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

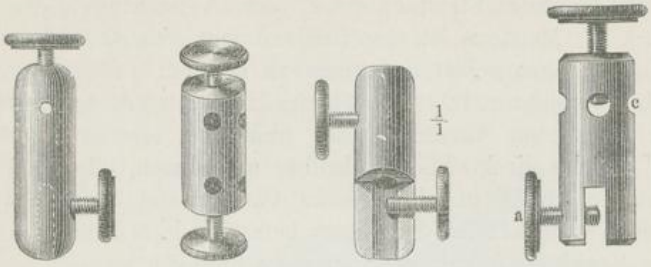

Fig. 1—4. Klemmschrauben.

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.

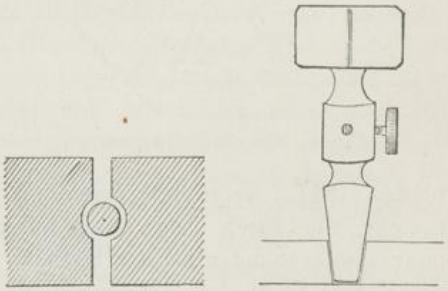

Fig. 5. Kontakte. Fig. 6.

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-

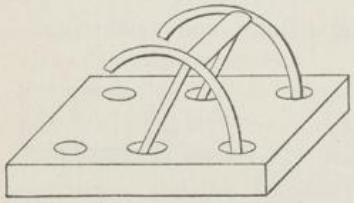

Fig. 7. Quecksilberwippe.

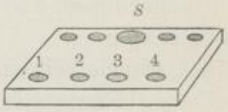

Fig. 8. Schaltbrett.

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*

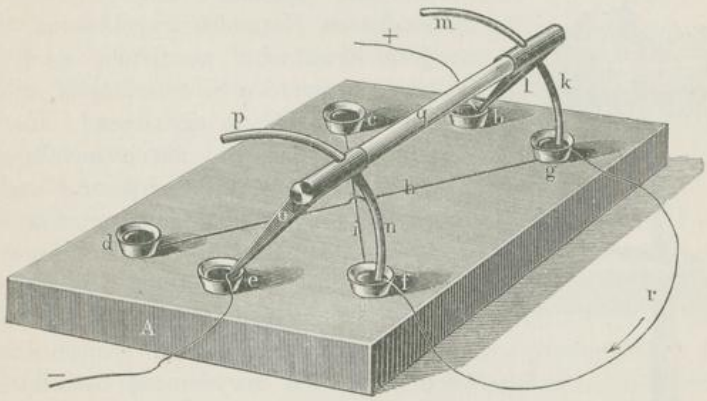

Fig. 9. Stromwender.

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.

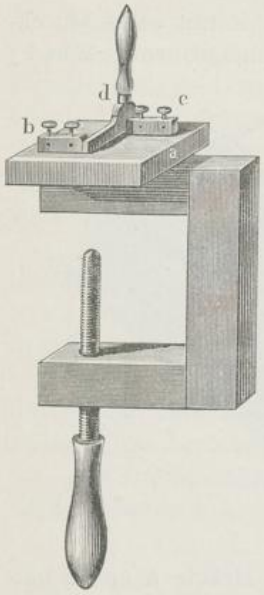

Fig. 10. Stromschlüssel.

§ 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).

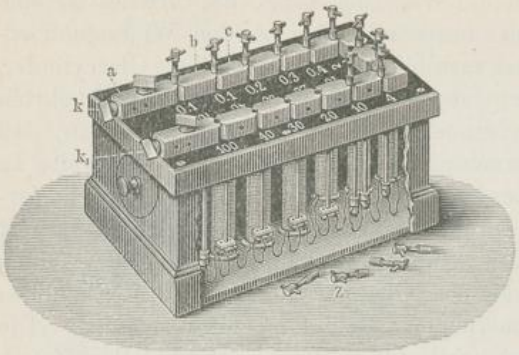

Fig. 11. Stöpsel-Rheostat.

