t	c_1	c_2	Volt	M	E berechnet
		Cu. Elektrolyt $CuSO_4$, $E = 0 \cdot 00626 \frac{T}{M} \log \frac{c_1}{c_2}$			
17·3	0·0003874	0·00009587	0·01815	63·3	—
20·8	0·0004472	0·00016645	0·0124	63·7	—
			Atomgewicht	63·2	

Aus den mitgeteilten Zahlen ist zu ersehen, daß sich für die Molekulargewichte der Metalle Werte ergeben, welche mit dem Atomgewicht nahe zusammenfallen, so daß sich als Resultat der Untersuchung der Satz aussprechen läßt:

Die Metalle Zn, Cd, Pb, Sn, Cu sind in Quecksilberlösung einatomig und zwar bei Temperaturen, welche von der Zimmertemperatur wenig abweichen. Die Bestimmung ist unabhängig von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels.

Diese Versuchsreihe diene als Beispiel der leicht zu erweiternden Aufgabe, Molekulargewichte von Metallen mit Hilfe der Messung elektromotorischer Kräfte zu ermitteln.

Fünftes Kapitel.

Die Polarisation.

§ 1. Theoretisches.

Jede elektrolytische Zersetzung, mit der an den Elektroden Veränderungen irgend welcher Art verbunden sind, erzeugt eine dem zersetzenden (primären) Strome entgegenwirkende elektromotorische Kraft, welche man als die der Polarisation bezeichnet. Der Polarisationsstrom ist mithin ein sekundärer, dem primären in Wirkung und Richtung entgegengesetzter Strom. Alle diejenigen Systeme, bei welchen Veränderungen an den Elektroden nicht Begleiterscheinungen des Stromdurchganges sind, gelten als unpolarisierbar, alle anderen sind polarisierbar.

So ist die Zusammenstellung:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

bei der Elektrolyse frei von Polarisation, wenn man von den an den Elektroden auftretenden Konzentrationsunterschieden absieht; jede Zelle oder Kette mit unangreifbaren Elektroden gehört zu den polarisierbaren.

Der Polarisationsstrom setzt sich wie die elektromotorische Kraft aus den an den Elektroden auftretenden Potentialsprüngen zusammen. Die Gesetze desselben finden in der osmotischen Theorie gleichen Ausdruck wie die der primären Ströme, so daß auch für jene die NERNST'sche Formel Geltung hat:

$$\pi = \frac{0 \cdot 000198}{n} T \log \frac{P}{p}.$$

Der Polarisationsstrom wächst mit der Intensität des primären Stromes, ob zu einem Maximum, ist noch nicht endgültig festgestellt.

Es giebt nun verschiedene Arten von Polarisation:

1. Die Kathode ist polarisierbar, die Anode ist nicht polarisierbar (kathodische Polarisation) z. B.:

$$- \mathrm{Pt} \mid \mathrm{ZnSO_4} \mid \mathrm{Zn} +.$$

Da an der Anode sich immer wieder Zinksulfat an metallischer Oberfläche bildet, bleiben hier die Verhältnisse im Gegensatze zu der Kathode unverändert, abgesehen natürlich von den Konzentrationsverschiebungen.

2. Die Anode ist polarisierbar, die Kathode ist nicht polarisierbar (anodische Polarisation) z. B.:

$$- \mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{C} +.$$

Nunmehr bleiben die Verhältnisse an der Kathode dieselben, an der Anode entweicht Chlor, welches die Kohlenelektrode zu einer Chlorelektrode umgestaltet.

3. Beide Elektroden sind polarisierbar, etwa:

$$- \mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2SO_4} \mid \mathrm{Pt} +,$$

wobei bald eine Wasserstoff- resp. Sauerstoffschicht die Kathode, resp. Anode überzieht.

Aus diesen Überlegungen geht zweierlei hervor. Zunächst muß zur dauernden Zersetzung eine Primärkraft in Thätigkeit sein, welche größer ist, als die mögliche elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes. Im anderen Falle würde der Polarisationsstrom die zunächst eingeleitete Zersetzung des ersten Stromes wieder rückgängig machen und somit eine weitere Elektrolyse verhindern.

Ferner ist es klar, daß die Messung des Polarisationsstromes in der Messung seiner einzelnen Potentialsprünge bestehen muß, wenn es sich um die wissenschaftliche Aufgabe der Aufklärung des Polarisationsvorganges handelt. Man wird dann gesondert die kathodische und anodische Polarisation zu prüfen haben.

Bei den mehr praktischen Aufgaben elektrolytischer Zersetzungen ist jedoch häufig die Kenntnis der gesamten Polarisation, der Summe der einzelnen sie bildenden Potentialsprünge, maßgebend, insofern es sich um Wahl von „Badspannungen" u. s. w. handelt, bei welchen die gesonderte Bestimmung kathodischer und anodischer Polarisation zu weit führen würde. Für diese Fälle genügt eine Messung der Potentialdifferenz des ganzen sekundären Stromes, so daß sich hier die Aufgabe der Bestimmung elektromotorischer Kräfte insofern wiederholt, als es sich um Messung von Potentialdifferenzen handelt.

