

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Achtzehntes Kapitel: Elektrizitätsmenge und Überföhrungszahl

Stanniol, die punktierten Papier bedeuten. Das Ganze wird zwischen zwei Brettchen mittelst Schrauben zusammengepresst. Jeder Kondensator enthält ca. 200 Quadratdezimeter Stanniol.

In der obigen Schaltung kann der Widerstand eines Elementes auch während des Stromdurchganges bestimmt werden. Das Element wird hierzu durch einen bekannten Widerstand W (Fig. 307 punktiert) geschlossen. Wird von der gesamten gemessenen Leitfähigkeit ab , die Leitfähigkeit des Widerstandes W ($= 1/W$) abgezogen, so erhält man die Leitfähigkeit (den reziproken Widerstand) des Elementes (vergl. Seite 343).

Dielektrizitätskonstante. Über gleichzeitige Messung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit Nernst, Erste Hauptversammlung der deutsch. elektrochem. Gesellsch.; Zeitschr. physik. Chem. **14**, 622 (1894). Über Bestimmung der Dielektrizitätskonstante Turner, daselbst **35**, 385 (1900) (Methode von Nernst), Drude, daselbst **23**, 267 (1897), **40**, 635 (1902). Coolidge, Wied. Ann. **67**, 578, **69**, 123 (1899) (Methode von Drude). Die Methode von Drude gestattet auch die Absorption elektrischer Wellen zu konstatieren, die nur bei hydroxyhaltigen Stoffen messbare Werte erreicht.

Achtzehntes Kapitel.

Elektrizitätsmenge und Überführungszahl.

Gewichtsvoltameter. Elektrizitätsmengen werden durch den (nach dem Faradayschen Gesetz) proportionalen chemischen Umsatz an den Elektroden der „Voltameter“ gemessen. Das wichtigste Voltameter ist das Silbervoltameter¹⁾, weil die gesetzliche Definition des Coulomb auf der Elektrolyse von Silbernitrat beruht. Als Kathode dient meist eine Platinschale oder ein Platintiegel, als Anode eine Platte oder ein Stab von chemisch reinem Silber. Um das Abfallen von Anodenteilchen unschädlich zu machen, wird unter der Anode ein von Glaträgern gehaltenes Glasschälchen angebracht (Fig. 308).

¹⁾ Vergl. Kahle, Wied. Ann. **67**, 1 (1899); Heimrod, Zeitschr. physik. Chem. (1902); Richards, Collins und Heimrod, daselbst **32**, 336 (1900).

Natürlich kann der Anode und Kathode jede beliebige andere Gestalt gegeben werden. Bei schwachen Strömen wird man insbesondere die grosse Berührungslinie Platin-Silber-Luft-Lösung vermeiden und als Kathode ein bis auf den Stiel ganz eingetauchtes Platinblech nehmen, wobei die Flüssigkeit in einem Becherglase enthalten ist.

Einem g Silber entsprechen 894.46 Coulomb.

Die Bedingungen, unter denen die Beziehung zwischen Coulomb und ausgeschiedener Silbermenge festgelegt worden sind und die daher einzuhalten sind, sind folgende:

„Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20 bis 40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein; sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 ccm der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Übersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0.1 g auf das Quadratcentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

Die Stromdichte soll an der Anode ein Fünftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampère auf das Quadratcentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode zunächst mit chlorfreiem destillierten Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann 10 Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70° bis 90° auszulaugen und schliesslich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäss aufbewahrt und nicht früher als 10 Minuten nach der Abkühlung gewogen¹⁾.

Der mittlere Fehler einer Bestimmung, wenn nicht zu kleine Silbermengen gewogen werden (ca. 0.5 bis 1 g) beträgt etwa $\pm 0.03\%$. Die Reduktion auf den luttleren Raum kann vernachlässigt werden.

Das Kupfervoltmeter steht an Zuverlässigkeit dem Silbervoltmeter nach. Der Fehler einer Einzelbestimmung kann selbst beim Innehalten der erforderlichen Vorsichtsmassregeln 0.1% bis 0.3% betragen.

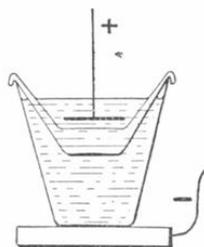


Fig. 308.

¹⁾ Ausführungsbestimmung, erlassen vom Bundesrate nach Zeitschr. f. Instrum. 21, 180 (1901).