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,

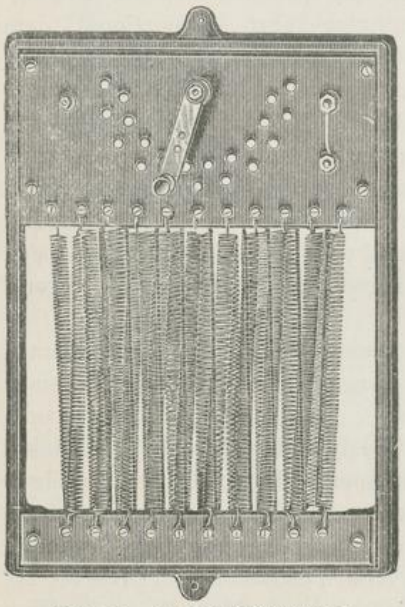
Fig. 12. Kurbel-Widerstand.

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

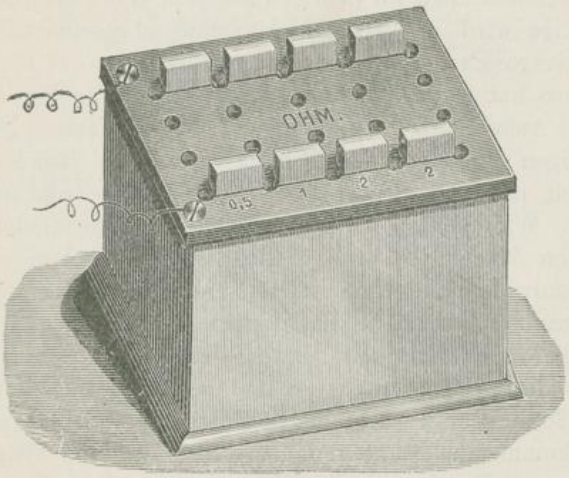

Fig. 13. Rheostat mit Quecksilberkontakt.

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

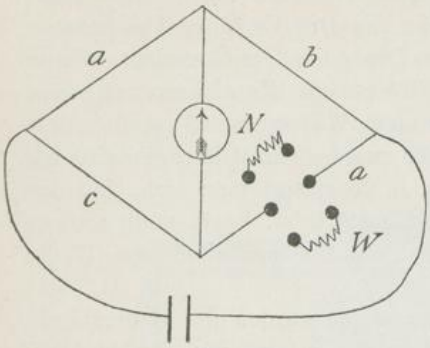

Fig. 14.

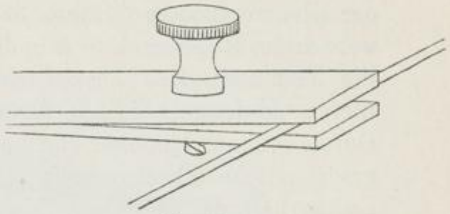

Fig. 15.