Wir wollen die Ausführung dieser Methoden gesondert betrachten und mit der gröberen Aufgabe der Messung der Gesamtpolarisation eines Systemes beginnen.

§ 2. Bestimmung elektromotorischer Kräfte von Polarisationsströmen.

Wenn es sich nur um angenäherte Feststellung der zu messenden Größen handelt, genügt es, einen Spannungsmesser, Voltmeter, Galvanometer, Elektrometer oder Torsionsgalvanometer an die Klemmen des zu messenden Systemes anzulegen und nach Unterbrechung des Primärstromes den Polarisationsstrom sich durch den Meßapparat entladen zu lassen. Natürlich machen diese Resultate keinen Anspruch auf irgendwelche größere Genauigkeit.

Da der Polarisationsstrom nicht unabhängig von der Intensität des Primärstromes ist, so wird es im allgemeinen nötig sein, die Stärke des letzteren bei den Messungen der sekundären Kraft zu berücksichtigen. Am häufigsten stellt sich nun die Aufgabe, das Minimum der Polarisation kennen zu lernen, weil durch dasselbe der „Zersetzungspunkt" des Elektrolyten gegeben ist, d. h. diejenige elektromotorische Kraft, welche zur dauernden Elektrolyse gerade überwunden werden muß. Auch diese Aufgabe zerfällt,

wie weiter unten gezeigt werden wird, in die getrennte Messung der kathodischen und anodischen Polarisation. Handelt es sich nur um die Minimalpolarisation, welche in einer galvanischen Zelle auftritt, so können die beiden folgenden angenäherten Methoden Verwendung finden.

A. In den Stromkreis, in welchem sich die zu messende Zelle befindet, wird ein innerhalb weiter Grenzen variabler Rheostat, am besten ein Flüssigkeitswiderstand, eingeschaltet gleichzeitig mit einem empfindlichen Strommesser, etwa einem Milliampèremeter. Von den Elektroden der Untersuchungszelle aus wird wie gewöhnlich ein Spannungsmesser, dessen Genauigkeit 0·01 Volt nicht zu übersteigen braucht, im Nebenschluß eingefügt. Bekanntlich ist nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$E = J \cdot W + P,$$

wobei P die elektromotorische Kraft der Polarisation bedeutet. Mithin:

$$P = E - J \cdot W.$$

Nachdem man nun den primären Strom mit einer die Polarisation beliebig übersteigenden elektromotorischen Kraft zur Einleitung der Zersetzung durch die Zelle gesandt hat, schaltet man so viel Widerstand ein, daß das Milliampèremeter nur noch einen geringen Ausschlag, etwa 0·001—0·005 Ampère zeigt. Dann wird für den Fall, daß der Widerstand der Zelle nicht zu groß ist (derselbe läßt sich durch die Entfernung der Elektroden innerhalb bestimmter Werte variieren), das Produkt $J \cdot W$ sehr klein; sein Wert betrage höchstens 0·05 Volt. Für schlechter leitende Elektrolyte, deren Widerstand 50 Ohm übersteigt, ist diese Methode nicht anwendbar. Der zwischen den Elektroden befindliche Spannungsmesser zeigt nun direkt die Größe:

$$P = E - J \cdot W$$

an. Für den Fall, daß die Kleinheit von $J \cdot W$ im Zusammenhang mit der gerade vorliegenden Aufgabe die Vernachlässigung von $J \cdot W$ gestattet, ist:

$$E = P,$$

der direkt am Voltmeter abgelesene Wert giebt die Größe der Zersetzungsspannung, das Minimum der Gesamtpolarisation bis auf die durch die Vernachlässigung von $J \cdot W$ bedingte Genauig-

keit. Da sehr häufig die Größe des letztgenannten Produktes $^1/_{100}$ Volt nicht übersteigt, so kann die Methode bei praktischen Aufgaben, bei welchen Zersetzungserscheinungen, wie in der Galvanoplastik oder der quantitativen Elektrolyse die Hauptfragen bilden, häufig Anwendung finden.

Eine zweite von Heim[1] angegebene Methode, welche auf der Anwendung einer Mittelelektrode beruht, ist noch nicht vom Verfasser in eine endgültige Form gebracht worden.

B. Unterbrechungsmethode. Da der Polarisationsstrom in seiner Größe nicht unabhängig ist von der des primären Stromes, so ist es zweckmäßig, die Messung in einer Anordnung vorzunehmen, welche den direkten Vergleich beider elektromotorischen Kräfte gestattet. Die Möglichkeit dieser Untersuchungsform erreicht man durch einen Stimmgabelunterbrecher in folgendem Schema (Fig. 97):

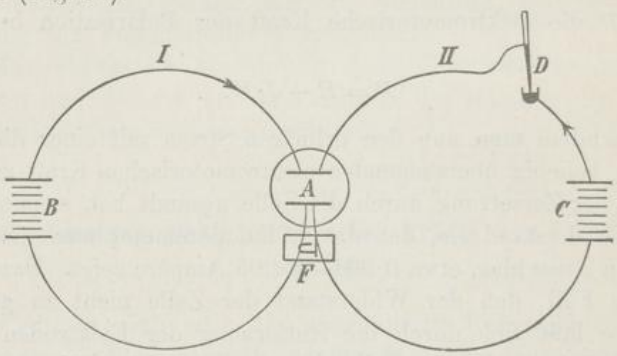

Fig. 97. Polarisationsmessung.

