universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert

Leipzig, 1902

Sechzehntes Kapitel: Elektromotorische Kraft

urn:nbn:at:at-ubi:2-6392

der Lotflüssigkeit sorgfältig zu entfernen. Mit Weichlot gelötete Stellen, welche mit Quecksilber in Berührung kommen können, müssen gefirnisst werden, denn das Lot wird durch etwas Quecksilber so weich, dass man es zwischen den Fingern zerdrücken kann, und alle Verbindungen werden dadurch ganz unzuverlässig.

Sechzehntes Kapitel.

Elektromotorische Kraft.

Das Cadmiumnormalelement[1]. Zur Herstellung genau bekannter elektromotorischer Kräfte dienen sog. Normalelemente, von denen das Cadmiumelement das zweckmässigste ist.

Die Herstellung eines Cadmiumelements geschieht folgendermassen. Man füllt in ein H-förmiges Gefäss (Fig. 265), dessen beide Schenkel mit Platinzuführungsdrähten versehen sind, einerseits reines trockenes Quecksilber, andererseits Cadmiumamalgam ein. Das Cadmiumamalgam wird durch Zusammenschmelzen in einem reinen Reagensglas von 1 Gewichtsteil käuflichem reinem Cadmium (über Prüfung und Reinigung s. w. u.) und 7—8 Gewichtsteilen reinem Quecksilber hergestellt. Das Amalgam ist bei 100° flüssig, erstarrt aber bei Zimmertemperatur zu einem Brei. Hierauf bereitet man sich eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung durch etwa halbstündiges Verreiben von käuflichem reinem krystallisiertem Cadmiumsulfat ($CdSO_4 + {}^8/_3\, H_2O$) mit Wasser

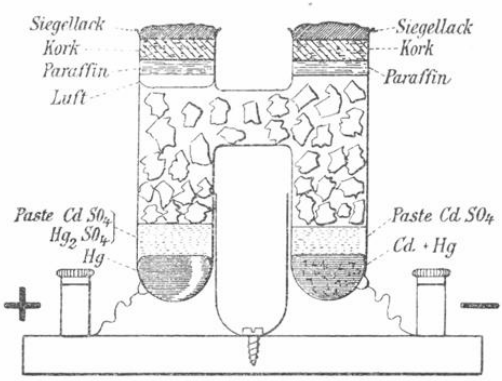

Fig. 265.

[1]) Vergl. Jäger, Normalelemente (Halle bei Knapp 1902), wo Theorie, Praxis und ausführliche Litteraturzusammenstellung; ferner Jaeger und Lindeck, Zeitschr. Instrum. **21**, 33 (1901), Zeitschr. physik. Chem. **35**, 98 (1900).

in einer Reibschale. Erwärmen ist wegen des äusserst geringen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit unwirksam. Zur Herstellung der gesättigten Lösung ist etwa 1 Teil Wasser auf 1 Gewichtsteil krystallisierten Salzes erforderlich.

Man lässt das ungelöste Cadmiumsulfat einigermassen absitzen und giesst die gesättigte Lösung zu weiterem Gebrauch ab. Von dem Cadmiumsulfatbrei wird eine Portion etwa 5 mm hoch auf das Cadmiumamalgam geschichtet. Eine andere Portion wird mit Mercurosulfat, etwas Quecksilber und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung verrieben, worauf man absitzen lässt, die gesättigte Cadmiumsulfatlösung abgiesst, durch neue ersetzt, wieder verreibt und auf diese Weise das Merkurosulfat von allen leichter löslichen Verunreinigungen, sowie Merkurisulfat nach Möglichkeit befreit. Mit dem Brei von Merkurosulfat, Quecksilber und Cadmiumsulfat (der sog. Paste) wird das Quecksilber etwa 5 mm hoch bedeckt. Die beiden Schenkel und das Verbindungsrohr werden hierauf mit etwa erbsengrossen Cadmiumsulfatkrystallen und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung angefüllt. Die beiden Schenkel werden mit Paraffin vergossen, wobei man Sorge trägt, dass ein kleines Luftbläschen erhalten bleibt, da anderenfalls in heissen Sommermonaten das Gefäss gesprengt werden kann. Man vergiesst zu diesem Zweck zunächst den einen Schenkel, bringt durch Neigen etwas Luft darunter und vergiesst erst darauf den zweiten. Auf das Paraffin kommt ein rundes Korkscheibchen und auf dieses ein Siegellackverschluss.

Das ganze Element wird, wie die Figur zeigt, auf einen Träger gesetzt, wozu auch ein passend ausgeschnittener Kork dienen kann. Die Platindrähte werden an Klemmschrauben befestigt, wobei man zu beachten hat, dass sie nicht gespannt werden, da sie anderenfalls an der Einschmelzstelle leicht abbrechen. Sicherer ist daher die Heerwagensche Befestigung (Seite 112). Bleihaltiges Einschmelzglas ist nach Möglichkeit zu vermeiden, wenigstens darf es nicht schwarz (reduziert) sein.

Die elektromotorische Kraft des Cadmiumelements beträgt

bei	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	
	1.0189	1.0189	1.0189	1.0188	1.0186	1.0184	1.0181	intern. Volt.

Zwischen 15 und 25^0 lässt sich die elektromotorische Kraft durch die Formel

$$1.0186 + 0.00004\ (20^0 - t^0)\ \text{Volt}$$

darstellen.

Bei Anwendung von käuflichen „chemisch reinen“ Reagentien

betragen die durch Verunreinigungen bedingten Abweichungen vom Normalwert höchstens ± 0.2 Millivolt. Die gefährlichste Verunreinigung ist die des Cadmiums durch Zink, wodurch die E. K. zu gross ausfällt. Eine einfache Prüfungsmethode besteht nach Mylius und Funk, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 157 (1897) darin, dass man das Cadmium in einem offenen Porzellantiegel schmilzt und die Oxyddecke mittelst eines Glasstäbchens durchbricht; enthält das Cadmium mehr als 0.01 % Zink, so bilden sich keine farbigen Oxydringe. Über elektrolytische Reinigung siehe daselbst. Eine mögliche Verunreinigung des Quecksilbers durch Cd-Amalgam ist streng zu vermeiden. Über Reinigung des Quecksilbers vergl. Seite 130. Im allgemeinen genügt zweimaliges Schütteln mit Merkuronitratlösung; das Destillieren oder die elektrolytische Reinigung (Wied. Ann. **48**, 209) sind meist überflüssig. Man prüft das Quecksilber, indem man seine E. K. gegen elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes (Seite 322) Quecksilber bestimmt. Als Elektrolyt dient mit überschüssigem Merkurosulfat geschüttelte verdünnte Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung. Merkurosulfat[1]) ist manchmal mit Merkurisulfat verunreinigt, das beim Verreiben mit Quecksilber nicht vollständig reduziert wird. Alle diese Umstände, sowie eine etwaige unvollständige Sättigung der Cadmiumsulfatlösung bedingen, dass die elektromotorische Kraft frisch zusammengestellter Elemente manchmal um 1 Millivolt zu gross ausfällt. In dem Masse, wie alle freiwilligen Vorgänge ablaufen, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert, den sie meist schon nach 48 Stunden bis auf etwa 0.3 Millivolt erreicht. Das Schwarzwerden des Merkurosulfats im Lichte bedingt keine merkliche Änderung der elektromotorischen Kraft.

Für manche Zwecke ist der innere Widerstand der beschriebenen Elemente (500 bis 5000 Ω je nach der Schichtdicke der Paste und der Grösse der Krystalle) zu gross. Man lässt dann die Cadmiumsulfatkrystalle fort und wählt die beiden Pasten über dem Quecksilber und dem Amalgam nur 1 mm dick; ferner wird man den Querschnitt des Elementes zweckmässig vergrössern. Vergl. Bose, Zeitschr. Elektrochem. **6**, 457, Zeitchr. physik. Chem. **34**, 758. Soll das Element transportiert werden, so ist es zweckmässiger, an Stelle des Quecksilbers eine amalgamierte Platinelektrode zu verwenden. Auf die Pasten *a* (Fig. 266) kommt eine Schicht gereinigter, mit mehrfach gewechselter gesättigter Cadmiumsulfatlösung gewaschener Asbest- oder Glaswolle *b*, welche durch eine

[1]) Am besten Kahlbaumsches Präparat.

durchlochte Porzellanscheibe *c* und den Glasstab *d* festgehalten wird [1]).

Die maximale Stromstärke, die ein Cadmiumelement dauernd ohne Änderung der elektromotorischen Kraft um mehr als 0.5 Millivolt vertragen kann, beträgt bei den durchschnittlichen Dimensionen (etwa 2 cm² Elektrodenfläche) ca. 0.1 Milliampère. Durch Kurzschluss verdorbene Elemente erholen sich allmählich. Bei Elementen mit sehr grossem inneren Widerstand schadet Kurzschluss natürlich weniger.

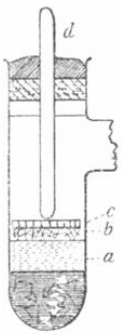

Fig. 266.

Andere Normalelemente [2]). Neben dem Cadmiumelement mit stets gesättigter Lösung ist noch unter dem Namen Weston-Element ein Element im Gebrauch, das sich vom obigen nur dadurch unterscheidet, dass das feste Cadmiumsulfat überall fehlt und die Lösung bei 4° gesättigt ist. Die E. K. derselben ist unabhängig von der Temperatur = 1.0189 Volt.

Früher ausschliesslich im Gebrauch, neuerdings durch das Cadmium- und das Weston-Element fast vollständig verdrängt, ist das Clark-Normalelement, das aus 10%igem Zinkamalgam, Zinksulfat in gesättigter Lösung, Merkurosulfat und Quecksilber besteht. Über die Herstellung siehe Jäger l. c.

Die E. K. ist $1.4328 - 0.00119\,(t - 15) - 0.000007\,(t - 15)^2$ int. Volt. Der Temperaturkoëffizient ist also erheblich grösser, als der des Cadmiumelements; zudem zeigt die elektromotorische Kraft ein starkes „Nachhinken" bei Temperaturänderungen.

Fig. 267.

Für viele Zwecke sehr bequem sind Elemente mit einer E. K. von gerade 1 Volt. Ihre Elektroden sind gleichfalls Zink und Quecksilber; das letztere ist mit Kalomel überschichtet und mit einer konzentrierten Lösung von Zinkchlorid von 1.409 spezifischem Gewicht bedeckt; der Zinkstab ist amalgamiert. Die beistehende Figur zeigt die Anordnung. Das Zinkchlorid ist gewöhnlich basisch; man versetzt die etwas zu konzentrierte wässerige Lösung tropfenweise so lange mit Salzsäure, bis sich die weisse Ausscheidung eben gelöst hat; auch ist es nützlich, die Lösung

---

1) Derartige Normalelemente können der physikalisch-technischen Reichsanstalt zur Prüfung und Beglaubigung eingesandt werden.

2) Vergl. Jäger, l. c.

einige Tage mit Zinkschnitzeln stehen zu lassen, um Spuren von Kadmium, die häufig vorhanden sind, auszufällen. Man erhält auf diese Weise auf etwa 1 % den Wert von einem Volt. Einige Tage nach erfolgter Zusammenstellung vergleicht man das Element mit einem Kadmiumnormalelement, und bestimmt die etwaige Abweichung. Durch Verdünnen der Zinkchloridlösung erhöht sich die elektromotorische Kraft, durch Konzentrieren verkleinert sie sich; danach kann man, wenn man will, vorhandene Abweichungen beseitigen. Der Temperaturkoëffizient ist klein, er beträgt nur + 0.00007 Volt. Die Elemente bleiben sehr lange konstant. Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **1**, 403 (1887).