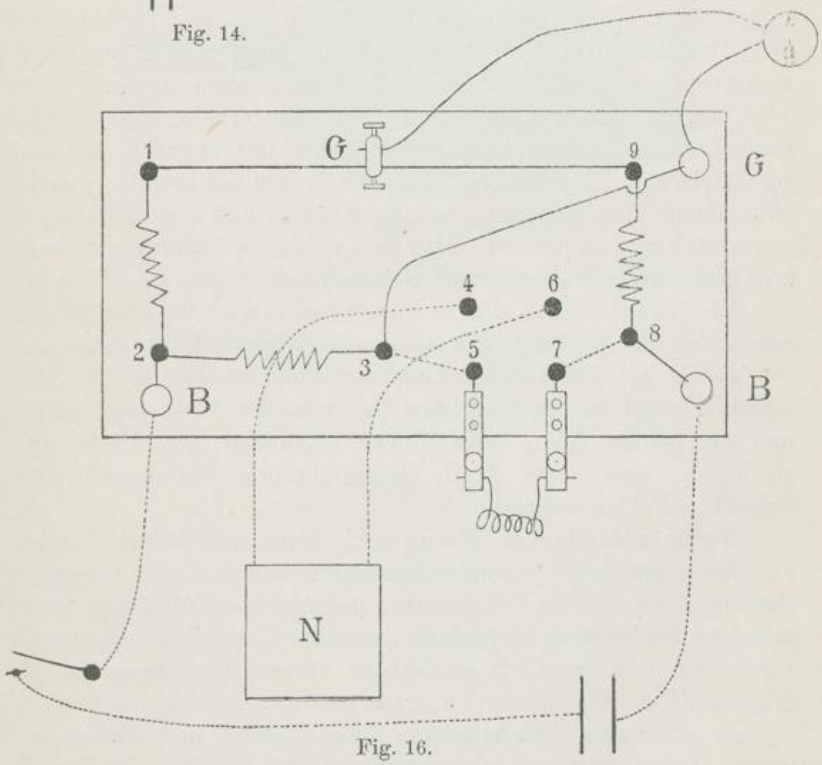

Fig. 16.

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

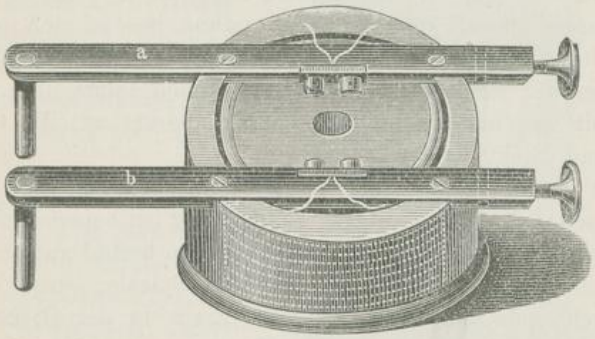

Fig. 17. Normal-Widerstand.

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.

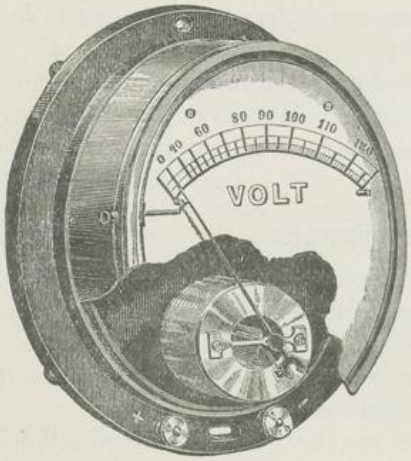

Fig. 18. Voltmeter.

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.)

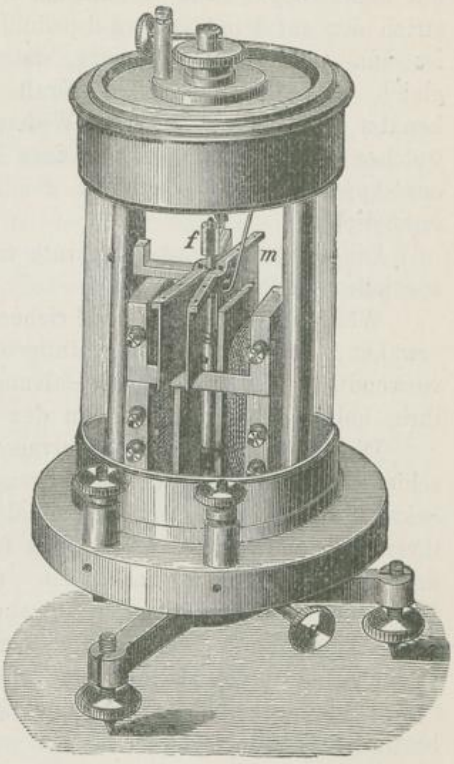

Fig. 19. Torsionsgalvanometer.