Von den Elektroden der zu untersuchenden Zelle *A* gehen zwei Stromkreise aus; in dem einen befindet sich die elektromotorische Primärkraft *B*, in dem zweiten ein Instrument zur direkten Messung elektromotorischer Kräfte, oder eine bekannte, aber variable, dem Polarisationsstrome entgegengesetzt gerichtete Kraft *C* mit einem Kompensationselektrometer *D*. Der Stimmgabelunterbrecher ist nun so angeordnet, daß abwechselnd der erste Kreis geöffnet und der zweite geschlossen ist.

Die von Le Blanc[2] angegebene Konstruktion des Unterbrechers ist die folgende (Fig. 98). Er besteht aus einem passend gebogenen

[1] Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 527.
[2] Ztschr. phys. Chemie V, S. 470.

Stahlstabe, welcher durch einen Messingkloben an dem Brette *A* befestigt ist, das seinerseits auf der Grundfläche *B* sich fest aufgeschraubt befindet. Ein Element setzt die Stimmgabel in Schwingungen. Sobald der Elektromagnet *J* möglichst nahe an die Biegung der Stimmgabel herangerückt wird, werden schon durch ein Leclanché-Element Schwingungen von mehreren Millimetern Weite bewirkt. Durch Bewegung der Schraube *s*, die eine Platinspitze trägt und dem auf der oberen Stimmgabelzinke befestigten Platinbleche *i* mehr oder weniger genähert werden kann, wird der Gang der Stimmgabel leicht reguliert. Wesentlich für die Erzeugung guter Schwingungen ist, die Spitze der Kontaktschraube *s* nicht wie gewöhnlich starr, sondern durch eine kleine, aus einem schraubenförmig aufgewundenen Platindraht bestehende Feder zu bilden.

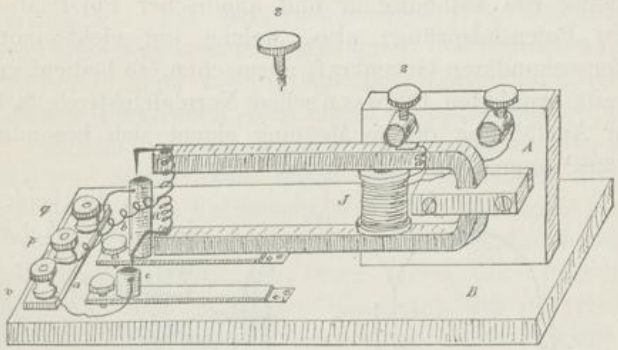

Fig. 98. Stimmgabelunterbrecher.

Die Schrauben *a* und *b* gestatten ein Heben und Senken der Quecksilbernäpfchen *c* und *d*. Die Verbindungen *o*, *p* und *q* vermitteln den Anschluß zum Primär- und Sekundärkreise. Die Wirkung der Stimmgabel ist nun, wie ersichtlich, die, daß abwechselnd der eine Kreis geschlossen und der andere geöffnet ist. Bei der ersten Stellung findet z. B. durch den Primärstrom Zersetzung statt, bei der zweiten Stellung fließt der entstandene Polarisationsstrom durch den Kreis II und das Meßinstrument. Schluß und Öffnung finden durch den Stimmgabelunterbrecher in den beiden Kreisen nun so schnell statt, daß man praktisch eine kontinuierliche Zersetzung und einen kontinuierlichen Polarisationsstrom hat, ohne daß die beiden Ströme einander stören. Man mißt also den Polarisationsstrom in dieser Weise bei jeder durch den Primärstrom gegebenen Stärke und kann das

Phänomen bei den verschiedensten Größen des primären Stromes studieren.

Zu diesem Zwecke schaltet man einen Intensitätsmesser gleichzeitig in den Stromkreis I und reguliert nötigenfalls die Stromgrößen der primären Kraft durch einen variabeln Widerstand.

Die Messung im Kreise II kommt genau auf die schon gegebene Methode der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte hinaus und auch hier bewährt sich die POGGENDORFF'sche Kompensationsmethode in der von OSTWALD gegebenen Form, indem man von den Elektroden des Kreises II die Anordnung in der geschilderten Weise anlegt (s. S. 187), als ob der Stromkreis I überhaupt nicht vorhanden wäre.

C. FUCHS'sche Methode. Handelt es sich um die gesonderte Bestimmung von kathodischer und anodischer Polarisation, der einzelnen Potentialsprünge also, welche die elektromotorische Kraft der sekundären Gegenkraft ausmachen, so bedient man sich der bereits erwähnten OSTWALD'schen Normalelektrode (s. S. 192).

Zur Ausführung dieser Messung eignet sich besonders eine von FUCHS[1] angegebene Anordnung (Fig. 99).