Die wichtigsten Vorsichtsmassregeln sind: Anwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung (nach Oettel giebt eine Lösung von 150 g Kupfersulfat, 500 g Schwefelsäure, 50 g Alkohol in 1000 g Wasser gute Resultate) und richtige Stromdichte (nicht unter 2, nicht über 20 Milliampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche). Weitere Vorsichtsmassregeln sind: Durchrührung der Flüssigkeit mittelst Kohlendioxyd oder Wasserstoff, niedrige Temperatur, Trennen der Anode und Kathode durch eine Thonzelle, Durchsenden eines Stromes vor Beginn der eigentlichen Messung. Vergl. hierüber Förster, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 106 (1897); Zeitschr. Elektrochem. **3**, 493 (1897); Richards, Collins und Heimrod, Zeitschr. phys. Chem. **32**, 321 (1900); Abel, Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 414 (1901).

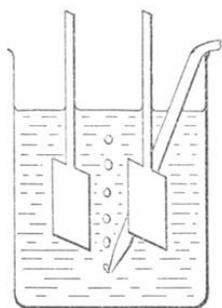


Fig. 309.

Die Gestalt, in der das Kupfervoltameter gebraucht werden kann, ist beistehend abgebildet (Fig. 309). Die Kathode wird aus dünnem Schablonenblech ausgeschnitten, wobei deren Grösse der zu messenden Stromstärke angepasst wird; der Stiel wird schmal gewählt, sodass die Berührungslinie von Luft, Flüssigkeit und Metall möglichst klein ist. Die Kathode wird vor der Messung galvanisch verkupfert, zweimal mit Wasser und darauf mit Alkohol abgespült, über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei der definitiven Messung wird ebenso verfahren.

Durch ein ausgezogenes Rohr wird Kohlendioxyd oder Wasserstoff eingeleitet, die nötigenfalls durch ein eingeschaltetes Watterohr von mitgerissener Salzsäure befreit werden.

1 g Kupfer entsprechen 3040 Coulomb; ein Coulomb ist äquivalent 0.329 mg Kupfer.

Über das Quecksilbervoltameter vergl. Bolton, Zeitschr. Elektrochem. **2**, 73, Danneel, daselbst **4**, 154.

Zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen und schwacher Ströme sind Silberhaloidvoltameter recht brauchbar. Sie beruhen auf der Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in einer chlor- resp. bromionhaltigen Lösung durch Bildung von Silberchlorid resp. -bromid¹⁾ erfährt. Als Anode dient eine Silberplatte, die vor dem Versuch in einer Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert

¹⁾ Die Haloide treten hierbei mit dunkelbrauner graphitähnlicher Farbe auf.

wird, oder eine galvanisch versilberte Platinplatte, als Kathode eine Platinplatte. Der Elektrolyt besteht aus einer nicht zu konzentrierten angesäuerten Alkalichlorid- resp. -bromidlösung, die mit dem betreffenden Silberhaloid gesättigt ist. 1 g Chlor entspricht 2723, 1 g Brom 1207 Coulomb.

Zur Messung sehr grosser Elektrizitätsmengen dient häufig mit Vorteil das Knallgasgewichtsvoltameter. Eine brauchbare Form des Voltameters ist Fig. 310 dargestellt. Die beiden Platinelektroden bestehen aus dünnem Blech, dessen Ränder umgebogen sind, um den Elektroden mehr Festigkeit zu verleihen. Vor gegenseitiger Berührung sind sie durch Glasstege geschützt; auch können sie durch Glasstege an den Wänden des Gefässes befestigt werden. Die Zuleitung des Stromes geschieht durch zwei dicke Platindrähte, eventuell mit Heerwagenschem Schutz (Seite 112). Das Trockengefäss mit Chlorcalcium zwischen Glaswolle, ist mit dem Elektrolysiergefäss am besten direkt verschmolzen, doch kann man auch einen Kahlbaumschen Quecksilberschliff verwenden. Als Elektrolyt dienen 10 bis 20%ige Natronlauge (Oettel); um das Übersäumen zu vermeiden, wendet man zweckmässig ein etwas längeres Gefäss an. Bei Verwendung stärkerer Ströme wird das Elektrolysiergefäss in einem Bade gekühlt; falls nackte Drähte als Zuföhrung dienen, so hat die Köhlung die in Fig. 310 angedeutete Gestalt.

Es entsprechen 1 g Gewichtsabnahme 10720 Coulomb.

Volumvoltameter. Das obige Voltameter, eventuell mit Nickel, an Stelle der Platinelektroden (Oettel), dient zur Messung geringer Elektrizitätsmengen, wenn das Volum des entwickelten Knallgases, resp. eines von ihm verdrängten anderen Gases nach Seite 155 gemessen wird. Es entsprechen 1 ccm trockenen Knallgases unter Normalbedingungen (vergl. Seite 150) 5,748 Coulomb.