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-

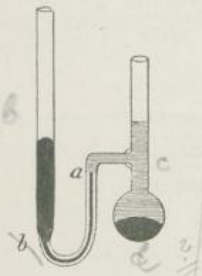

Fig. 20.

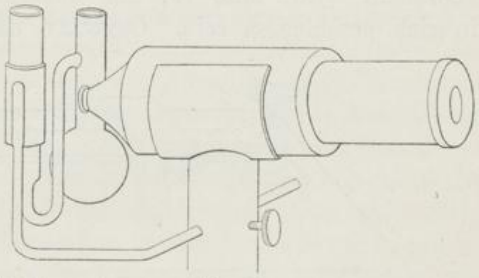

Fig. 21.

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-

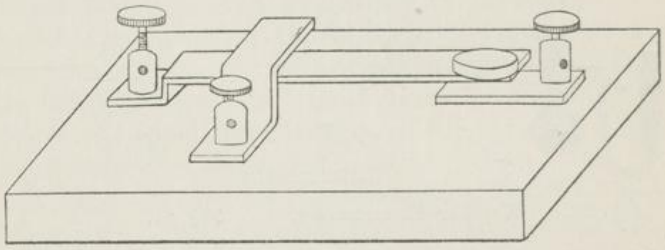

Fig. 22. Schließungsschlüssel.

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

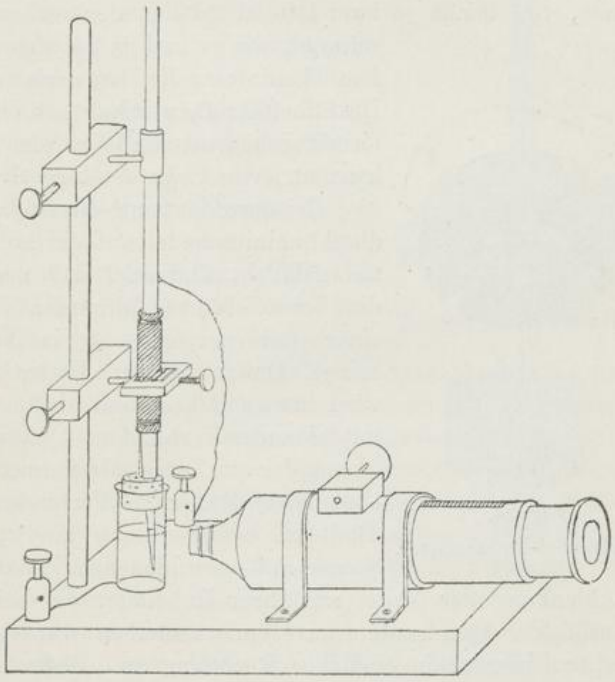

Fig. 23. Kapillar-Elektrometer.

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.

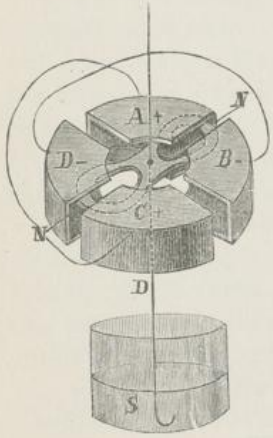

Fig. 24.
Quadranten-Elektrometer.

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.)

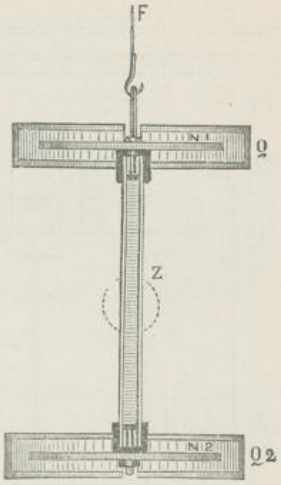

Fig. 25.
Quadranten-Elektrometer.