Endlich kann für Messungen von mittlerer Genauigkeit ein halbentladener Akkumulator (E. K. = 2.0 Volt) als Vergleichselement dienen. Über Abhängigkeit der E. K. von Säurekonzentration, Temperatur und Ladungszustand siehe Dolezalek, Wied. Ann. **65**, 894 (1898); ferner derselbe, Theorie des Bleiakkumulators (Halle bei Knapp, 1901).

Messung elektromotorischer Kräfte. Direktes Verfahren. Da der Ausschlag eines Galvanometers bei gegebenem Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so kann man solche einfach aus den mit Fernrohr und Skala beobachteten Ausschlägen bestimmen, wenn man unmittelbar vor- oder nachher den durch ein Normalelement bewirkten bestimmt. Um etwaige Verschiedenheiten in den Widerständen unschädlich zu machen, ferner um die E. K. der Elemente durch die Stromentnahme möglichst wenig zu ändern, wird in den Stromkreis ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet. Man nimmt daher ein möglichst empfindliches Galvanometer und schaltet so viel Widerstand ein, bis der Ausschlag eine passende Grösse erlangt. Die hierzu erforderlichen grossen Widerstände, die um ein Megohm (10^6 Ohm) herum liegen, stellt man sich nach Seite 357 her.

Kann man den Widerstand der zu messenden Kette nicht vernachlässigen, so schaltet man sie gleichzeitig mit dem Normalelement ein, und zwar einmal hintereinander, das zweite Mal gegeneinander. Ist π die zu messende E. K., π_0 die des Normalelements, und sind a und b die beiden Ausschläge, so ist $a : b = (\pi + \pi_0) : (\pi - \pi_0)$ und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{a + b}{a - b}.$$

Ein anderes Verfahren, welches von Widerständen ganz

unabhängig ist, besteht darin, dass man einen Kondensator mit der zu messenden elektromotorischen Kraft verbindet, und ihn dann durch das Galvanometer entladet. Man liest den ersten Ausschlag des möglichst ungedämpften Galvanometers ab, da man es hier nicht mit dauerndem Strom, sondern mit einmaliger Entladung zu thun hat. Die Abtrennung des Kondensators von der Kette und seine Verbindung mit dem Galvanometer muss möglichst schnell geschehen; auch soll das Galvanometer nur einen Augenblick angeschlossen sein, damit der Einfluss des Rückstandes vermieden wird. Auch diese Methode verlangt ein empfindliches nicht zu rasch schwingendes Galvanometer. Näheres z. B. Kohlrausch, Praktische Physik, 9. Aufl., Seite 452.

Gleichfalls unabhängig von Widerständen sind die Messungen von Potentialen mit Hilfe elektrostatischer Elektrometer, z. B. des Seite 332 beschriebenen Quadrantelektrometers. Man verfährt so, dass man den Ausschlag, welchen ein Normalelement giebt, mit dem der zu untersuchenden Kette vergleicht, nachdem man sich der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag versichert hat.

Das Kapillarelektrometer eignet sich zu diesem Zweck weniger, weil die Proportionalität zwischen Ausschlag und elektromotorischer Kraft nur innerhalb sehr enger Grenzen besteht. Die sehr grosse Kapazität ist meist nicht störend, dagegen ist zu beachten, dass es zu seiner Bethätigung eines dauernden Stroms bedarf, der allerdings bei genügend enger Kapillare äusserst klein ist, meist kleiner als beim Galvanometer, jedoch keineswegs unmessbar klein, wie bei gut isolierten elektrostatischen Elektrometern. Es steht also in dieser Hinsicht zwischen dem Quadrantelektrometer und dem Galvanometer.

Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, dass die Stromentnahme eine sehr wichtige Rolle bei der Messung elektromotorischer Kräfte spielt. Geringe Mengen elektromotorisch wirksamer Verunreinigungen werden bei Stromentnahme relativ rasch verbraucht werden, dagegen ihren vollen Einfluss ausüben, wenn der dauernde Stromverbrauch verschwindend gering ist. Man kann also an demselben Element, je nach dem Stromverbrauch ganz verschiedene elektromotorische Kräfte messen. Die Verhältnisse liegen also hier ganz analog dem Verhalten flüchtiger Verunreinigungen bei der statischen und dynamischen Dampfdruckmessung (Seite 172). Auch für die Wahl der einen oder anderen Messmethode sind dieselben Gesichtspunkte massgebend. Je geringer die Menge der

Stoffe, deren elektromotorisches Verhalten geprüft werden soll, ist, je leichter sich die E. K. durch Stromentnahme ändert, um so geringer muss die Stromentnahme sein. Umgekehrt wird man für passenden Stromverbrauch sorgen, wenn der Einfluss von elektromotorisch wirksamen Verunreinigungen eliminiert werden soll. Das allgemeinste Instrument wäre mithin ein Quadrantelektrometer mit variablem Nebenschluss.

Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren. Sehr viel zweckmässiger als die oben beschriebenen Verfahren sind die, welche die Messung der elektromotorischen Kraft auf eine solche des Widerstandes zurückführen. Das Prinzip dieser Methoden ist von Poggendorff in seiner Kompensationsmethode gegeben und von Du Bois-Reymond vervollkommnet worden. Man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine messbar veränderliche Potentialdifferenz entgegen und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben. Die Kompen-

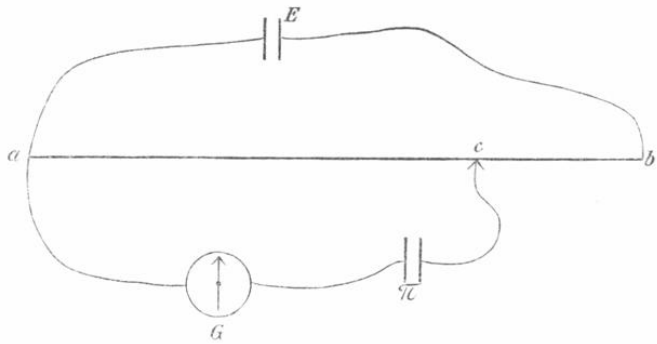

Fig. 268.

sation kann an einem eingeschalteten Galvanometer oder Elektrometer erkannt werden, die also hier nur als Galvanoskop resp. Elektroskop dienen.

Das Schema der Anordnung ist in Fig. 268 gegeben. E ist eine konstante Kette, deren elektromotorische Kraft grösser als die zu messende sein muss; sie ist durch den Widerstand $a\,b$ geschlossen. Die zu messende Kette π ist durch ein Galvanometer oder Elektrometer mit a verbunden; ein beweglicher Kontakt c wird so lange an dem Widerstande $a\,b$ bewegt, bis das Messinstrument Null zeigt. Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit dem Normalelement ergiebt den gewünschten Wert, indem sich π zu der elektromotorischen Kraft π_0 des Normalelements verhält wie die Widerstände

ac und ac_0, bei welchen beide Ketten kompensiert waren. Das Verfahren beruht darauf, dass das Potential von dem bei a angenommenen Nullwert nach b ansteigt, und zwar proportional dem Bruchteil ac des gesamten Widerstandes; man findet daher, wenn $E < \pi$ ist, stets irgendwo zwischen a und b einen Potentialwert, welcher gleich π ist, vorausgesetzt, dass die gleichnamigen Pole von π und E miteinander verbunden sind.

Der Widerstand ab muss so gewählt sein, dass das Primärelement E seine E. K. durch den dauernden Strom nicht wesentlich ändert. Bei Verwendung eines Akkumulators von etwa 10 Ampèrestunden Kapazität aufwärts (oder zweier hintereinander geschalteter grösserer Kupronelemente) genügt ein Widerstand von 10 bis 20 Ohm, den man z. B. durch einen meterlangen Messdraht aus 0.15 bis 0.1 mm dickem Platiniridiumdraht erhält.

Da man Millimeter direkt ablesen, Zehntel schätzen kann, so kann man bei Verwendung eines Akkumulators (E. K. = 2 V.) 2 Millivolt direkt ablesen, 0.2 Millivolt schätzen, vorausgesetzt, dass das Instrument G genügend empfindlich ist. Diese Genauigkeit genügt in den meisten Fällen. Ist eine grössere Genauigkeit erwünscht (z. B. bei elektrischen Temperaturmessungen), so bedient man sich des verlängerten Messdrahtes (Seite 347), dessen Widerstand man nach Seite 348 zweckmässig auf eine runde Anzahl Ohm gebracht hat.

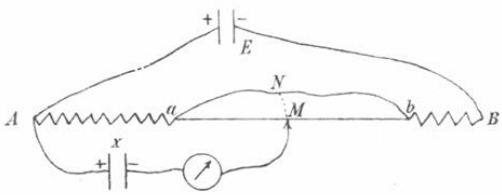

Fig. 269.

Dass auch in diesem Fall die Einstellung den richtigen Bruchteil der gesamten E. K. ergiebt, ist aus Fig. 269 ersichtlich. Wenn M die Stellung des Kontaktes auf dem Messdraht aMb ist, bei welcher im Zweige AxM kein Strom fliesst, dann kann die Verbindung AxM unterbrochen werden, ohne dass die Stromverteilung in aMb und aNb eine Änderung erleidet. Zwischen der Stelle N des Nebenschlusses für die $\frac{aN}{aM} = \frac{bN}{bM}$ und der Stelle M des Messdrahtes herrscht aber keine Potentialdifferenz, wir können uns also M und N durch einen Draht verbunden denken, ohne dass die Stromlosigkeit in AxM gestört wird.

Auch der abgekürzte Messdraht (Seite 347) lässt sich zu Potentialmessungen verwenden. Da 60 cm von 100 cm Draht

ausgespannt sind, so kann man mit einem Akkumulator direkt bis zu 1.2 Volt abzweigen und messen. Hat man eine grössere E. K. zu messen, z. B. 1.4 V., so schaltet man ein Normalkadmiumelement dagegen und misst die Differenz von ca. 0.4 Volt.

Es ist zu beachten, dass die E. K. eines Akkumulators, der längere Zeit offen gestanden hat, in der ersten Zeit nach Stromschluss etwas sinkt, um dann relativ konstant zu bleiben. Man beginnt daher die Messungen erst etwa 10 Minuten nach Schliessen des primären Stromes und lässt während einer Versuchsreihe den Primärstrom dauernd geschlossen. In jedem Fall sucht man von Zeit zu Zeit — am besten vor und nach jeder Messung — die Stellung des Kontaktes, welche dem Normalelement entspricht.

Bei Verwendung von weniger konstanten Primärelementen, z. B. von Leclanchés, muss der Widerstand entsprechend grösser gewählt werden. Konstantanband kann bis zu 600 Ohm pro Meter hergestellt werden, ist aber dann sehr zerreisslich.

Man verwendet in solchen Fällen bequemer dekadische Widerstandssätze von insgesamt 1000 Ohm Widerstand. In Fig. 270 sind zwischen den Kontakten der linken Seite je 10 Ohm, zwischen den Kontakten der rechten Seite je 100 Ohm eingeschaltet. Die Kontakte brauchen nicht absolut widerstandsfrei zu sein, da durch sie bei der definitiven Messung kein Strom fliesst, können also durch federnde Messinghülsen, die auf konische Messingstifte passen, hergestellt sein. In der Figur bestehen zwischen *a* und *b* $\frac{540}{1000}$ der Potentialdifferenz, die zwischen den Endklemmen vorhanden ist. Wie ersichtlich, kann man nur in Sprüngen von $\frac{1}{100}$ dieser Potentialdifferenz fortschreiten. Die Tausendstel müssen daher ähnlich wie bei der Wage geschätzt werden, indem man den 10er Stöpsel auf zwei benachbarte Kontakte setzt, zwischen denen sich der richtige Wert befindet, und aus den Ausschlägen des Galvanometers oder Elektrometers (nach beiden Seiten) den richtigen Wert interpoliert.