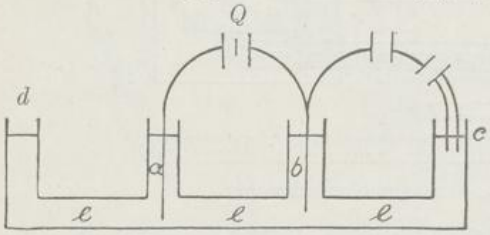

Fig. 99. Polarisationsmessung.

In die beiden mittleren Schenkel *a* und *b* des mit dem zu untersuchenden Elektrolyten gefüllten doppelten U-Rohres werden zwei indifferente Elektroden eingesenkt, welche mit der primären Elektricitätsquelle *Q* in Verbindung stehen. Die beiden seitlichen Schenkel *c* und *d* dienen nun zur Aufnahme der Normalelektrode. Handelt es sich z. B. um die Polarisation an der in *b* befindlichen Elektrode, so senkt man in den Schenkel *c* den mit der $^1/_1$ nKCl-Lösung gefüllten Glasrohrhaken der Normalelektrode, deren Quecksilber mittels des Platindrahtes und eines an diesen anschließenden Verbindungsdrahtes mit der Elektrode in *b* in Kontakt gebracht wird unter gleichzeitiger Einschaltung eines geeigneten Meßinstrumentes. Man erhält so zwischen *b* und *c* eine neue elektromotorische Kraft, die gebildet ist einerseits von dem durch den

[1] POGGEND. Ann., **156**, S. 159.

bei Wirkung des Primärstromes in *b* entstehenden Potentialsprung, sowie durch den der Normalelektrode; da letzterer bekannt ist, so erhält man durch eine Messung den Wert der ersten gesuchten Größe. Man hat jedoch darauf zu achten, ob der durch die Berührung des Elektrolyten mit der Flüssigkeit der Normalelektrode entstehende Potentialsprung vernachlässigt werden darf.

Will man den Polarisationswert der im Schenkel *a* befindlichen Elektrode kennen lernen, so legt man die ganze Anordnung einfach auf die andere Seite des Systemes, so daß nunmehr die Normalelektrode in den Schenkel *d* taucht.

§ 3. Die Bestimmung von Zersetzungswerten.[1]

Versuch 67. Bei den Ausführungen über die Polarisation ist auseinander gesetzt worden, daß durch das Verhalten der durch einen Strom in einer Lösung erzeugten Zersetzungsprodukte bei gleichartigen Elektroden eine dem Zersetzungsstrom entgegengesetzt wirkende elektromotorische Kraft entsteht. Ist der Wert der letzteren größer oder gleich dem des zuerst eingeleiteten Stromes, so wird die Folge sein, daß nach begonnener Zersetzung der primäre Strom die Zelle nicht mehr passieren kann; ein eingeschaltetes Meßinstrument wird zuerst den Stromdurchgang anzeigen, um bald nach dem Eintreten der Polarisation auf den Wert 0, d. h. auf die Angabe der Stromlosigkeit zurückzugehen.

Um mithin eine dauernde Zersetzung zu bewerkstelligen, muß die primäre elektromotorische Kraft dauernd größer sein, als die durch die Zersetzung entstehende der Polarisation.

Um aber überhaupt aus der Lösung eines Elektrolyten Ionen zur Abscheidung zu bringen, ist eine Arbeit von bestimmter Größe anwendbar, welche von der einem jeden Ion eigentümlichen, mehr oder weniger großen Leichtigkeit abhängt, mit welcher das Ion unter Neutralisation seiner elektrischen Ladung in den atomistischen Zustand übergeht. Die Verschiedenheit dieser Eigenschaft der Ionen, welche man als ihre Haftintensität bezeichnet, findet bei dem praktischen Versuch darin seinen Ausdruck, daß, um irgend ein Ion in den atomistischen Zustand überzuführen, eine ganz be-

[1] Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. VIII, S. 304: Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation.

stimmte elektromotorische Kraft erforderlich ist, welche von den chemischen Eigenschaften des betreffenden Ions und von den Versuchsbedingungen abhängig ist und mit diesen variiert. Man bezeichnet diese elektromotorische Kraft als den Zersetzungspunkt für das betreffende Ion.

In einem Elektrolyten sind nun mindestens zwei Ionenarten die zur Ausscheidung gelangen, die Anionen und die Kationen.

Jedes derselben bedarf einer bestimmten Zersetzungsspannung; um die Lösung zu elektrolysieren, ist also eine elektromotorische Kraft nötig, welche mindestens gleich der Summe der Zersetzungsspannungen für Anion und Kation ist. Man bezeichnet für einen Elektrolyten die so resultierende elektromotorische Kraft als seinen Zersetzungswert.

Jeder Elektrolyt besitzt einen ganz bestimmten Zersetzungswert, und dieser ist offenbar gleich dem Minimum der elektromotorischen Kraft des Polarisationsstromes, welche sich aus den Potentialsprüngen der anodischen und der kathodischen Polarisation summiert.