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.

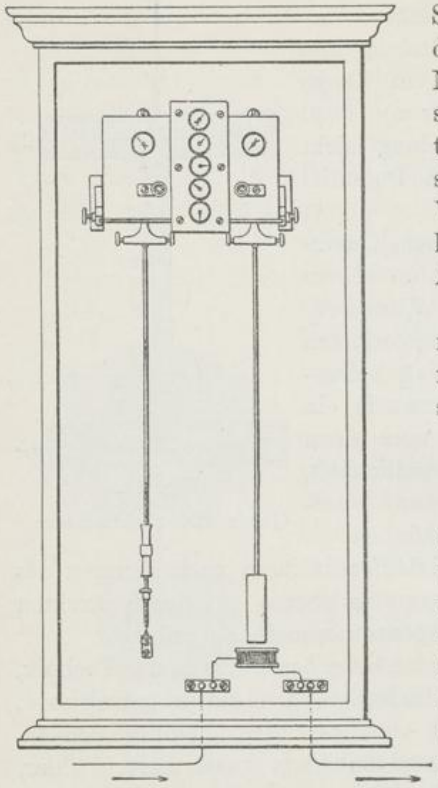

Fig. 26. Ampèrestundenzähler.

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.

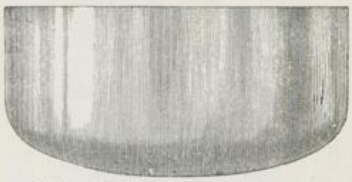

Fig. 27. Platinschale.

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.

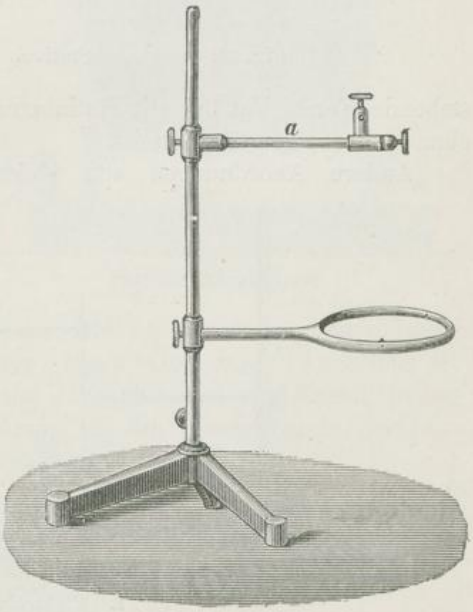

Fig. 28. Stativ.

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-

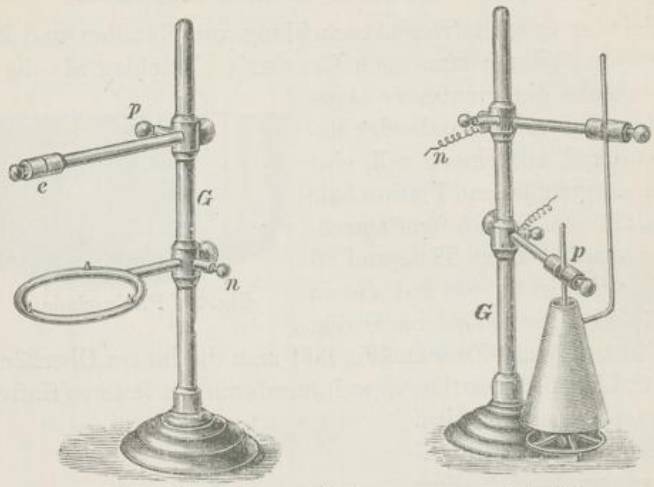

Fig. 29. Stative. Fig. 30.