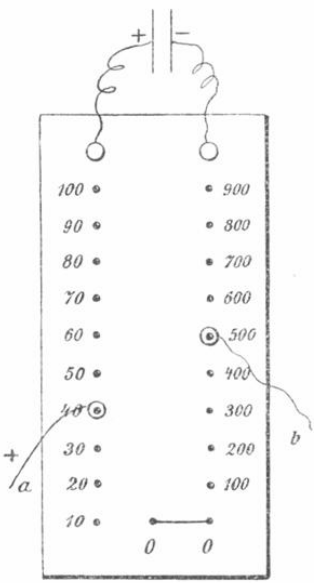

Fig. 270.

Direkt erhält man die Tausendstel in der Anordnung von Richards (Fig. 271). Links sind 9×100 Ohm (AB), rechts 11×10 Ohm (CD). Parallel zu 2×10 Ohm der rechten Seite sind 10×2 Ohm (EF) geschaltet, sodass der Gesamtwiderstand 1000 Ohm beträgt. Beim Verschieben des Stöpsels K um einen Kontakt ändert sich die abgezweigte Potentialdifferenz um $^1/_{1000}$ des Wertes, der zwischen den Endklemmen AD herrscht. In Fig. 271 sind also 0.374 der gesamten Potentialdifferenz eingeschaltet. Nach demselben Prinzip können auch Vorrichtungen hergestellt werden, die direkt die Zehntausendstel abzulesen gestatten. Die Kontaktstellen G und H, durch die ein dauernder Strom fliesst, müssen natürlich widerstandsfrei sein, die Kontaktstellen I und K brauchen es wiederum nicht zu sein.

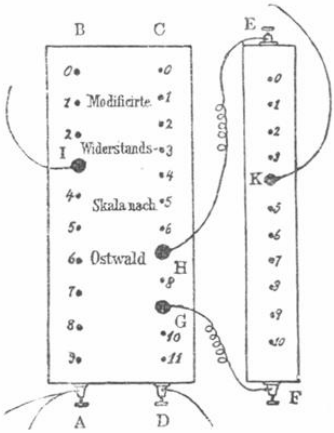

Fig. 271.

Mit etwas grösseren Mitteln erreicht man ähnliches, wenn man zwei übereinstimmende Widerstandssätze R_1 und R_2 nebeneinander schaltet, und durch sie den Strom des Arbeitselements schliesst. Hat man zunächst aus R_2 alle Stöpsel entfernt, und in R_1 alle eingesetzt, so wird das ganze Potentialgefälle in R_2 liegen, und gegen π die Potentialdifferenz Null geschaltet sein. Entfernt man nun aus R_2 Stöpsel und setzt sie auf die entsprechenden Stellen in R_1, so verhält sich die gegen π geschaltete Potentialdifferenz zu der Gesamtpotentialdifferenz wie der in R_1 eingeschaltete Widerstand zu dem Gesamtwiderstand, und man kann innerhalb der Abstufungen des Widerstandssatzes jeden Bruchteil von R_2 nach R_1 verlegen. Es ist dasselbe Prinzip, wie bei dem ausgespannten Draht mit Schleifkontakt, welches erfordert, dass der gesamte Widerstand des Stromkreises konstant ist.

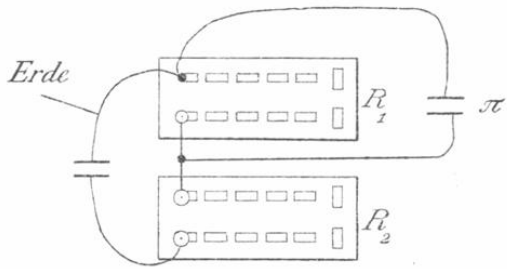

Fig. 272.

Auf ähnlichen Einrichtungen, wie sie den Fig. 271 und 272 dargestellten Apparaten zu Grunde liegen, beruhen die sogenannten „Kompensationsapparate" von Raps resp. Feussner.

Als „Nullinstrument" ist für die weitaus meisten Zwecke das Kapillarelektrometer sehr geeignet. Um während des ersten orientierenden Aufsuchens der richtigen Kontaktstelle das Kapillarelektrometer nicht zu verderben (Seite 334) und das zu messende Element nicht zu polarisieren, wird der Elektrometerschlüssel zunächst immer nur momentan niedergedrückt.

Obgleich es in der richtigen Stellung des Kontaktes einerlei ist, in welcher Richtung das Kapillarelektrometer in den Kreis eingeschaltet ist, so bieten doch, während des Aufsuchens der Nullstellung, die in Fig. 273 gezeichneten Schaltungen, bei denen der negative Pol des zu messenden Elementes mit dem kapillaren Quecksilber verbunden ist, gewisse Vorteile.

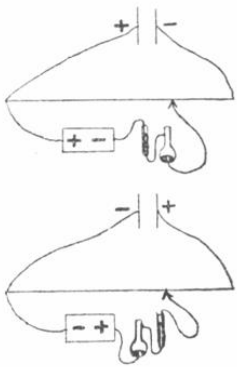

Fig. 273.

Ist die zu messende E. K. sehr klein und ist man zudem über das Vorzeichen im Unsicheren, so schaltet man sie zusammen mit dem Cadmiumnormalelement in den Stromkreis (Fig. 274) und zieht nachher die E. K. des Cadmiumelements (mit richtigem Vorzeichen) ab. Zur Kontrolle kann man derartige kleine E. K. einmal gegen das Cadmiumelement, einmal gleichgerichtet mit demselben verbinden. Die Einstellungen liegen dann symmetrisch zu beiden Seiten der Einstellung, welche das Cadmiumelement allein ergiebt.

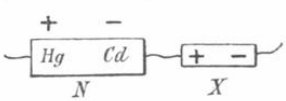

Fig. 274.

Um das Normalelement abwechselnd mit dem zu messenden Element einschalten, ferner das zu messende Element mit dem Normalelement in mannigfacher Weise kombinieren zu können, dienen zweckmässig kleine Schaltvorrichtungen aus Quecksilberkontakten. In Fig. 275 bedeutet S diese Schaltvorrichtung, bestehend aus einem Paraffin- oder Holzbrettchen mit drei Quecksilbernäpfen 1, 2 u. 3; $a \ldots f$ sind amalgamierte Nadeln oder Kupferbügel nach Seite 321; M der Messdraht mit Akkumulator A, K das Kapillarelektrometer mit dem Taster T (Seite 336, Fig. 232); N das Normalelement, X das zu messende Element.

Im allgemeinen werden die Zuleitungsdrähte im Elektrometerzweige im Interesse der Beweglichkeit sehr dünn zu nehmen sein. Ihr Widerstand kommt gegenüber dem Widerstand des Kapillarelektrometers und dem der zu messenden Zelle meist nicht in Betracht. Hat dagegen die zu messende Zelle einen sehr grossen Widerstand (mehrere tausend Ohm), so wird das Kapillarelektrometer träge und wegen etwaiger Nebenschlüsse (bedingt durch Isolationsfehler) auch unempfindlicher. Man muss in solchen Fällen für möglichst gute Isolation sorgen und verfährt so, dass man das Elektrometer längere Zeit in den Stromkreis eingeschlossen hält und dann plötzlich in sich schliesst; das Aufzucken des Quecksilbers ist hierbei besser zu beobachten als beim Einschalten in den Stromkreis.

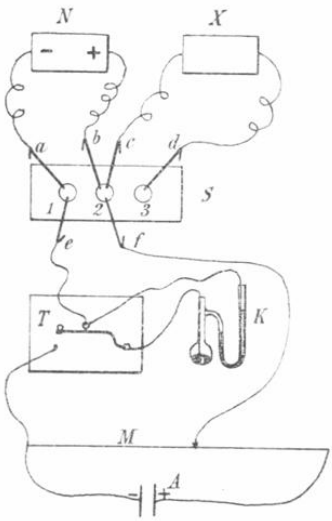

Fig. 275.

Ein empfindlicheres Nullinstrument ist im allgemeinen das Spiegelgalvanometer. Um das Galvanometer nicht zu verderben und hauptsächlich um die zu messende Zelle nicht zu polarisieren, schaltet man während des Suchens der Nullstellung einen grossen Widerstand vor, den man in dem Masse verkleinert, als man sich der richtigen Stellung nähert.

Manche Zellen und Elektroden sind je nach der Stromrichtung verschieden polarisierbar. Man erkennt dies daran, dass man eine verschiedene Einstellung des Kontaktes erhält, je nachdem man die Nulllage von links oder von rechts kommend erreicht. Näheres siehe weiter unten.

Allgemeines über Potentialunterschiede. Die Potentialunterschiede elektromotorisch wirksamer Kombinationen setzen sich additiv aus so viel voneinander unabhängigen Gliedern zusammen, als Berührungsstellen verschiedener Stoffe vorhanden sind. Von solchen Potentialunterschieden sind die zwischen verschiedenen Metallen bei konstanter Temperatur in Summa gleich Null. Zwischen Lösungen sind sie grösser, doch lassen sie sich durch verschiedene Mittel in engen Grenzen halten (s. w. u.). Die grössten Potentialunterschiede finden sich an der Grenze von Metallen und Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt von dem Vorgange ab, der sich an der Elektrode beim Durchtritt von Strom abspielen würde. Dieser Vorgang besteht je nach der Stromrichtung aus einer Oxydation oder einer Reduktion. Die Elektrode, an welcher der positive Strom in den Elektrolyten tritt (bei stromliefernden Elementen der negative Pol), die sich oxydiert, oder an der ein Oxydationsvorgang stattfindet, heisst die Anode, die andere Kathode.

Jeder durch den Strom bewirkte resp. jeder stromliefernde Vorgang an einer Elektrode kann durch eine Gleichung von der Gestalt [1])

$$\overbrace{n\,A + m\,B + \ldots\ldots}^{\mathrm{I}} + \nu \times (+F) \leftrightarrows \overbrace{p\,D + q\,E + \ldots\ldots}^{\mathrm{II}}$$

dargestellt werden. Hier bedeuten $n, m \ldots$ die Molekularkoëffizienten der Stoffe $A, B \ldots$, welche durch Aufnahme von $\nu \,.\, 96540$ Coulombs positiver (oder durch Abgabe derselben Menge negativer) Elektrizität in die Stoffe $D, E \ldots$ mit den Molekularkoëffizienten $p, q \ldots$ übergehen. Umgekehrt kann das System II durch Aufnahme derselben Menge negativer (oder durch Abgabe positiver) Elektrizität in das System I übergehen. Das System I ist die niedrigere Oxydations- und die höhere Reduktionsstufe im Vergleich zu dem System II. Der obere Pfeil entspricht mithin einem Kathoden-, der untere einem Anodenvorgang. Beispiele vergl. Haber, Zeitschr. Elektrochem. **7**, 1043 (1901).

Für den Betrag der E. K. sind die Konzentrationen derjenigen Stoffe massgebend, deren Menge durch den Stromdurchgang zu- oder abnimmt. Man erhält daher definierte elektromotorische Kräfte nur dann, wenn die Konzentrationen der massgebenden Stoffe ebenfalls definiert sind.

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration wird durch die Formel dargestellt

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0.000198 \,.\, T}{\nu} \log \frac{C_{\mathrm{A}}^{\mathrm{n}} \cdot C_{\mathrm{B}}^{\mathrm{m}} \ldots}{C_{\mathrm{D}}^{\mathrm{p}} \cdot C_{\mathrm{E}}^{\mathrm{q}} \ldots} \text{ Volt,}$$

wo $\pi_{\text{Elektrode}}$ das Potential der Elektrode, $\pi_{\text{Elektrolyt}}$ das Potential des Elektrolyten, π_0 den Wert (mit richtigem Vorzeichen) von $\pi_{\text{Elektrode}}$—

[1]) Unter F ist hier die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs verstanden (vergl. Seite 316).

$\pi_{\text{Elektrolyt}}$ für den Fall bedeutet, dass sämtliche gelösten Stoffe in der Konzentration 1 vorhanden sind; ferner bedeutet T die absolute Temperatur, C_A, C_B .... die Konzentrationen der Stoffe A, B.....