Die Ermittlung des Knallgasvolums ist auch sehr am Platze, wenn es sich darum handelt, während eines Versuchs die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu ermitteln. Vergl. z. B. Tafel, Berl. Ber. 33, 2209 (1900).

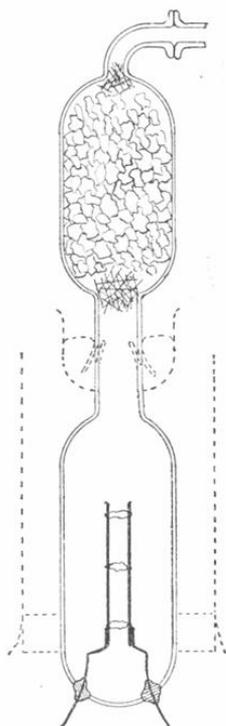


Fig. 310.

Ein anderes Volumvoltmeter, welches speziell für langandauernde schwache Ströme verwendbar ist und ebenfalls jederzeit die durchgegangene Elektrizitätsmenge abzulesen gestattet, ist von Lehfeldt (Phil. Mag. [6] 3, 158 (1902)) angegeben worden. In einem engen vertikalen Glasrohr befindet sich ein Tropfen angesäuertes Mercuronitratlösung zwischen zwei Quecksilbersäulen, welchen durch eingeschmolzene Platindrähte Strom zugeführt werden kann. Die obere Quecksilbersäule ist Anode, die untere Kathode. Beim Stromdurchgang löst sich oben Quecksilber auf und schlägt sich unten nieder, sodass sich der Flüssigkeitstropfen aufwärts verschiebt. Die Verschiebung, die mittelst einer Skala abgelesen wird, ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional. Den Proportionalitätsfaktor bestimmt man entweder empirisch oder rechnerisch (aus dem Röhrenquerschnitt, dem elektrochemischen Äquivalent und dem spezifischen Volum des Quecksilbers).



Fig. 311.

Titrationvoltmeter sind vor allem zum Messen kleiner Elektrizitätsmengen geeignet, da die unvermeidlichen Fehler beim Waschen und Trocknen der Kathoden gerade bei kleinen Mengen ausgeschiedenen Metalls prozentisch sehr ins Gewicht fallen.

Silbertitrationvoltmeter (Kistiakowsky). Ein aufrechtes mit Hahn versehenes Rohr, das zweckmässig unten zu einer Kugel erweitert ist, wird unmittelbar vor dem Versuch zu etwa $\frac{3}{4}$ mit 15–20%iger silber- resp. chloridfreier Kalium- oder Natriumnitratlösung gefüllt, mit der Silberanode (s. w. u.) versehen und vorsichtig — um Vermischen der Lösungen möglichst zu vermeiden¹⁾ — mit etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ normaler Salpetersäure aufgefüllt. Hierauf senkt man in die Salpetersäure die aus Platindraht oder -blech bestehende Kathode ein, schickt den zu messenden Strom in der durch Pfeile (Fig. 311) angedeuteten Richtung durch. Hierbei löst sich eine der Elektrizitätsmenge proportionale Silbermenge auf. Nach Beendigung des Versuchs wird die gesamte Flüssigkeit durch den Hahn

abgelassen, wobei die verdünnte Salpetersäure zum Nachspülen dient. Der Gehalt an gelöstem Silber wird durch Titration mit Rhodanlösung ermittelt.

¹⁾ Hierbei leistet eine auf der unteren Flüssigkeitsschicht schwimmende Korkscheibe, auf welche die aufzuschichtende Flüssigkeit vorsichtig gegossen wird, gute Dienste.

Die Anode besteht aus einem Silberdraht oder -blech, die an den Zuleitungsdraht gelötet und darauf in ein Glasrohr eingekittet sind. Das freie Stück muss nach oben gebogen werden, da die Auflösung an der zur Kathode nächsten Stelle vorwiegt. Vor dem Versuch muss die Silberelektrode in Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert werden, da anderenfalls Nebenreaktionen auftreten können.

Die Stromstärke kann bis zu 30 Milliampère pro Quadratcentimeter Anode betragen. Einem Äquivalent gelösten Silbers entsprechen 96540 Coulomb.