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

Andere Anordnungen von elektrolytischen Zellen zeigen

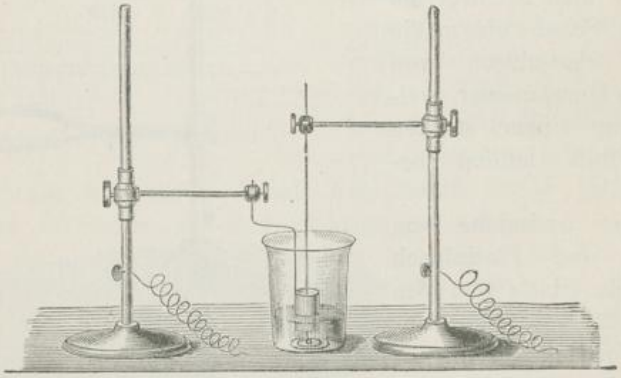

Fig. 31. Elektrolyse.

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.

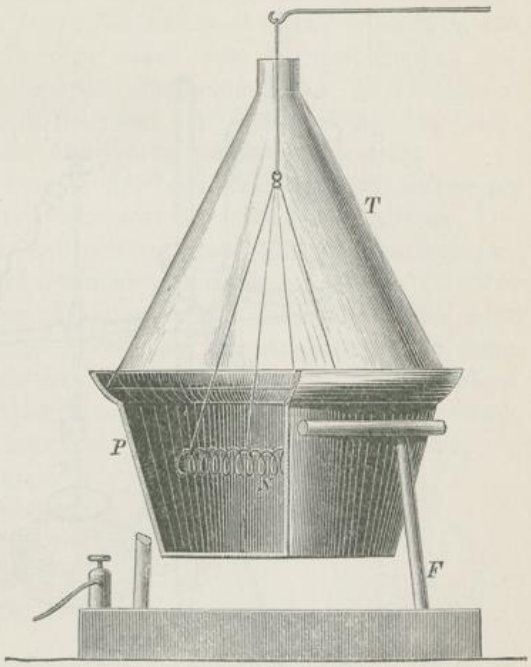

Fig. 32. Elektrolyse.

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

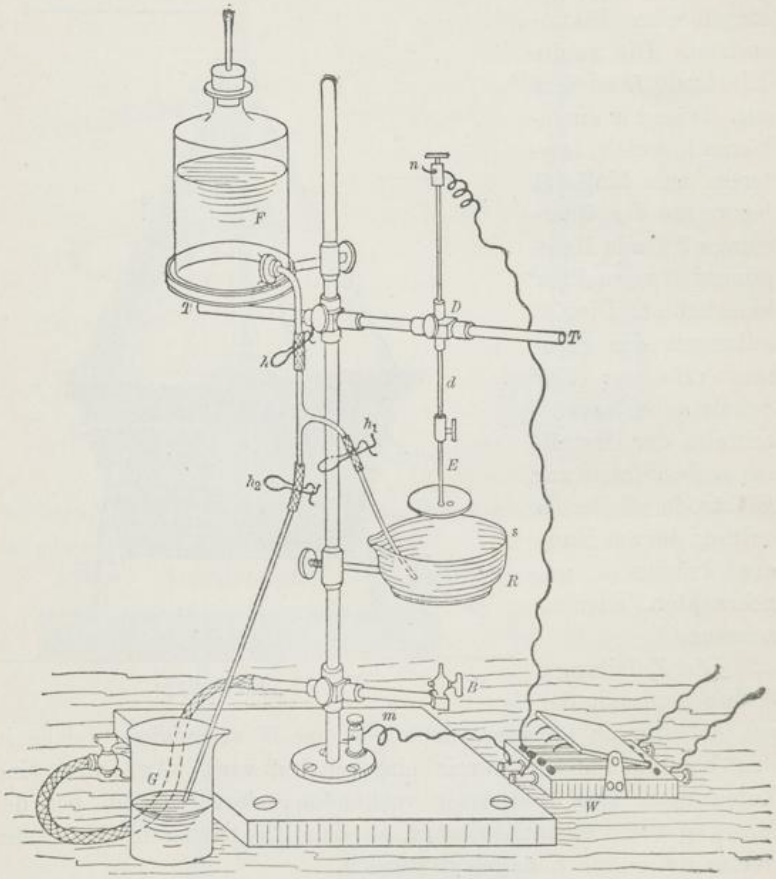

Fig. 33. Universalstativ.