Bezeichnet man also mit dem Polarisationswerte die elektromotorische Kraft, welche gerade die Ausscheidung der Ionen bewirkt, so ist dieselbe identisch mit der Haftintensität. Eine Messung der Zersetzungswerte giebt mithin gleichfalls die Minima[1] der Polarisationswerte.

Schaltet man, um diese Messung auszuführen, in den Stromkreis mit dem Elektrolyten ein Galvanometer ein und beginnt mit ganz geringen elektromotorischen Kräften, so passiert das System überhaupt der Strom so lange nicht, als seine elektromotorische Kraft geringer als der Zersetzungswert des Elektrolyten ist. Steigert man nun die elektromotorische Kraft allmählich, so wird ein Punkt erreicht werden, wo sie den Zersetzungswert gerade überwindet. In diesem Augenblick wird ein Strom die Zelle passieren, welcher sich in einem plötzlichen Ausschlagen der Galvanometernadel kundgiebt.

Die Methode der Messung der Zersetzungswerte mithin besteht in der Beobachtung, welche elektromotorische Kraft der polarisierende oder zersetzende Strom in dem Augenblick besitzt, in welchem der Ausschlag der Galvanometernadel einen Sprung macht, d. h.

[1] Das Minimum ergiebt sich deshalb, weil mit wachsendem Zersetzungsstrom auch die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes wächst.

in der Messung der elektromotorischen Kraft an dem Punkte, unterhalb dessen die Ausschläge kaum merklich sind, während sie oberhalb schnell wachsen.

Die so gefundenen elektromotorischen Kräfte sind die Zersetzungswerte.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung, deren sich Le Blanc bediente, ist die folgende (Fig. 100).

Der Strom von 2 (mitunter 3) Leclanché-Elementen wurde zu einem Widerstandskasten (*g*) von 9 · 100 und 10 · 10, zusammen 1000 Einheiten geführt. Durch zwei Stöpsel kann jeder Wider-

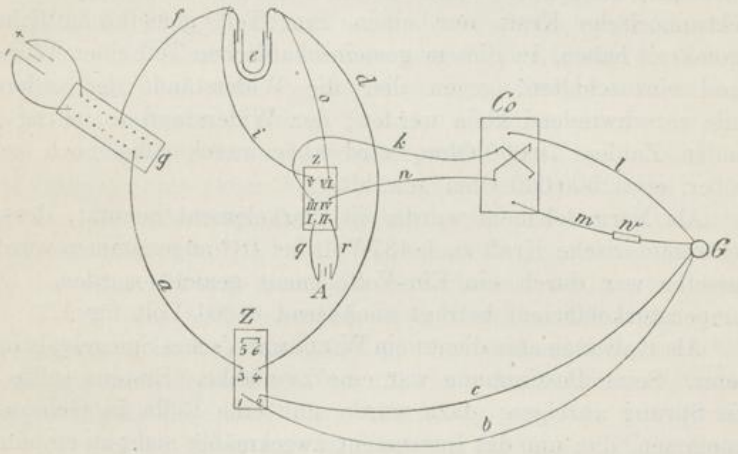

Fig. 100. Bestimmung der Zersetzungsspannung.

stand zwischen 10 und 1000 Einheiten eingeschlossen und somit jede elektromotosische Kraft zwischen $\frac{2}{100}$ Leclanché und zwei Leclanché, in Teilen von $\frac{2}{100}$ Leclanché, d. i. von 0·02—0·03 Volt abgezweigt werden. Zuerst mußte der Zusetzungspunkt festgestellt werden; es wurde dazu der Stromkreis *a 3 1 b G c 2 4 d e f g* geschlossen und so lange gestöpselt, bis das Spiegelgalvanometer, das durch das Fernrohr beobachtet wurde, den charakteristischen Sprung zeigte. War dieser Punkt gerade erreicht, so wurde, um die betreffende elektromotorische Kraft zu messen, die Wippe *Z* umgelegt und zugleich durch Wippe *z*, die vorher ausgeschaltet war, *III* mit *V* und *IV* mit *VI* verbunden. Der Strom wird dann durch *a 3 5 6 4 d o VI IV n Co m w G l Co k III V i f g* fließen. Es

wurde der Ausschlag des Galvanometers nach der einen Seite bestimmt, dann mittels des Kommutators *Co* der Ausschlag nach der anderen Seite gewandt und der Gesamtausschlag notiert. Sodann wurde durch Umlegen der Wippe *Z* anstatt der zu bestimmenden elektromotorischen Kraft ein Clarkelement von genau bekannter Spannung mit dem Galvanometer verbunden und hier ebenfalls die beiden Ausschläge und der Gesamtausschlag bestimmt. Da nun so kleine Ausschläge sich wie die elektromotorischen Kräfte verhalten, so konnte die gesuchte elektromotorische Kraft leicht gefunden werden. Zum Bestehen dieser Proportionalität war es allerdings notwendig, da Clarkelement und die zu messende elektromorische Kraft nur einen zum Teil gemeinschaftlichen Stromkreis haben, in diesem gemeinschaftlichen Teil einen Widerstand einzuschalten, gegen den die Widerstände der anderen Teile verschwindend klein werden; der Widerstand *w* betrug in runden Zahlen 70 000 Ohm, wird aber zweckmäßig noch weit größer, etwa 500 000 Ohm gewählt.