Kürzer kann die Formel folgendermassen geschrieben werden:

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0.000198 \cdot T}{\nu} \left[\Sigma \alpha \log C_{\text{h.o.}} - \Sigma \beta \log C_{\text{n.o.}}\right] \text{Volt},$$

worin α die Molekularkoëffizienten der Stoffe der höheren Oxydationsstufe, deren Konzentration durch $C_{\text{h.o.}}$ ausgedrückt sind, β und $C_{\text{n.o.}}$ dieselben Grössen der niedrigeren Oxydationsstufe bedeuten. Näheres siehe Haber l. c.

Man merke sich die qualitative Regel: Eine Elektrode wird reduzierender (unedler, zinkischer), wenn die höhere Oxydationsstufe verdünnt, die niedrigere konzentriert wird; sie wird oxydierender (edler), wenn die höhere Oxydationsstufe konzentriert, die niedrigere verdünnt wird.

Wegen der logarithmischen Abhängigkeit hat die Konzentration bei angenäherten Messungen nur einen sehr geringen Einfluss auf die E. K. So z. B. braucht eine Zinkionlösung nur auf 8 % genau zu sein, wenn die E. K. an einer Zinkelektrode, die in diese Lösung taucht, auf 1 Millivolt definiert sein soll.

Für den Betrag der E. K. kommen die Konzentrationen nur derjenigen Stoffe in Betracht, welche umkehrbar durch den Strom entstehen oder verschwinden. Häufig setzen sich die primär entstandenen Stoffe freiwillig nicht umkehrbar zu anderen um; die Konzentration dieser letzteren hat dann keinen wesentlichen Einfluss auf die E. K. Beispiele sind Sulfate, die bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfiten, ferner Chromsalze, die durch Reduktion von Chromaten entstehen, aber keinen merklichen Einfluss auf die E. K. ausüben. Viele Elektroden zeigen dementsprechend, je nach der Stromrichtung eine verschiedene E. K. Sehr wesentlich ist hierbei die Stromdichte: je geringer diese ist, um so ähnlicher werden beide entgegengesetzten Vorgänge, um so „umkehrbarer" wird die Elektrode. Zu einer guten Definition der E. K. ist stets erforderlich, dass der Elektrodenvorgang bei den zur Messung verwendeten Stromdichten umkehrbar ist. In Bezug auf den Grad der Umkehrbarkeit zeigen verschiedene Elektroden die grössten Unterschiede.

Eine fernere, für die Messung wichtige Eigenschaft der Elektroden ist ihre Polarisierbarkeit, d. h. die Veränderlichkeit der E. K.

durch den Strom, infolge der Konzentrationsänderung der massgebenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Die Polarisierbarkeit ist umso kleiner, je grösser die Konzentration der massgebenden Stoffe ist, je geringer die Stromdichte, je besser die Vermischung und je grösser die sog. elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Ob die Elektrode bei den verwendeten Messströmen als umkehrbar und unpolarisierbar angesehen werden kann, erkennt man u. a. daran, dass bei der Messung der E. K. nach der Kompensationsmethode die Nullstellung des Kontaktes unabhängig davon ist, ob man sie von links oder von rechts kommend erreicht.

Die Polarisierbarkeit und Umkehrbarkeit spielt auch bei Null-Methoden, wo die Zelle im „stromlosen" Zustand gemessen wird, eine Rolle, denn hier kommt, abgesehen von den unvermeidlichen Nebenschlüssen, noch der Umstand in Betracht, dass die Nullstellung dem Wesen nach nie vollständig sein kann und dass ihrer Auffindung probeweise Einstellungen vorausgehen, bei denen durch die zu messende Zelle Strom geht.

Wenn an der Elektrode mehrere Oxydationsmittel resp. Reduktionsmittel vorhanden sind, die mit einander nicht im Gleichgewicht sind, wenn die an der Elektrode vorhandenen Stoffe untereinander resp. mit dem Elektrodenmaterial reagieren können[1]), so ist die E. K. durch den numerisch vorwiegenden Elektrodenvorgang bedingt. Welcher von den möglichen Vorgängen vorwiegt, hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, also von den Konzentrationen, den Vermischungsbedingungen, der Temperatur, den Entladungsgeschwindigkeiten, dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte ab. So z. B. zeigt eine amalgamierte Zinkelektrode in Chromsäure das elektromotorische Verhalten des Zinks, während eine Chromelektrode in Chromsäure sich wie ein edles Metall verhält, trotzdem in beiden Fällen sicher kein Gleichgewicht vorhanden ist; Kupfer in Kupferchloridlösung verhält sich so, als ob man es in eine Kupferchlorürlösung tauchen würde; ein Gemenge von Jod und phosphoriger Säure (die aufeinander reagieren) verhält sich elektromotorisch wie Jod.

In derartigen Fällen erhält man eine mit der Zeit veränderliche

---

[1]) Besteht dagegen an der Elektrode chemisches Gleichgewicht, so stehen die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel auch im elektromotorischen Gleichgewicht. Vergl. Luther, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 397 (1901), Fredenhagen, Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 396 (1902).

E. K. und man muss von Fall zu Fall überlegen, welcher Wert dem Vorgange entspricht, den man messen will. Vergl. auch Seite 366.

Die vorstehenden Überlegungen müssen bei jeder Messung einer E. K. in Betracht gezogen werden, wenn aus der Messung irgend welche weitere Schlüsse gezogen werden sollen.

Metallelektroden[1]. Am besten definiert sind elektromotorische Kräfte, welche der Reaktion Metall $+ \nu F \rightleftarrows$ Metallion entsprechen. Das Elektrodenmaterial beteiligt sich in diesem Fall an der Reaktion, und es muss daher für eine gut definierte Oberfläche gesorgt werden. Im allgemeinen geben elektrolytisch niedergeschlagene Metalle übereinstimmende Resultate, doch ist ihr elektromotorisches Verhalten häufig einigermassen abhängig von der Art der Herstellung des Niederschlages, insbesondere kann zu hohe Stromdichte beim Niederschlagen zu Abweichungen Veranlassung geben; ferner macht es häufig einen Unterschied, ob die Metalle auf Platin oder auf dasselbe Metall niedergeschlagen werden.

Durch Vergrösserung der Oberfläche wird die Polarisierbarkeit verringert, die Konstanz vergrössert. Nach Richards und Lewis, Zeitschr. physik. Chem. **28**, 8 (1899) ist es daher vorteilhaft, die Metallelektrode (oder eine Platinelektrode) mit dem Pulver desselben Metalls zu umgeben.

Metalle, die unedler als Quecksilber sind, wendet man vorteilhaft in Gestalt von Amalgamen an. Gesättigte Lösungen der Metalle in Quecksilber geben die gleiche E. K. wie das reine Metall; in diesem Fall erhält man definierte E. M. K. schon durch einfaches Amalgamieren des Metalls. Auch verdünnte Amalgame nähern sich in ihrem Verhalten den reinen Metallen, doch ist das elektromotorische Verhalten von der Konzentration der Amalgame abhängig[2]. Amalgame kann man entweder direkt durch Auflösen des Metalls in Quecksilber herstellen, oder auch, und das ist in vielen Fällen bequemer, durch Elektrolyse, indem man durch eine Lösung, die das fragliche Metall als Salz enthält, einen Strom mittelst einer Kathode von Quecksilber und einer Anode von Platindraht leitet. Aus Messungen der Stärke und Dauer dieses Stromes kann man die Menge des ausgeschiedenen Metalles nach dem Faradayschen Gesetz berechnen.

---

[1] Neumann, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 207 (1894).

[2] Vergl. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **7**, 477 (1891), Lindeck, Wied. Ann. **35**, 315 (1888), Jäger, daselbst **65**, 106 (1898); Richards und Lewis, l. c.

Als Elektrolyt dient bei Metallelektroden eine Lösung, welche das Metallion in bestimmter Konzentration enthält, da nach Seite 373 die E. K. nur in diesem Fall definiert ist. Je zwei derartige „Halbelemente“ werden durch einen geeigneten Elektrolyten, meist konzentrierte Chlorkaliumlösung (s. w. u.), zu einem Element verbunden, dessen E. K. gemessen werden kann. Fig. 276 zeigt den Aufbau eines Elements aus zwei „Halbelementen“. Die in der Figur abgebildete Gestalt der Gefässe hat sich im hiesigen Laboratorium gut bewährt, da ein Hebern, wie es bei offenen Gefässen eintritt, vermieden wird und andererseits die Gefässe nach dem Zurücksaugen der Flüssigkeit aus dem gebogenen Rohr, ohne Gefahr geöffnet werden können[1]).

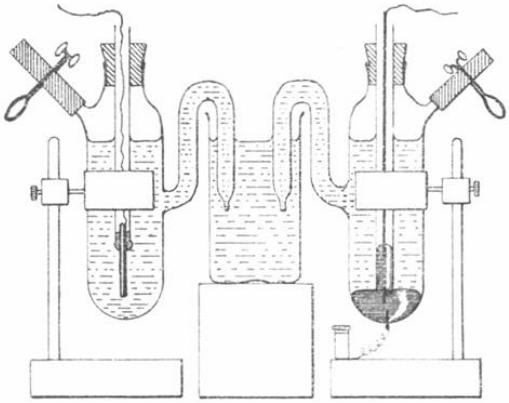

Fig. 276.

Das Füllen des gebogenen Rohres geschieht durch Blasen in das mit Quetschhahn versehene Ansatzrohr. Das linke Halbelement in der Figur ist mit einer Metallelektrode versehen, die aus einem Draht besteht, welcher in ein Glasrohr eingekittet ist, weil die Berührungsstelle von Metall, Flüssigkeit und Atmosphäre zu Störungen Veranlassung giebt. Das rechte Halbelement enthält Quecksilber oder ein Amalgam; die Zuleitung besteht entweder in einem in den Gefässboden eingeschmolzenen Platindraht, oder aus einem Platindraht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, welches mit Quecksilber gefüllt wird.

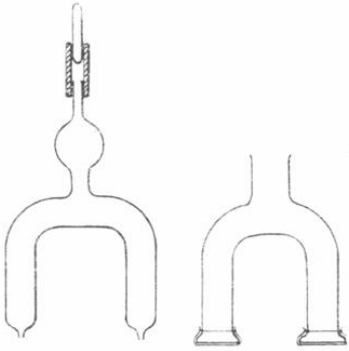

Fig. 277.

Werden offene Elektrodengefässe benutzt, so sind zur

---

[1]) Über Elemente mit feuerflüssigen Elektrolyten vergl. Gordon, Zeitschr. physik. Chem. **28**, 302 (1899), Lorenz und Czepinski, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 208 (1899).

Verbindung (entfettete) Baumwoll- und Asbestdochte in mannigfacher Weise anwendbar. (Über das Einführen von Dochten in gebogene Glasröhren siehe Zeitschr. physik. Chem. **14**, 59.) Zur elektrolytischen Verbindung können auch Heberröhren von der umstehenden Gestalt dienen (Fig. 277). Sollen Heberwirkungen vermieden werden, so füllt man die Verbindungsröhren oder zum mindesten deren Enden mit elektrolythaltiger Agar- oder Gelatinegallerte; auch kann man die Enden des Rohres mit feuchtem Pergamentpapier oder porösen Porzellanplatten schliessen und mit Kitt dichten. Das Füllen des Rohres, welches in diesem Fall nicht zu eng sein darf, geschieht durch den Stutzen.

Die beiden Elektrodengefässe können auch durch ein mit Hahn versehenes Rohr verbunden werden. Wenn der Hahn von Fett befreit ist, so kann er während der Messung geschlossen bleiben, da die kapillare Flüssigkeitsschicht meist genügenden Kontakt herstellt.