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.

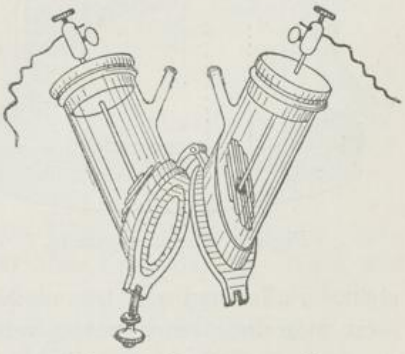

Fig. 34. Zersetzungszelle.

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):

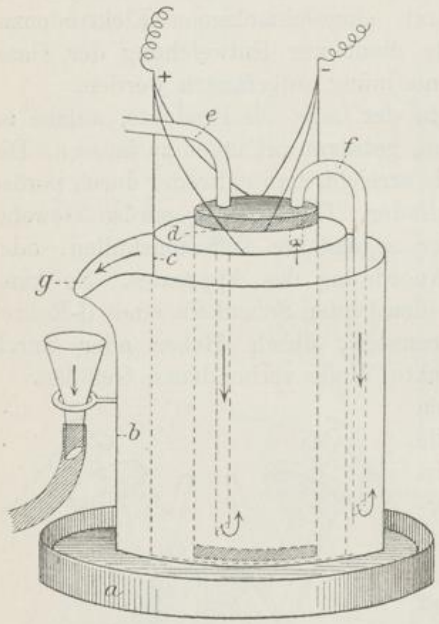

Fig. 35. Zersetzungszelle.

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.

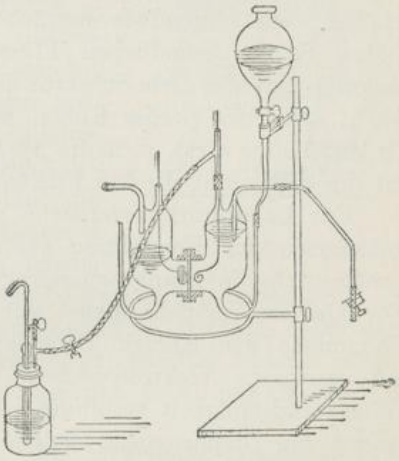

Fig. 36. Zersetzungszelle.

[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.

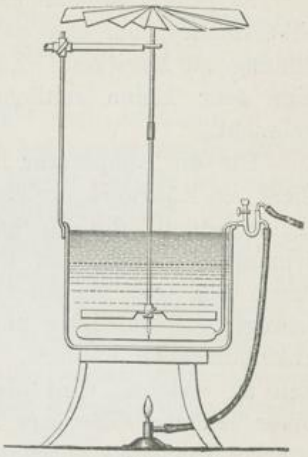

Fig. 37.
Ostwald's Thermostat.

§ 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.)

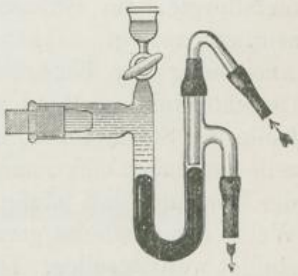

Fig. 38. Gasregulator.