Für Dauerversuche (über 5 Stunden) ist dieses, sowie die weiter unten zu beschreibenden Titrationsvoltmeter nicht ohne besondere Prüfung zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, dass durch Diffusion, Konvektion und Stromleitung gelöstes Silber bis zur Kathode gelangt und hier ausgeschieden wird.

Jodvoltmeter (Herroun). Die Form des Apparates ist dieselbe wie Fig. 311. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten, mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung, die obere aus verdünnter Salzsäure. Die beiden Elektroden bestehen aus Platinblech oder Draht. Nach dem Versuch lässt man die gesamte Flüssigkeit ablaufen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Die Angaben scheinen, so lange sich kein Sauerstoff ausscheidet, in sehr weiten Grenzen unabhängig von der Stromdichte zu sein. Einem Äquivalent Jod (126.9 g) entsprechen 96540 Coulomb. Vergl. Danneel, Zeitschr. Elektrochem. 4, 154.

Eisenvoltmeter. Form des Apparates Fig. 311. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Eisenalaun, in der man zuvor etwaige Reste von Ferrosalz mit Permanganat austitriert hat. Die obere Schicht besteht aus verdünnter Schwefelsäure. Beide Elektroden sind aus Platin. Die untere in die Ferrisalzlösung tauchende ist die Kathode. Durch den Strom wird eine der Elektrizitätsmenge proportionale Menge Ferrosalz gebildet, die mit Permanganat titriert wird. Einem Äquivalent (56.0 g) Ferroion entsprechen 96540 Coulomb.

Hittorfsche Überföhrungszahl¹⁾. In einen geeignet

¹⁾ Vergl. Hittorf, Ostwalds Klassiker Bd. 21 und 23, Zeitschr. physik. Chem. 39, 612 (1902); Loeb und Nernst, daselbst 2, 948 (1888); Jahn, daselbst 37, 673; 38, 127 (1901); Steele und Dennison, daselbst 40, 751 (1902). Über direkte Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit: Orme-Masson, Zeitschr. physik. Chem. 29, 501 (1899); Steele, daselbst 40, 689 (1902); Abegg und Gaus, daselbst 40, 635 (1902). Vergl. auch w. o. S. 387.

geformten röhrenförmigen Apparat wird eine Lösung des Elektrolyten gebracht und durch dieselbe eine (mittels Voltmeter gemessene) Elektrizitätsmenge geschickt. Hierauf trennt man die Lösung in einzelne Schichten und ermittelt durch Analyse die Änderung der Menge (nicht der Konzentration) der fraglichen Ionen in der Anoden- und Kathodenschicht. Wenn die betreffenden Ionen durch die Elektrodenvorgänge eine Zu- oder Abnahme erleiden, so müssen diese quantitativ bekannt sein, damit man sie in Rechnung ziehen kann. Diese Bedingung ist meist schwieriger zu erfüllen, als man a priori anzunehmen geneigt ist.

Die Elektrodenschichten müssen so gross gewählt sein, dass die Trennungsfläche in ein Gebiet noch unveränderter Lösung fällt. Um sich von der Erfüllung dieser Bedingung zu überzeugen, analysiert man eine oder besser zwei an die Elektrodenschichten angrenzende „mittlere“ Schichten, deren Zusammensetzung keine Änderung erlitten haben darf. Die Elektrodenschichten können um so kleiner gewählt werden, je kürzer der Versuch dauert.

Auch in anderer Hinsicht ist die Verkürzung der Versuchsdauer vorteilhaft. Infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen kann innerhalb der Flüssigkeit durch Strömungen Vermischung eintreten, welche die Bestimmung der Überföhrungszahl natürlich fälscht. Es ist dies eine der wesentlichsten Fehlerquellen bei Überföhrungsmessungen. Durch Einstellen des Apparates in ein grosses Wasserbad¹⁾, durch Einschalten von Querwänden aus feinmaschigem Seidengewebe (Hittorf), durch Vergrösserung des Querschnittes der Elektrodenräume (Jahn), endlich durch Abkürzung der Versuchsdauer kann die Gefahr der Vermischung verringert werden. Es muss beachtet werden, dass die Abkürzung der Versuchsdauer die Verwendung stärkerer Ströme voraussetzt und diese wiederum durch Erwärmung der Flüssigkeit die Vermischung befördern können.