Als Normalelement wurde ein Clarkelement benutzt, dessen elektromotorische Kraft zu 1·437 Volt bei 18° angenommen wurde. Dasselbe war durch ein Ein-Voltelement geaicht worden. Der Temperaturkoëffizient beträgt annähernd 0·001 Volt für 1°.

Als Galvanometer diente ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer. Seine Bestimmung war eine zweifache. Erstens sollte es den Sprung anzeigen; dazu wurde nur eine Rolle in Gebrauch genommen, die, um das Instrument zweckmäßig nicht zu empfindlich zu halten, noch ein wenig zurückgeschoben wurde. Durch Probieren findet man leicht die angenehmste Stellung heraus.

Zweitens wurden elektromotorische Kräfte gemessen; hierbei wurde der Strom durch beide Rollen geleitet, die eine in möglichster Nähe der Magnetnadel befindlich, die andere in der vorher fixierten Lage. Das Galvanometer konnte so, ohne daß etwas zu ändern nötig war, abwechselnd zu beiden Zwecken verwendet werden.

Der Gesamtausschlag des Clarkelements betrug durchschnittlich 250 mm. Vor jeder Messung wurde er neu bestimmt. Die Ablesung war auf $^1/_{10}$ mm genau.

Als Gefäß für die Elektrolyten benutzte Le Blanc ein **U**-Rohr von ca. 17 ccm Inhalt und 0·7 cm Durchmesser. Behufs Erzielung gleichmäßiger Temperatur befand es sich in einem Wasserbad. Die Temperatur wurde auf 20° gehalten.

Schließlich sind noch die Elektroden zu erwähnen. Sie bestanden aus reinstem Platindraht von 0·7 mm Dicke und 6 mm Länge; der übrige Teil des Drahtes war, soweit er in die Flüssigkeit tauchte, in eine Glasröhre eingeschmolzen. Die beiden Elektroden vollkommen gleich zu machen, ist nicht möglich, jedoch ist es bei Platinelektroden leicht zu erreichen, daß die durch ihre Verschiedenheit veranlaßten Spannungsdifferenzen 0·02—0·03 Volt nicht überschreiten. Vor der Benutzung wurden die Elektroden nach dem Ablösen etwa niedergeschlagenen Metalles zuerst mit feinem Smirgelpapier, dann mit Leder abgerieben. Die Elektroden wurden abwechselnd als positive und negative verwendet.

Alle Elektrolyte zeigen nicht den Zersetzungspunkt gleich deutlich. Die meisten Metallsalze, aus deren Lösung die Metalle auf den Elektroden niedergeschlagen wurden, ließen den Zersetzungspunkt mit außerordentlicher Schärfe erkennen, auch die gut leitenden Säuren gaben scharfe Übergänge. Die Kupfer-, Natrium- und Kalium-Salze gaben verhältnismäßig unsichere Daten.

Zur Untersuchung eines Elektrolyten wird zuerst die Lage des Fadenkreuzes auf der Galvanometerskala gemerkt und sodann mit der Einschaltung von elektromotorischen Kräften in Teilen von je 0·2—0·3 Volt begonnen. Das Galvanometer zeigt einen Ladungsstrom an und kehrt fast ganz in seine Ruhelage zurück. Schaltet man die letzten 0·3 Volt unterhalb des Zersetzungspunktes ein, so macht die Nadel einen Ausschlag von etwa 10—40 mm um wiederum bis auf wenige Millimeter in die ursprüngliche Ruhelage zurückzukehren. Schaltet man nun weitere 0·3 Volt ein, so erhält man einen ca. zehn mal so großen Ausschlag — häufig wandert die Skala dabei aus dem Gesichtsfeld — und die Nadel kehrt nicht mehr in die frühere Ruhelage zurück.

Nachdem man so den Punkt annähernd kennen gelernt hat, stöpselt man die letzten 0·2—0·3 Volt, resp. auch die vorletzten zurück und beginnt jetzt mit Einschaltung von 0·02—0·03 Volt. Vorher gönnt man dem Galvanometer Ruhe, um eine feste Einstellung des Fadenkreuzes herbeizuführen. Diese Lage ist von der ursprünglichen etwa um 0—15 mm verschieden, was von sekundären Umständen abhängt.

Nach jeder Zuschaltung von 0·02—0·03 Volt wartet man eine Minute und liest die Lage des Fadenkreuzes ab. Die Beobachtungen ergeben nun folgendes Bild: Entweder kehrt das Fadenkreuz nach den ersten Einschaltungen stets zur Ruhelage

zurück und beginnt dann bei einer bestimmten, neuen Einschaltung einen stark anwachsenden Ausschlag zu geben; dies ist der zu den schärfsten Beobachtungen geeignete Fall. Oder, was das gewöhnliche ist, zwischen dem vollständigen Zurückgehen zur Ruhelage und der deutlich eintretenden Zunahme der Ausschläge liegt ein Intervall von Stöpselungen, bei denen schon geringe bleibende Ausschläge zu bemerken sind, die jedoch von gleicher Größe sind und keine bemerkbare Zunahme aufweisen.