Elektroden aus oxydablen Metallen. Besondere Sorgfalt verlangen oxydable Metalle in verdünnten Salzlösungen. Amalgamiertes Zink z. B. oxydiert sich an der Luft; wird es dann in eine verdünnte Zinksalzlösung gebracht, so löst sich das Oxyd und die Konzentration des Zinkions in der Umgebung der Elektrode ist grösser als in dem Inneren der Lösung und erst in dem Masse, wie die konzentrierte Lösung wegdiffundiert, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert; gleichzeitig tritt Oxydation durch gelösten Sauerstoff ein. Um den wahrscheinlichsten Wert der E. K. zu erhalten, muss man den gut amalgamierten Zinkstab unmittelbar vor dem Eintauchen in den Elektrolyten durch kräftiges mechanisches Abreiben, von der Oxydschicht befreien, für möglichst luftfreien Elektrolyten sorgen und die Durchtrittsstelle des Zinkstabes durch die Oberfläche des Elektrolyten schützen (Fig. 276 links). Trotzdem ist in solchen Fällen die E. K. leicht um mehrere Millivolt unsicher.

Noch schwieriger sind Alkaliamalgamelektroden konstant zu erhalten. Die in Fig. 278 skizzierte Anordnung hat sich im hiesigen Laboratorium als brauchbar erwiesen. Wesentlich ist, dass an der Berührungsstelle von Amalgam und Elektrolyt beide ständig erneuert werden. Das frische Amalgam fliesst in dünnem Strahl aus dem Scheidetrichter auf die Oberfläche der Elektrode; gleichzeitig wird die entstehende alkalische Lösung, (die zu Diffusionspotentialdifferenzen s. w. u. Veranlassung geben kann) durch den fliessenden Elektrolyten ständig fortgespült. Auf peinliche Sauberkeit der Elektrodenoberfläche ist zu achten, da die Wasserstoffentwickelung nur an ganz sauberen Oberflächen geringfügig ist.

Elektroden zweiter und dritter Art. Taucht ein Metall in die gesättigte Lösung seines (schwerlöslichen) Salzes, die ausserdem ein Salz mit dem gleichen Anion, wie der Bodenkörper enthält, so hängt die E. K. dieser Elektrode nur von der Konzentration des Anions ab, da die Konzentrationen der übrigen Stoffe konstant bleiben. Vergl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 129 (1889), Goodwin, daselbst **13**, 577 (1894), Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 145 (1897). Über Elektroden dritter Art vergl. Luther, daselbst **27**, 364 (1899).

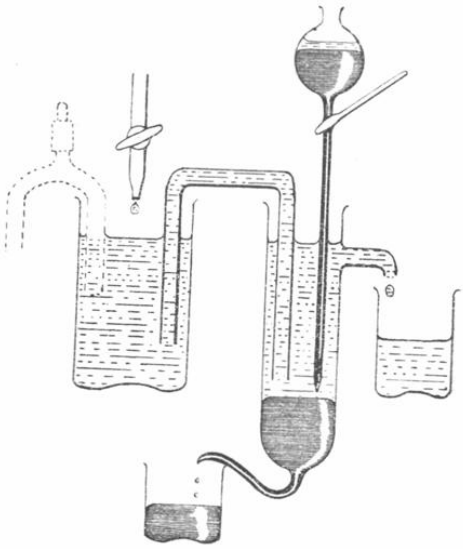

Fig. 278.

Bei der Herstellung derartiger Elektroden gelten dieselben Vorschriften, wie bei der Herstellung der Kalomelnormalelektrode (s. w. u.).

Unangreifbare Elektroden. Oxydierende und reduzierende Gase (H_2, O_2, CO, C_2H_4, Cl_2, O_3) sind häufig elektromotorisch wirksam, wenn eine indifferente (meist Platin) Elektrode zum Teil in einen mit dem betreffenden Gase gesättigten Elektrolyten, zum Teil in das Gas selbst taucht. Als Gefässe können die Fig. 279 abgebildeten dienen, von denen das rechts abgebildete insbesondere für solche Gase Anwendung findet, welche Kautschuk angreifen, (wie Chlor) oder dadurch diffundieren (wie H_2). Man sättigt die Lösung mit dem Gase, indem man das gekrümmte Rohr mit dem Gasentwickelungsapparat verbindet, die im Fläschchen vorhandene Luft verdrängt und unter häufigem Schütteln die Sättigung besorgt.

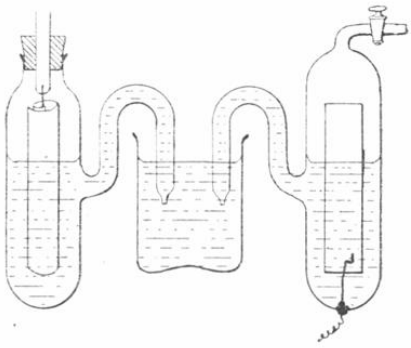

Fig. 279.

Wesentlich ist hierbei die Sättigung der Elektrodenoberfläche mit dem betreffenden Gase. Man erreicht dies schneller, wenn man das Gas an der betreffenden Elektrode elektrolytisch entwickeln kann, doch liegt dann die Gefahr der „Übersättigung" vor, die sich ebenso langsam verliert, wie sich das Gleichgewicht beim Sättigen einstellt. Vergrössern der Oberfläche durch Bedecken der Elektroden mit elektrolytisch niedergeschlagenem Palladiumschwarz oder Platinschwarz (s. w. u. im Kapitel: elektrische Leitfähigkeit) ist für die Konstanz der Elektroden günstig und beschleunigt auch meist (falls der Niederschlag dünn ist) die Erreichung des Gleichgewichts. Zweckmässig ist es, Goldelektroden oder in Kaliumgoldcyanidlösung elektrolytisch vergoldete Platinelektroden mit Platin- resp. Palladiumschwarz zu bedecken, da hierdurch das Hinein- und Herausdiffundieren der Gase in das Innere der Platinelektrode vermieden wird. Wesentlich ist auch grosse Sauberkeit der Elektrodenoberfläche, die bei Platinelektroden durch Behandeln mit einer heissen Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure erzielt wird. Um die Elektroden von Resten früherer Gasbeladungen (mit H_2, O_2, Cl_2) bis auf geringe Spuren zu befreien, lässt man sie einige Zeit in einem angesäuerten Gemenge von Ferri- und Ferrosalzlösung stehen. Manchmal ist es zweckmässig, die Elektrode im Gasraum zu belassen und sie erst kurz vor der Messung in die Flüssigkeit zu senken oder sie mit einem ständigen Gasstrom zu umspülen. Alle diese Vorsichtsmassregeln beziehen sich speziell auf die Gase: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Äthan, wenn eine Genauigkeit von einigen Millivolt erwünscht ist. Wasserstoff stellt sich weit rascher ein und giebt leicht bis auf Bruchteile von 1 Millivolt definierte Werte. Noch rascher und genauer stellt sich Chlor auch an blanken Platinelektroden ein. Bei reduzierenden Gasen können die Elektroden natürlich auch aus Kupfer oder Silber bestehen, welche mit Platin- resp. Palladiummohr bedeckt sind. Über Gaselektroden siehe Böttger, Zeitschr. physik. Chem. **24**, 253 (1897); Wilsmore, daselbst **35**, 291 (1900); Bose, daselbst **38**, 1 (1901), **34**, 701 (1900), wo ausführliche Zusammenstellung älterer Arbeiten. Höper, Zeitschr. anorg. Chemie, **20**, 419 (1899); Czepinsky, daselbst, **30**, 1 (1902).

Das elektromotorische Verhalten von anderen gelösten Oxydations- und Reduktionsmitteln wird ebenfalls mittelst „unangreifbarer" Elektroden gemessen. Die unangreifbare Elektrode kann aus einem um so weniger edlen Metall bestehen, je stärker das zu messende Reduktionsmittel ist. Über die Behandlung der Elektroden gilt im allgemeinen dasselbe, was bei der Gaselektrode gesagt wurde.

Platinieren und Palladinieren erhöht meist die Konstanz, verringert aber häufig die Einstellungsgeschwindigkeit; zudem wirkt Platin- und Palladiumschwarz auf manche Oxydations- und Reduktionsmittel katalytisch. Bezüglich der Definition und Einstellungsgeschwindigkeit treten ausserordentlich grosse Verschiedenheiten auf: Ferro-Ferrisalz-, Ferrocyan-Ferricyan-, Halogen-Halogenion-, Cupro-Cuprisalzelektroden stellen sich rasch ein und sind relativ unpolarisierbar; andere Oxydationsmittel z. B. die sauerstoffhaltigen höheren Oxydationsstufen scheinen nur sehr schwierig definierte Werte zu geben. Häufig wird in solchen Fällen das elektromotorische Verhalten durch geringe Zusätze geändert, wahrscheinlich durch Vergrösserung der Einstellungsgeschwindigkeit (Ihle, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 577 (1896), Ochs, daselbst **19**, 187). Die metallisch leitenden (auf Platin niedergeschlagenen) Oxydationsmittel: Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, geben gut definierte elektromotorische Kräfte.

Über das elektromotorische Verhalten von Oxydations- und Reduktionsmitteln siehe: Schaum, Zeitschr. Elektrochem. **5**, 316 (1900); Haber und Grinberg, Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 37 (1898); Crotogino, daselbst **24**, 225 (1900); Fredenhagen, daselbst **29**, 396 (1902); Peters, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 193 (1898); Tower, daselbst **32**, 566 (1900); Luther, daselbst **36**, 385 (1901).

Kalomel-Normalelektrode[1]. Um Potentialunterschiede zwischen einer Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyten zu messen, muss man mindestens noch eine Elektrode und meist noch einen Elektrolyten hinzufügen, um die metallische Verbindung mit dem Elektrometer herstellen zu können. Es ist daher gut für solche Zwecke stets eine und dieselbe Hilfs- oder Bezugselektrode zu benützen, um alle Unbestimmtheit aus den beobachteten Werten zu entfernen. Auch ist dies nötig, wenn man veränderliche Potentialunterschiede (z. B. bei der Polarisation s. w. u.) untersucht, da man sonst nicht feststellen kann, welche von beiden Elektroden der polarisierten Zelle die Änderung erfährt.

Für die Auswahl derartiger konstanter Bezugselektroden ist in erster Linie ihre gute Definition massgebend. Am meisten hat früher als Normalelektrode Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung gedient, doch ist diese Wahl aus mehreren Gründen nicht ganz zweckmässig. Viel brauchbarer ist die im hiesigen Laboratorium benutzte Elektrode, die aus Quecksilber in Berührung mit einer mit Kalomel gesättigten $\frac{1}{1}$ n Kaliumchloridlösung besteht.

---

[1]) Vergl. Coggeshall, Zeitschr. physik. Chem. **17**, 62 (1895).

Die verwendete $\frac{1}{1}$ *n* Chlorkaliumlösung muss, falls eine Genauigkeit von 0.1 Millivolt angestrebt wird, innerhalb 0.3 % genau sein. Über die Prüfung des Quecksilbers ist bei der Beschreibung des Kadmiumnormalelementes das erforderliche gesagt worden. An Stelle des flüssigen Quecksilbers kann eine amalgamierte Platinscheibe treten. Käufliches[1]) Kalomel, sowie selbsthergestellte Präparate (durch Fällen verdünnter Merkuronitratlösung mit Chloriden, oder durch Reduktion von Sublimat mit Schwefeldioxyd) geben innerhalb weniger als 0.1 Millivolt übereinstimmende Zahlen, wenn sie in folgender Weise behandelt werden. Man schüttelt oder verreibt das Kalomel mit Quecksilber und der $\frac{1}{1}$ *n* Chorkaliumlösung, bis das Quecksilber mit dem Kalomel einen gleichförmigen zähen, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr auseinandergeht. Man lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giesst neue Lösung auf und wiederholt das Auswaschen in dieser Weise zwei- bis dreimal. Zuletzt schüttelt man mit einer grösseren Portion der Chlorkaliumlösung und bewahrt die abdekantierte Flüssigkeit zu weiterem Gebrauch auf.

