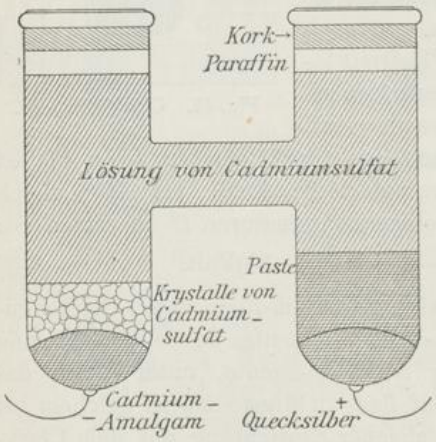

Fig. 48. Cadmium-Element.

Diese Paste wird auf der metallischen Quecksilberelektrode aufgeschichtet, die Cadmiumamalgamelektrode (die negative) wird mit einer Schicht von Cadmiumsulfatkrystallen versetzt und der übrige Teil des Gefäßes mit der gesättigten Cadmiumsulfatlösung ausgefüllt. Den Verschluß jedes Schenkels bildet eine Paraffinschicht, auf der ein dünnes Stück Kork liegt; zuletzt wird das Element mit gutem Siegellack verkittet.

Man kann natürlich auch die für das Clarkelement ge-

gebene Form für das Cadmiumelement verwenden, wie auch umgekehrt dem Clarkelement häufig (z. B. in der physikalisch-technischen Reichsanstalt) die **H**-Form gegeben wird.

Auf die Reinheit und die gleichmäßige Zusammensetzung der Materialien ist große Sorgfalt zu verwenden.

Ist das Cadmium des Handels zinkhaltig, wodurch die elektromotorische Kraft stärker beeinflußt wird, so stellt man sich am besten reines Cadmium durch Elektrolyse des Cadmiumsulfates dar. Das Cadmium löst sich leicht in Quecksilber.

Das Cadmiumsulfat des Handels enthält nur Spuren von Verunreinigungen, welche ohne Einfluß sind; man hat jedoch darauf zu achten, daß die resultierende Lösung absolut neutral ist.

Man stellt sich zu dem Zwecke gesättigte Lösungen von Cadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$) durch längeres Stehenlassen und Schütteln von Wasser mit fein pulverisiertem Salz dar, da in der Wärme nur wenig mehr gelöst wird. Zur Abstumpfung etwa vorhandener Säure digeriert man die Lösung mit frisch gefälltem und sorgfältigst ausgewaschenem Cadmiumhydroxyd und schließlich, um die von letzterem herrührende, leicht alkalische Reaktion zu zerstören, nach dem Filtrieren mit ganz reinem Merkurosulfat bei etwa 50° und filtriert vom Überschuß desselben und dem ausgeschiedenen Quecksilberoxydul ab. Die so gewonnene Lösung wird zur Füllung des Elementes benutzt.

Zu dem reinen Quecksilberoxydulsulfat setzt man, wie bereits erwähnt, fein verteilt metallisches Quecksilber zu, um das Salz stets in der notwendigen Oxydulstufe zu erhalten.