Als Zersetzungspunkt wird stets der Punkt betrachtet, von dem aus eine deutliche Zunahme der Ausschläge bei Steigerung der elektromotorischen Kraft erkennbar ist.

Bei einiger Übung ist dieser Punkt selbst in schwierigeren Fällen unschwer mit genügender Sicherheit zu finden, so daß die Fehlergrenze von $\pm 0{\cdot}05$ Volt kaum überschritten werden dürfte.

Zur Erläuterung dienen die folgenden Beispiele.

I. Zinkbromid ($^1/_1$ n. Lösung). Der Zersetzungspunkt liegt bei 1·81 Volt. Bei ungefähr 1·70 Volt wird mit der Einschaltung der kleinen elektromotorischen Kräfte begonnen. Das Fadenkreuz zeigt bei dieser elektromotorischen Kraft eine Verschiebung von wenigen Millimetern aus der ursprünglichen Lage.

In der folgenden Tabelle bezeichnen die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. die einzelnen Zuschaltungen von je 0·02—0·03 Volt; die hinter den Gleichheitszeichen entstehenden Ziffern die dazu gehörigen stets nach einer Minute abgelesenen Verschiebungen in $^1/_{10}$ mm Es wurden drei Versuchsreihen gemacht:

I	II	III
1 = 1	1 = 2	1 = 0
2 = 0	2 = 2	2 = 6
3 = 0	3 = 1	3 = 3
4 = 0	4 = 7	4 = 1
5 = 10	5 = 3	5 = 11
6 = Fadenkreuz kommt gar nicht zur Ruhe, sondern wandert nach dem Ende der Skala.	6 = Fadenkreuz wandert.	6 = Fadenkreuz wandert.

Die Bestimmung bei Zinkbromid ist außerordentlich scharf auszuführen. Für die bei 6 eingeschaltete elektromotorische Kraft wird nunmehr durch Umlegen der Wippe in der geschilderten Art der zugehörige Wert genau ermittelt; derselbe findet sich zu 1·81 Volt.

II. Schwefelsäure. Der Zersetzungspunkt liegt bei 1·67 Volt. Bei ca. 1·50 Volt wird mit der Einschaltung der kleinen Kräfte begonnen. Der Ruhepunkt des Fadenkreuzes bei 1·50 Volt ist um 3—7 mm vom ursprünglichen entfernt.

I	II	III	IV.
1 = 0	1 = 0	1 = 5	1 = 1
2 = 0	2 = 5	2 = 6	2 = − 6
3 = 2	3 = 3	3 = 6	3 = − 1
4 = 10	4 = 6	4 = 14	4 = 4
5 = 8	5 = 11	5 = 14	5 = 5
6 = 21	6 = 18	6 = 17	6 = 17
7 = 29	7 = 29	7 = 24	7 = 30
8 = 70	8 = 53	8 = 42	u. s. w.
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	

5—6 ist unverkennbar der Zersetzungspunkt.

Da jedem Ion, im wesentlichen unabhängig von dem andren in Lösung befindlichen, ein bestimmter Polarisationswert zukommt, so muß sich bei den Zersetzungspunkten nachweisen lassen, daß es sich um eine additive Eigenschaft handelt. $^1/_1$ normale Lösungen von verschiedenen Salzen, welche, um den größten Teil der absorbierten Luft zu entfernen, kurze Zeit gekocht wurden, zeigen folgende Zersetzungswerte:

		Diff.			Diff.
Na_2CO_3	= 1·71 Volt		K_2CO_3	= 1·74 Volt	
$NaNO_3$	= 2·15 „	0·44	KNO_3	= 2·17 „	0·43
Na_2SO_4	= 2·21 „	0·06	K_2SO_4	= 2·20 „	0·03
NaCl	= 1·98 „	0·23	KCl	= 1·96 „	0·24
NaBr	= 1·58 „	0·40	KBr	= 1·61 „	0·35
NaJ	= 1·12 „	0·46	KJ	= 1·14 „	0·47

Natrium- und Kaliumsalze haben dieselben Werte; demgemäß sind auch die entsprechenden Differenzen gleich.

Es wurden ferner noch die folgenden Zersetzungswerte, die sich auf $^1/_1$ normale Lösungen beziehen, festgestellt:

Säuren:		Basen:			
H_2SO_4	= 1·67 Volt	NaOH	= 1·69 Volt	$NiCl_2$	= 1·85 Volt
HNO_3	= 1·69 „	KOH	= 1·67 „	$Pb(NO_3)_2$	= 1·52 „
H_3PO_4	= 1·70 „	NH_3	= 1·74 „	$AgNO_3$	= 0·70 „
HCl	= 1·31 „			$Cd(NO_3)_2$	= 1·98 „
N_3H	= 1·29 „	Salze:		$CdSO_4$	= 2·03 „
$C_2O_4H_2$	= 0·95 „	$ZnSO_4$	= 2·35 Volt	$CdCl_2$	= 1·88 „
HBr	= 0·94 „	$ZnBr_2$	= 1·80 „	$CoSO_4$	= 1·92 „
HJ	= 0·52 „	$NiSO_4$	= 2·09 „	$CcCl_2$	= 1·78 „

Mit zunehmender Verdünnung nehmen die elektromotorischen Kräfte, die zur Ausscheidung der Ionen erforderlich sind, zu.