Auf den Boden des trockenen, oder mit der obigen Flüssigkeit ausgespülten Elektrodengefässes kommt eine Schicht reinen, trockenen (oder ebenfalls mit der Chlorkaliumlösung abgespülten) Quecksilbers, hierauf der Brei aus Kalomel und Quecksilber in ca. 1 cm hoher Schicht und endlich die obige mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Chlorkaliumlösung.

Die Elektrode kann sofort nach der Zusammenstellung verwendet werden. Ihre E. K. ist auf etwa ± 0.05 Millivolt definiert[2]). Das Dunkelwerden des Kalomels im Licht ändert die E. K. nicht merklich. Der Temperaturkoëffizient ist 0.6 Millivolt pro Grad. Gegen Erschütterungen ist die nach obiger Vorschrift zusammengestellte Elektrode recht unempfindlich, wenn man Gefässe von nicht mehr als 3 cm Durchmesser verwendet. Einen guten Schutz bietet auch die Seite 364 Fig. 266 dargestellte Vorrichtung. (Vergl. auch Coggeshall l. c.).

Eine geeignete Form des Elektrodengefässes ist die Seite 377 Fig. 276 rechts abgebildete. Um die Kalomelelektrode mit der zu messenden Elektrode zu verbinden, füllt man das gebogene Rohr

---

[1]) Mit Ausnahme des unter der Bezeichnung „totum" (in Stücken) erhältlichen Präparates.

[2]) Diese Definition ist für unsere Zwecke mehr als ausreichend, da durch die unvermeidlichen Flüssigkeitspotentialdifferenzen (s. w. u.) meist viel grössere Unsicherheiten in die Messung kommen.

durch Blasen in den Gummischlauch, schliesst den Quetschhahn und senkt das Rohr in ein Gefäss mit einem geeigneten Elektrolyten (in den meisten Fällen ist eine konzentrierte Kaliumchloridlösung zweckmässig s. w. u.), welcher andererseits mit der zu messenden Elektrode verbunden ist. Der Aufbau entspricht also Fig. 276 Seite 377.

Nach dem Gebrauch nimmt man die Normalelektrode heraus, lässt durch Neigen einige Tropfen aus dem Verbindungsrohr austropfen und saugt darauf die Flüssigkeit aus dem Verbindungsrohr zurück. Bei längerem Nichtgebrauch taucht man das Verbindungsrohr in Kaliumchloridlösung von derselben Konzentration. Wenn nach längerem Gebrauch die Flüssigkeitsmenge im Elektrodengefäss zu weit abgenommen hat, saugt man durch das Verbindungsrohr die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Lösung nach.

Die E. K. zwischen Quecksilber und einer normalen mit Kalomel gesättigten Kaliumchloridlösung ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiss, etwa 0.56 Volt derart, dass das Quecksilber positiv, die Lösung negativ ist. Da die E. K. der Kalomelelektrode innerhalb 0.1 Millivolt reproduzierbar ist, so soll provisorisch die E. K. gleich 0.5600 Volt bei Zimmertemperatur (18 ^{0}) angenommen werden. Es ist also $\pi_{Hg} - \pi_{1/1\,KCl} = + 0.5600 + 0.0006\ (t^0 - 18)$. Dieser Betrag ist unter Berücksichtigung des Vorzeichens von der gemessenen gesamten E. K. abzuziehen, um die E. K. der anderen Elektrode zu erhalten (s. w. u.).

Andere Normalelektroden. Nach Richards (Zeitschr. physik. Chem. **24**, 37 (1897)) soll die E. K. noch besser definiert sein, wenn man an Stelle der $^1/_1\ n$ Chlorkaliumlösung $^1/_{10}\ n$ Lösung nimmt, doch trifft dies für sachgemäss (s. o.) hergestellte Elektroden nicht zu. Quecksilber ist um 0.613 Volt + 0.0008 (t^0 — 18) positiver, als die Lösung.

Sehr gut definierte Elektroden giebt auch Silber in Halogensalzlösung, die mit Halogensilber gesättigt sind. Man bedeckt die galvanisch aus Silbercyankaliumlösung versilberte Silberelektrode durch abwechselndes anodisches und kathodisches Behandeln in einer Halogenwasserstofflösung (zuletzt muss anodisch behandelt werden) mit einer Schicht Halogensilber (Vergl. Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 577 (1894); Jahn, daselbst **33**, 554 (1900); Küster und Thiel, Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 12 (1900). Die E. K. *Ag*, *AgCl*, $^1/_1\ n$ *KCl* beträgt 0.513 Volt + 0.0002 (t^0 — 18), *Ag*, *AgBr*, $^1/_1\ n$ *KBr* 0.364 Volt + 0.0003 (t^0 — 18) derart, dass das Silber positiv, die Lösung negativ geladen ist.

Hat man vorzugsweise mit sauren Lösungen zu arbeiten, so verwendet man in allen obigen Kombinationen die Halogenwasserstoffsäuren, an Stelle der Alkalihaloide. Die elektromotorischen Kräfte sind gleich denen in Alkalihaloiden, wenn die Konzentration des Halogenions ebenfalls gleich ist. Auch Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 leistet in solchen Fällen häufig gute Dienste. Das Quecksilber ist um 0.956 Volt positiver als $^1/_1$ äquivalentnormale Schwefelsäure.

Für alkalische Lösungen kann man Quecksilber in Alkalilauge, die mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, anwenden (Smale l. c.). Das Quecksilber ist in einer $^1/_1$ n Natronlauge um 0.387 Volt positiver, als die Lösung.

Von Nernst ist als konstante Bezugselektrode ein mit Wasserstoff beladenes platiniertes Platinblech in einer $^1/_1$ n Wasserstoffionlösung empfohlen worden ($\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = +0.277$ Volt). Er schlägt vor, die E. K. dieser Elektrode $= O$ anzusetzen[1]). Vergl. hierüber Ostwald-Wilsmore, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 91 (1901).

Berechnung der E. K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode. Da diese Rechenoperation dem Anfänger häufig Schwierigkeiten bereitet, so sei sie hier an ein paar Beispielen durchgeführt. Es seien A und E zwei Elektroden, B, C, D Elektrolyte (Fig. 280).

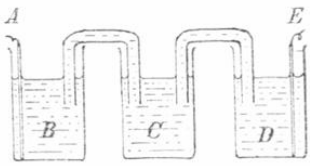

Fig. 280.

Die Potentiale, bezogen auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt, seien π_A, π_B, ... π_E.

Dann ist $(\pi_A - \pi_B) + (\pi_B - \pi_C) + (\pi_C - \pi_D) + (\pi_D - \pi_E) = \pi_A - \pi_E$ oder kurz $\pi_{A-B} + \pi_{B-C} + \pi_{C-D} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}$.

In den meisten Fällen können π_{B-C} und π_{C-D} vernachlässigt werden; dann ist

$$\pi_{A-B} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}.$$

Man beachte, dass die Reihenfolge der Buchstaben stets der Reihenfolge der aneinander grenzenden Stoffe entspricht; ferner beachte man bei numerischen Rechnungen die Vorzeichen.

---

[1]) Da bei allen Versuchen stets die abgebraische Summe von zwei Einzelelektroden gemessen wird, so kann man eine von ihnen willkürlich annehmen. Für die Rechnung am bequemsten wäre es, eine fingierte Nullelektrode von solcher E. K. anzunehmen, dass sämtliche übrigen elektromotorischen Kräfte nur positiv, oder nur negativ werden.

Es sei z. B. A eine Zinkelektrode, B Zinksulfatlösung, D Normalchlorkaliumlösung, E eine Quecksilberelektrode. Durch einen Versuch sei die gesamte E. K. gleich 1.085 Volt gefunden worden, und zwar wurde gefunden, dass die Zinkelektrode negativ gegenüber der Quecksilberelektrode ist.

$$\pi_{A-E} = \pi_{Zn} - \pi_{Hg} \text{ ist also } -1.085 \text{ Volt.}$$

$\pi_{D-E} = \pi_{\frac{1}{1}n\,KCl} - \pi_{Hg} = -0.560$ Volt, da nach S. 383 Quecksilber sich um 0.560 Volt positiv gegenüber Chlorkaliumlösung ladet.

$$\pi_{Zn-Hg} = \pi_{Zn-ZnSO_4} + \pi_{KCl-Hg}$$
$$-1.085 \text{ V} = x + (-0.560 \text{ V.})$$

Hieraus $\pi_{Zn-ZnSO_4} = -1.085 - (-0.560) = -0.525$ Volt Zink ist also um 0.525 Volt negativer als die Lösung, oder die Lösung ist um 0.525 Volt positiver als das Zink, da $\pi_{A-B} = -\pi_{B-A}$.

Nach demselben Schema können auch kompliziertere Schaltungen berechnet werden. Es sei z. B. das Kadmiumnormalelement AB mit einem Element, bestehend aus der Normalelektrode CD und einer Kupferelektrode F in Kupfersulfat E kombiniert. (Fig. 281.)

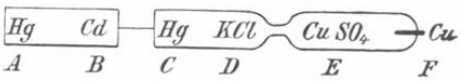

Fig. 281.

Experimentell wurde $\pi_{A-F} = +0.994$ Volt gefunden.

$\pi_{A-B} = +1.019$ Volt; $\pi_{B-C} = 0$; $\pi_{C-D} = +0.560$ Volt; π_{D-E} kann vernachlässigt werden.

$$\pi_{A-F} = \pi_{A-B} + \pi_{C-D} + \pi_{E-F}$$
$$+0.994 = +1.019 + 0.560 + x$$

Daraus $\pi_{E-F} = \pi_{CuSO_4} - \pi_{Cu} = 0.994 - 1.019 - 0.560$ Volt $= -0.585$ Volt, d. h. Kupfer ist um 0.585 Volt positiver als die Lösung. Kehrt man die ganze Reihenfolge um, so erhält man natürlich dasselbe Resultat

$$\pi_{F-A} = \pi_{F-E} + \pi_{D-C} + \pi_{B-A}$$
$$-0.994 = x \quad -0.560 \quad -1.019.$$

Folglich $\pi_{F-E} = -0.994 - (-0.560) - (-1.019) = +0.585$ Volt.

Die gleichen Regeln gelten natürlich um aus bekannten Einzelpotentialdifferenzen die Summe zu berechnen[1]).

Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen. Für den Fall, dass es sich um zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben binären, weitgehend dissoziierten Elektrolyten handelt, kann die E. K. berechnet werden:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{u - v}{u + v} \cdot 0.0002\ T \log_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt},$$

wo C_1 und C_2 die Ionenkonzentration in beiden Lösungen, u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions, T die absolute Temperatur ist. Vergl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 129 (1889).

Für den Fall, dass sich die Lösungen von zwei verschiedenen binären vollständig dissoziierten Salzen berühren, kann die Potentialdifferenz nach der Formel von Planck, Wied. Ann. **40**, 561 (1890) berechnet werden. Die E. K. liegt stets zwischen $0.0002\ T \log^{10} \frac{\Sigma c_1 u_1}{\Sigma c_2 u_2}$ und $0.0002\ T \log^{10} \frac{\Sigma c_2 v_2}{\Sigma c_1 v_2}$. Für den Fall, dass sich gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte berühren, ist $\pi_1 - \pi_2 = 0.0002\ T \log^{10} \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$. Vergl. Negbauer, Wied. Ann. **44**, 750 (1891); Nernst, daselbst **45**, 353, 360 (1892).

