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 $\pi$ 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-