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

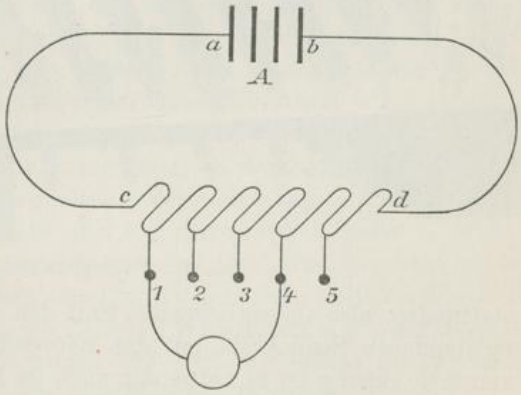

Fig 39. Nebenschlußschaltung.

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

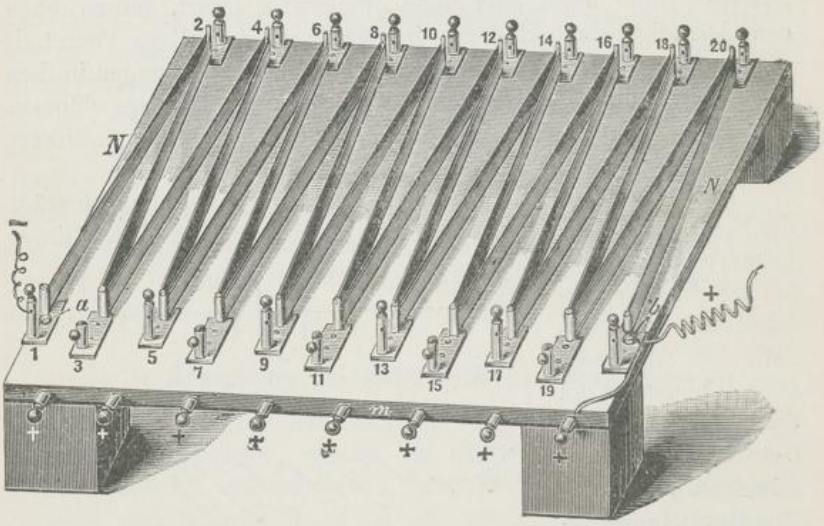

Fig. 40. Siebwiderstand.

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

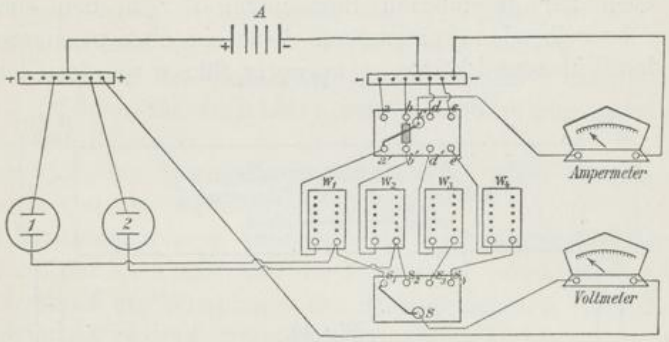

Fig. 41. Versuchsanordnung.

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,

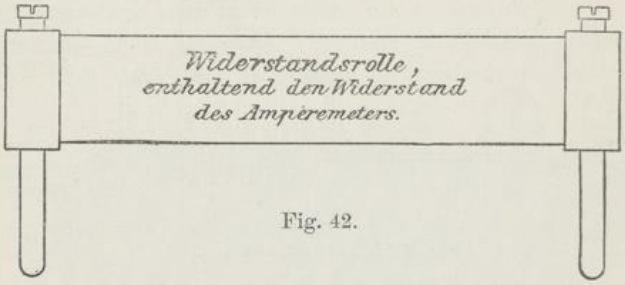

Fig. 42.

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.

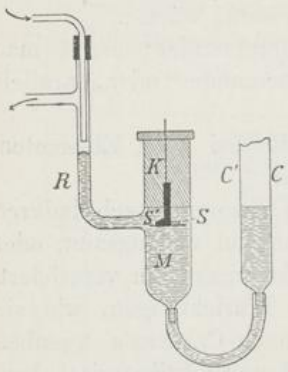

Fig. 43. Gaskonsumregulator.

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