Die E. K. an der Berührungsstelle neutraler Lösungen ist im allgemeinen klein (höchstens einige Centivolt), um so kleiner, je gleicher die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Kationen und der beiden Anionen sind. Wenn die Lösungen nicht vollständig dissoziiert sind, so kann man die Potentialdifferenz angenähert berechnen, wenn man nur die Konzentration der Ionen in Rechnung zieht. Saure Lösungen laden sich in Berührung mit neutralen im allgemeinen negativ, alkalische positiv.

Bei praktischen Messungen kann man die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von zwei verdünnten Elektrolyten auf sehr kleine Werte bringen, wenn man zu beiden Lösungen ein indifferentes Salz im Überschuss zusetzt, sodass dessen Konzentration in beiden Lösungen gleich ist[2]). Zu solchen Zusätzen ist in vielen Fällen Natriumnitrat geeignet.

---

[1]) Es ist zu beachten, dass in der Litteratur zum Teil eine von der obigen abweichende Wahl der Vorzeichen verbreitet ist.

[2]) Vergl. Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 150 (1897); Sackur, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 364 (1902).

Ein anderes Mittel, um Flüssigkeitspotentialdifferenzen zu verringern, besteht darin, dass man zwischen die beiden Lösungen konzentrierte (3.5 *n*) Chlorkaliumlösung einschaltet. Vergl. Tower, Zeitschr. physik. Chem. **20**, 200 (1896).

Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten. Am reinsten erhält man diese Arbeit, wenn man Elemente benützt, die aus einer Metallelektrode (die bezüglich des Metallions reversibel ist) und eine Elektrode, die bezüglich des Anions reversibel ist (z. B. Elektrode zweiter Art, Halogenelektrode, Sauerstoffelektrode) kombiniert sind. Schaltet man zwei derartige Elemente mit verschieden konzentrierten Elektrolyten gegeneinander, so ist das ganze ein Konzentrationselement ohne Diffussion. Seine E. K. multipliziert mit 96540 Coulombs ergiebt die Arbeit, die bei der Verdünnung von 1 Äquivalent des Elektrolyten von der einen Konzentration bis zur anderen zu gewinnen ist. Befindet sich allgemein der Elektrolyt in beiden Elementen in zwei verschiedenen (im weitesten Sinn des Wortes) Lösungsmitteln, so misst die E. K. multipliziert mit 96540 Coul. immer die Arbeit der Überführung von 1 Äquivalent des Elektrolyten aus der einen Lösung in die andere. Vergl. z. B. Luther, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 543 (1896); Dolezalek, daselbst **38**, 487 (1901).

Weniger rein und voraussetzungsfrei erhält man die Verdünnungs- resp. Überführungsarbeit durch „Konzentrationselemente mit Diffusion".

Metall	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	Metall
Elektrode reversibel in Bezug auf Anion		Elektrode reversibel in Bezug auf Anion
oder:	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	

Die E. K. an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Salzlösungen muss bekannt sein. Näheres z. B. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 487 (1901). Aus dem Unterschied der E. K. einer Konzentrationskette mit Diffusion und einer ohne Diffusion kann die „Überführungszahl" des Elektrolyten berechnet werden. Vergl. z. B. Gans, Drudes Ann. **6**, 315 (1901).

Einen Spezialfall des obigen bildet die Bestimmung der Wertigkeit eines Ions resp. des Molekulargewichtes eines undissoziierten Salzes aus der Abhängigkeit der E. K. von der Verdünnung. Vergl. z. B. Ogg, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 285 (1898).

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion. Oxydations- und Reduktionsvorgänge lassen sich meist direkt zu elektromotorisch

wirksamen Kombinationen vereinigen. Das allgemeine Prinzip zur Verwendung besteht darin, dass man die unmittelbar aufeinander reagierenden Stoffe trennt, sodass alle Vorgänge nur dadurch zu stande kommen können, dass gleichzeitig Elektrizität durch die Elektroden in den Elektrolyten tritt.

Andere Vorgänge lassen sich häufig an Oxydations- und Reduktionsvorgänge koppeln. Einige Beispiele werden das Gesagte illustrieren:

Element					Vorgang
Pt	$\overset{-}{MnO_4}$ + $\overset{+}{H}$	Indiff. Elektrolyt	$\overset{+++}{Fe}$ $\overset{++}{Fe}$	Pt Oxydation	$5\overset{++}{Fe} + \overset{-}{MnO_4} + 8\overset{+}{H} \rightarrow 5\overset{+++}{Fe} + \overset{++}{Mn} + 4H_2O$
Ag	$AgCl$ fest $\overset{-}{Cl}$	Indiff. Elektrolyt	$\overset{+}{Ag}$	Ag Fällung	$\overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl} \rightarrow AgCl$ fest
Pt H_2	$\overset{-}{OH}$ + $\overset{+}{Na}$	Indiff. Elektrolyt	$\overset{+}{H}$ $\overset{-}{Cl}$	Pt H_2 Neutralisation	$\overset{-}{OH} + \overset{+}{H} \rightarrow H_2O$
Pt H_2	Lösung gesättigt Bodenkörper	Pt O_2 Pt O_2	reines Wasser	Pt H_2 Destillation von Wasser	fester Stoff + Wasser → gesättigte Lösung
Sn_{weiss}	Zinnsalz			Sn_{grau} Allotrope Umwandlung	$Sn_{weiss} \rightarrow Sn_{grau}$

Theoretisch richtiger (aber experimentell nur selten ausführbar) ist es, Berührungsstellen verschiedener Elektrolyte zu vermeiden.

Die E. K. derartiger umkehrbarer Elemente steht in naher Beziehung zu der „freien Energie" des Vorganges sowie zur Konstante des Gleichgewichts, das sich bei der unmittelbaren Berührung der reagierenden Stoffe schliesslich einstellen würde. Vergl. Van't Hoff, Chemisches Gleichgewicht, S. 98 (Ostwalds Klassiker, Nr. 110, herausgegeben von Bredig).

Der Temperaturkoëffizient der E. K. und die E. K. stehen in naher Beziehung zu der Reaktionswärme des Vorganges. Man kann auf diese Weise eine der drei Grössen durch experimentelle Bestimmung der beiden anderen ermitteln. Van't Hoff-Bredig

l. c. 103; Richards und Lewis, Zeitschr. physik. Chem. **28**, 1 (1899).

Erleidet eine feste Phase, die am elektromotorischen Vorgang beteiligt ist, bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung, so wird der Temperaturkoëffizient der E. K. bei dieser Temperatur unstetig. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 53 (1894).

Bestimmung des stromliefernden Vorganges. Man ist häufig im unklaren, welcher Vorgang an der Elektrode stromliefernd wirkt. Man versucht dann durch systematische Veränderung der Konzentration der verschiedenen Stoffe in der Umgebung der Elektrode herauszufinden, welche auf die E. K. einen Einfluss ausüben. Die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration dieser Stoffe ergiebt dann, die Gültigkeit der Formel Seite 373, vorausgesetzt, die Gleichung der an der Elektrode stattfindenden Reaktion. Die Bemerkungen Seite 374 und 375 sind in solchen Fällen besonders sorgfältig zu beachten. Trotzdem führt das Verfahren häufig nicht zum Ziel.

Bestimmung von Konzentrationen. Ist der Elektrodenvorgang bekannt, oder ist die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration der umgebenden Stoffe empirisch ermittelt, so kann man umgekehrt die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in einer gegebenen Lösung auf elektromotorischem Wege bestimmen. Besonders geeignet sind hierzu gut umkehrbare Elektroden: Metallelektroden, Elektroden zweiter Art, Halogenelektroden, Wasserstoffelektroden, Mangansuperoxyd- und Bleisuperoxydelektroden. Kennt man z. B. die E. K. von Silber gegen eine Silberionlösung von bekannter Konzentration, so kann man aus der E. K., die Silber z. B. gegen eine Kaliumsilbercyanidlösung zeigt, nach der Formel Seite 373 die Konzentration des Silberions in dieser Lösung berechnen. Ebenso kann man mit einer Quecksilber-Merkurosulfatelektrode die Konzentration von Sulfat-ion bestimmen. Kennt man die E. K., welche einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Ferri-ion zu Ferro-ion entspricht, so kann man durch Messung der E. K. dieses Konzentrationsverhältnis in einem Gemenge von Ferro- und Ferricyankalium oder von Ferro- und Ferrioxalat bestimmen.

Der Vorzug dieser Methoden besteht darin, dass andere in der Lösung vorhandene Stoffe meist nur einen relativ geringen Einfluss ausüben. Bei allen derartigen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass keine spontanen Reaktionen eintreten; in solchen Fällen führt häufig ein Umweg zum Ziel, vergl. Luther, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 401 (1901).

Löslichkeitsbestimmung. Einen Spezialfall der Ionenkonzentrationsbestimmung bildet die elektrometrische Löslichkeitsbestimmung. In einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes ist das Produkt der Ionenkonzentrationen (das sog. Löslichkeitsprodukt) eine Konstante. Ist die Konzentration des (im Überschuss vorhandenen) Anions bekannt, die Konzentration des Metallions mit Hülfe einer Metallelektrode auf elektromotorischem Wege ermittelt, so erhält man das Löslichkeitsprodukt durch Multiplikation beider Konzentrationen. In Lösungen eines binären Elektrolyten, wo keines der Ionen im Überschuss ist, wäre die Konzentration des Kations = der Konzentration des Anions = der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Kann man das Salz als vollständig dissoziiert ansehen, so ist die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt identisch mit der Löslichkeit. Vergl. Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 577 (1894).

Verwendung des Elektrometers als Indikator bei der Titrieranalyse. Setzt man zu einer Silbernitratlösung, in welche eine Silberelektrode taucht, tropfenweise eine Chloridlösung, so ändert sich die E. K. nur langsam, wenn Silberion (im Anfang) oder Chlorion (am Ende) im Überschuss vorhanden sind. Wenn beide Ionen in angenähert gleicher Konzentration vorhanden sind, so bewirkt ein sehr geringer Überschuss eines der beiden Ionen eine bedeutende Änderung der E. K. Man kann also den „Endpunkt" der Ausfällung des Silbers an dem Eintreten einer raschen Änderung der E. K. erkennen. Fig. 282 zeigt graphisch dies Verhalten; die E. K. ist Ordinate, die zugefügte Menge Chloridlösung Abscisse. Vergl. hierüber Behrend, Zeitschr. physik. Chem. **11**, 436 (1893).

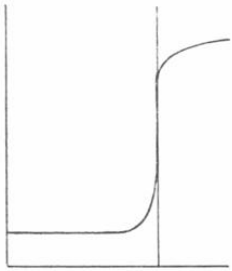

Fig. 282.

In ähnlicher Weise kann die Änderung der E. K. von Wasserstoffelektroden bei der acidimetrischen und alkalimetrischen Titration dienen. Böttger, daselbst **24**, 252 (1897). Dasselbe Prinzip kann bei Oxydationstitrationen bisweilen von Vorteil sein. Crotogino, Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 225 (1900).

Polarisation und Zersetzungsspannung. Eine Zelle aus zwei Elektroden und einem (oder mehreren hintereinander geschalteten) Elektrolyten hat im allgemeinen eine E. K. Lässt man durch die Zelle einen Strom gehen, so wird durch Konzentrationsänderung der an den Elektroden befindlichen Stoffe, die

ursprüngliche E. K. geändert. Diese Änderung nennt man Polarisation. Da die E. K. und die Polarisation einer Elektrode unabhängig sind von den entsprechenden Grössen der anderen Elektrode, so ist es zweckmässig, sie getrennt mittelst Hilfselektroden zu messen.

Man misst die E. K. zwischen der Hilfselektrode und der entsprechenden polarisierten Elektrode entweder während des Stromdurchganges oder unmittelbar nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes. Um derartige Umschaltungen möglichst rasch zu bewirken, dient zweckmässig ein Stimmgabelunterbrecher. Vergl. Le-Blanc, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 299 (1891). Man taucht die Mündung der Hilfselektroden, um sie der Wirkung des Spannungsabfalls möglichst zu entziehen, dicht hinter die zu messende Elektrode (Fig. 283). Vergl. Haber, Zeitschr. physik. Chem. **32**, 208 (1900). Trotzdem kann die Bildung von schlecht leitenden Schichten zu Fehlern führen.