Nur bei den Stoffen, welche den Zersetzungswert des Wassers selbst, also den der Wasserstoff- und Hydroxylionen zeigen, findet sich, wie vorauszusehen, keine oder untereinander gleiche Änderung der elektromotorischen Kraft mit steigender Verdünnung.

Die Bestimmung dieser Zersetzungswerte ist eine Aufgabe, welche bei wissenschaftlichen und technischen Problemen häufig auftritt.

Mit Hilfe der verschiedenen Zersetzungswerte ist es möglich, nacheinander verschiedene in einer Lösung enthaltene Stoffe durch geeignete Wahl der Spannungen zur Ausscheidung zu bringen, ein Verfahren, welches in der quantitativen Metallanalyse durch Elektrolyse schon zu praktisch verwendbaren Resultaten geführt hat.[1] (Siehe Beispiel 20, S. 77.)

§ 4. Bestimmung der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Zinkchlorids.[2]

Versuch 68. Zur Ausführung des Versuches wird reines, aus Zink und Salzsäure durch Abdampfen und Schmelzen erhaltenes Zinkchlorid in einem Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen. Das Probierröhrchen wird in einer Klammer, gegen die Ebene des Tisches unter einem Winkel von 45° geneigt, angebracht.

Nach klarem Schmelzen des Chlorzinks werden vier dünne Kohlenstifte als Elektroden in den Elektrolyten eingesenkt. Dieselben sind in einem für diesen Zweck angefertigten Elektrodenhalter so montiert, daß die zwei oberen Stifte und ebenso die zwei unteren unter einander parallel geschaltet sind. Es bilden die beiden oberen Stifte die Anode, die unteren die Kathode.

Während der Elektrolyse steigen die Chlorblasen vermöge der Schieflage der Elektroden auf beiden Seiten und zwischen denselben rasch in die Höhe und an dem oberen Teile des Probierröhrchens in kontinuierlichem Strome an die Oberfläche. Das Zink tropft von den Kathoden in Form sehr kleiner Kügelchen nach abwärts und sammelt sich in der Spitze des Röhrchens.

Um die Zersetzungsspannung zu bestimmen, war die Einrichtung so getroffen, daß Ströme aus drei Schaltungssystemen in

[1] Freudenberg, Ztschr. f. phys. Chemie XII, S. 97.
[2] Lorenz, Ztschr. f. anorganische Chemie XII, S. 272.

rasch auszuwechselnder Weise dem Elektrolyten zugeführt werden konnten.

Erstens: ein starker Strom (72 Volt), der den Zweck hatte, eine schnelle und starke Elektrolyse des Chlorzinks herbeizuführen. Dieser Strom ermöglicht es, den Elektrolyten verhältnismäßig rasch in die verschiedenen Stadien, die er während der Elektrolyse erleidet (s. S. 87), nacheinander überzuführen. Die genaue Zersetzungsspannung tritt erst nach völliger Reinigung des Zinkchlorides ein.

Der zweite Stromkreis, in welchen das Röhrchen eingeschaltet werden kann, ermöglicht es, die Elektrolyse unter variabler Badspannung auszuführen. Hier kann man als Stromquelle eine Thermosäule oder eine andere entsprechende Batterie benutzen, welche durch einen auf einer langen Latte aufgespannten Konstantandraht von passendem Widerstande kurz geschlossen ist. Durch eine auf diesem Draht verschiebbare Klemme ist es möglich, von dieser und dem einen Ende des Drahtes variable Spannungen abzuzweigen. Dieser Stromkreis durchläuft außer dem Elektrolyten ein Ampèremeter. Die Spannung wurde von den Klemmen des Bades aus durch ein Voltmeter gemessen.

Der dritte Strom, welcher durch den Elektrolyten zirkulieren kann, ist ein von einem Induktorium hervorgebrachter Wechselstrom, mit dessen Hilfe der Widerstand des Elektrolyten ermittelt werden kann. Es geschieht dies unter Anwendung des Telephons mittels der WHEATSTONE'schen Brücke.

Die Zersetzungsspannung ε wird nach der Formel berechnet

$$\varepsilon = E - i w,$$

wobei E die im Voltmeter abgelesene Badspannung, i die Intensität des Stromes und w den Widerstand des Elektrolyten bedeutet.

Der Versuch wird in der Weise ausgeführt, daß mit dem starken Strome das Zinkchlorid gereinigt wird, sodann wird der zweite Strom eingeschaltet und durch langsame Steigerung der elektromotorischen Kraft derjenige Punkt ermittelt, bei welchem die sichtbare Elektrolyse beginnt.

Die Zersetzungsspannung des Chlorzinkes liegt ungefähr bei 1·50 Volt.