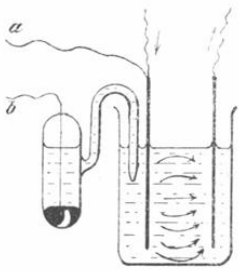

Fig. 283.

Man bestimmt am besten die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte und trägt die Ergebnisse in Koordinatenpapier ein, wobei meist die E. K. zwischen Elektrode und Elektrolyt als Abscisse, die Stromdichte als Ordinate gewählt wird. Je steiler die Kurve verläuft, um so unpolarisierbarer (Seite 374) ist die Elektrode.

Diejenige Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, bei welcher trotz steigender Stromdichte die Polarisation sich nur relativ wenig ändert, nennt man die anodische resp. kathodische Zersetzungsspannung der Lösung. Zersetzungsspannungen lassen sich insbesondere dann scharf bestimmen, wenn die bei der Elektrolyse verschwindenden Stoffe in erheblicher Konzentration an der Elektrode zugegen sind und die neu entstehenden Stoffe eine geringe Löslichkeit haben, sich also an der Elektrode als feste oder gasförmige (seltener flüssige) Phasen ausscheiden. Die Polarisationskurve besteht dann aus einem nahezu horizontalen (stromlosen) und einem nahezu vertikalen Ast (konstanter Polarisation), welche durch einen „Knickpunkt" verbunden sind. (Fig. 284a). Sind die entstehenden

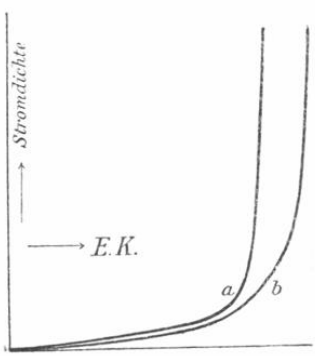

Fig. 284.

Stoffe löslich, so ist der „Knick“ mehr oder weniger abgerundet (Fig. 284b). Zudem ist seine Lage in viel höherem Masse von den Diffusions- und Vermischungsbedingungen, der Dauer des Stromdurchganges und endlich den Einheiten, in denen man Stromstärke und E. K. ausdrückt, abhängig, sodass die Bestimmung der Zersetzungsspannung in solchen Fällen mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Häufig treten mehrfache Knickpunkte auf, über deren Deutung die Meinungen geteilt sind.

Verwendet man zwei unangreifbare Elektroden aus demselben Material (meist Platin), so kann man die Zersetzungsspannung auch durch Ermittelung der Beziehung zwischen der primären E. K. und der Stromstärke finden. Die Kurven haben eine ähnliche Gestalt wie Fig. 284. Man bestimmt nach dieser Methode die Summe der anodischen und kathodischen Zersetzungsspannung. Dadurch, dass man die eine Elektrode im Vergleich zur anderen absichtlich unpolarisierbar (z. B. sehr gross) wählt, kann man die Vorgänge an den beiden Elektroden bis zu einem gewissen Grade von einander trennen; sicherer ist die Anwendung von Hilfselektroden, mittelst deren man die E. K. an den beiden Elektroden getrennt bestimmt.

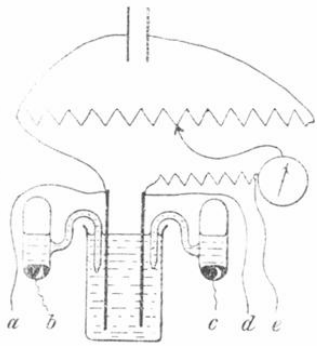

Fig. 285.

Die Schaltung, die zur Messung von Zersetzungsspannungen dient, ist schematisch in Fig. 285 abgebildet.

Eine konstante Stromquelle ist durch einen Widerstand geschlossen, von dem mittelst eines Gleitkontaktes eine kontinuierlich veränderliche Potentialdifferenz an die Elektroden angelegt werden kann. Das Galvanometer misst die Stärke des durchgehenden Stromes. Die Stromstärke kann auch durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden *d* und *e* eines konstanten Widerstandes, oder zwischen den beiden identischen Normalelektroden (*b* und *c*) bestimmt werden (s. w. u.). Man macht die Messungen von Stromstärke und Potentialunterschieden sowohl unmittelbar nach der Einstellung der Veränderung der primären E. K., wie auch nach bestimmter Zeit, z. B. nach 5 Minuten. Vergl. Le Blanc, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 269 (1891), **12**, 333 (1893); Caspari, daselbst **30**, 89 (1899); Gockel, daselbst **32**, 607 (1900); Coehn, daselbst **38**, 609 (1901); Roszkowski, daselbst **15**, 305 (1894); Jahn, daselbst **26**, 385 (1898); Glaser, Zeitschr. Elektro-

chem. **4**, 355 (1898); Bose, daselbst **5**, 153 (1898); Müller, Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 1 (1900); Sacher, daselbst **28**, 385 (1901) (feuerflüssige Elektrolyte).

Untersuchung elektrolytischer Vorgänge. Im allgemeinen handelt es sich um die Bestimmung der Ausbeute, d. h. des Verhältnisses der verschiedenen gleichzeitig entstehenden Stoffe von den Versuchsbedingungen. Zu den Versuchsbedingungen sind zu zählen: E. K. der beiden Elektroden, Stromdichte, Elektrodenmaterial und Oberflächenbeschaffenheit, Konzentration der Lösung, Alkalität resp. Acidität, Lösungsmittel, Temperatur, Konvektion und Diffusion. Das Schema der Schaltung ist prinzipiell von der Fig. 285 nicht unterschieden. Näheres z. B. bei Haber, Technische Elektrochemie (Verlag von Oldenbourg); Elbs Übungsbeispiele (Halle bei Knapp).

Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Aichung von Strom- resp. Spannungsmessern und Galvanometern. Ist W (Fig. 286) ein Widerstand von bekanntem Betrage (W Ohm), durch den ein Strom von unbekannter Stärke x fliesst, und ist die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes $= \pi$ Volt, so ist $x = \pi : W$ Ampère. Die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes kann durch Vergleich mit dem Normalelement nach der Kompensationsmethode bestimmt werden; die Drähte a und b führen zu den Quecksilbernäpfen 2 und 3, Fig. 275 Seite 372, wenn man X weglässt.

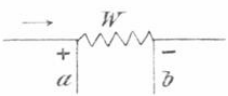

Fig. 286.

Durchfliesst derselbe Strom zwei Widerstände hintereinander, so verhalten sich die Potentialdifferenzen an den Enden der Widerstände, wie die Widerstände, sodass man den einen Widerstand bestimmen kann, wenn der andere bekannt ist. Diese Methode der Widerstandsbestimmung eignet sich auch zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände (Fuchs).

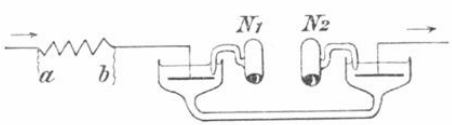

Fig. 287.

Die Potentialdifferenz an den Enden des (gleichförmigen) Elektrolyten misst man durch zwei Normalelektroden N_1 und N_2 (Fig. 287), deren Zuleitungsröhren dicht hinter den Elektroden münden:

$$W_{\text{Lösung}} = \frac{\pi_{N_1} - \pi_{N_2}}{\pi_a - \pi_b} W_{ab}$$

(In ähnlicher Weise können die Widerstandsänderungen während einer Elektrolyse verfolgt werden.) Wegen des etwaigen Auftretens von Diffusionspotentialdifferenzen (durch Konzentrationsänderungen der *OH*- und *H*-Ionen) ist es vorteilhafter die Normalelektroden in einiger Entfernung von den Elektroden abzuzweigen (Fig. 288). Um den spezifischen Widerstand des Elektrolyten zu bestimmen, wiederholt man den Versuch, indem man in dasselbe Rohr eine Lösung von bekanntem spezifischen Widerstand bringt.

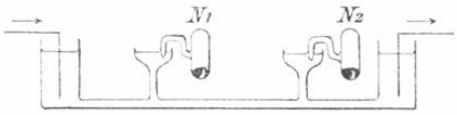

Fig. 288.

Den inneren Widerstand eines Elements z. B. eines Normalelements kann man angenähert dadurch bestimmen, dass man das Element durch einen grossen bekannten Widerstand z. B. 10000 Ohm schliesst und die Potentialdifferenz π an den Enden dieses Widerstandes misst. Ist π_0 die E. K. des offenen Elementes, so ist sein Widerstand $= 10000 \left(\frac{\pi_0}{\pi} - 1\right)$ (vergl. Seite 343)

Die Aichung eines Strommessers (Amperèmeters) oder die Kalibrierung eines mit willkürlicher Teilung versehenen Galvanometers geschieht nach der oben besprochenen Methode der Strommessung. Man schickt einen Strom durch einen Regulierwider-

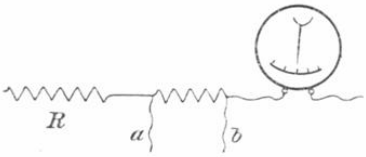

Fig. 289.

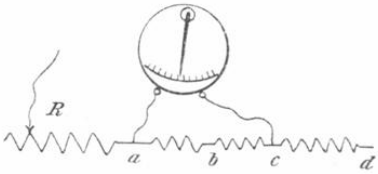

Fig. 290.

stand R (Fig. 289), einen bekannten Widerstand ab und das zu aichende Instrument und bestimmt bei einer Reihe von Stromstärken die Potentialdifferenz a—b und den Ausschlag des Instruments. Hat man einen geaichten Strommesser, so kann man umgekehrt Potentialdifferenzen messen, indem man zwischen a und b die zu messende Potentialdifferenz und ein Nullinstrument (Galvanometer, Kapillarelektrometer) einschaltet und durch R die Stromstärke so reguliert, dass das Nullinstrument keinen Ausschlag zeigt; die Potentialdifferenz zwischen $a\,b$ ist dann $W_{ab}\,i$, wobei i am Ampèremeter direkt abgelesen wird.

Die Art der Aichung eines Spannungsmessers ist aus Fig. 290 ohne weiteres verständlich. Sind *ab*, *bc*, *cd* bekannte Widerstände, so vergleicht man nach dem Kompensationsverfahren den Spannungsabfall (je nach dem Messbereich des Spannungsmessers) zwischen *a* und *b*, *c* oder *d*, mit einem Normalelement, woraus sich der Gradwert des Spannungsmessers ohne weiteres ergiebt.

Es sei an dieser Stelle betont, dass, obgleich gesetzlich Ohm und Ampère als primäre Einheiten festgelegt sind, in praxi (z. B. in der physikalisch technischen Reichsanstalt) alle Strommessungen in letzter Instanz auf Ohm und Volt zurückgeführt werden. Vergl. z. B. Jäger, Normalelemente l. c. Anhang.

Siebzehntes Kapitel.

Leitfähigkeit der Elektrolyte (Dielektrizitätskonstante).

Allgemeines. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisation an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den dafür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. Kohlrausch[1]) angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende den anderen in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, dass sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

Sie beruht darauf, dass bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von kleinem, entgegengesetzt gleichen Betrage bei genügend grossen Elektroden die Polarisation sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die Wheatstone'sche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatiert die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon. Das Schema der Versuchsanordnung ist umstehend gezeichnet.

Der Akkumulator *A* betreibt das Induktorium *I*, dessen Wechselströme sich bei *c* und *d* verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Rheostaten *R* und das Stück *a d* des Messdrahtes,

---

[1]) Ausführliche und sehr zuverlässige Angaben in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig bei Teubner, 1898), wo auch reiche Litteraturangaben.