Da die Wanderungen der Ionen im Innern des Elektrolyten von den Elektrodenvorgängen unabhängig sind, da ferner zur Ermittlung der Überföhrungszahl die Kenntnis der Änderung der einen Elektrodenschicht genügt, so kann man sich sehr häufig die Aufgabe technisch erleichtern. Man kann z. B. an der Anode ein fremdes Metall (in vielen Fällen ist amalgamiertes Kadmium brauchbar) sich lösen lassen und so eine Sauerstoffausscheidung ver-

1) Temperaturschwankungen selbstregulierender Thermostaten können unter Umständen die Vermischung befördern. Über Mittel, die Schwankungen zu verringern, siehe Seite 85.

meiden; man kann ferner die störende Wasserstoffentwicklung an der Kathode (bei Säuren, Basen und vielen Salzen) dadurch umgehen, dass man als Kathode eine Bleisuperoxyd-, Mangan-superoxyd- oder Kupferoxydplatte (aus Akkumulator, Leclanché resp. Cupronelement) nimmt, oder die Kathode z. B. mit einer konzentrierten Kupfersalzlösung umgiebt.

Die verschiedenen Apparate unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der Trennung der einzelnen Schichten. Apparate mit Membranen, die ein bequemes Trennen gestatten, sind nicht immer anwendbar (Hittorf l. c.). Man muss dann durch vorsichtiges Abfließen lassen die einzelnen Schichten ohne Vermischen zu trennen versuchen oder durch geeignete Vorrichtungen: Hähne, Schläffe, Stöpsel etc. die Trennung vornehmen. Über geeignete Apparate vergl. insbesondere Jahn, l. c.; Rieger, Zeitschr. Elektrochem. 7, 863.

Im hiesigen Laboratorium hat sich der in Fig. 312 abgebildete Apparat, der eine Abänderung des Apparates von Loeb und Nernst, l. c. ist, als brauchbar erwiesen, falls keine Gasentwicklung oder Fällung eintritt und die an der Elektrode entstehende Lösung dichter ist als die ursprüngliche; es ist gut,

die unteren Enden der Röhren mit Erweiterungen zu versehen (s. o.). Man setzt die Elektroden ein, füllt den linken Schenkel bis zum Verbindungsrohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, in den rechten etwa bis $a-b$ mit irgend einem Elektrolyten in spezifisch schwerer Lösung, der einen bequemen Elektrodenvorgang bietet; endlich giesst man in den rechten Schenkel vorsichtig die zu untersuchende Flüssigkeit (vergl. Seite 432 Anm.), bis das Verbindungsrohr gefüllt ist. Nach Beendigung des Stromdurchganges lässt man durch den Hahn zunächst die veränderte Elektrodenflüssigkeit etwa bis $c-d$ in ein gewogenes Gläschen ab, dann getrennt die

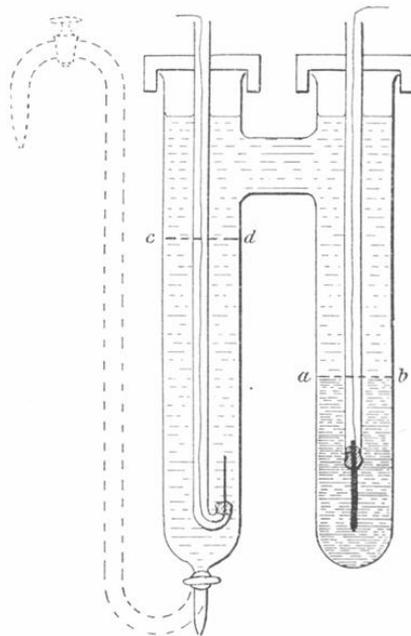


Fig. 312.

„mittlere Schicht“. Soll der Versuch im Thermostaten ausgeführt werden, so dient zum Absaugen der Flüssigkeit ein S-förmiges Rohr, welches in Fig. 312 punktiert gezeichnet ist.

Für den Fall, dass an den Elektroden Gase bzw. Niederschläge entstehen, kann der Fig. 313 abgebildete Apparat dienen. Nach Beendigung des Versuchs wird zunächst der Hahn am mittelsten Heber geöffnet, dann die beiden anderen. Der Inhalt der beiden mittleren U-Röhren bildet die „mittlere“ unveränderte Schicht.

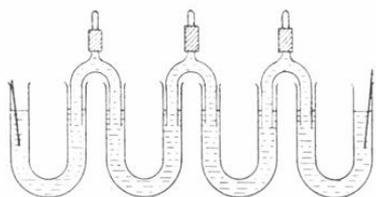


Fig. 313.

Stromes nicht ankommt, so kann man die Lichtleitung (meist 110 Volt) nach Einschalten passender Widerstände verwenden, oder, wo eine solche nicht vorhanden, eine der Seite 318 beschriebenen Batterien.

Die Berechnung der Versuche erhellet am besten aus einigen ausführlich durchgerechneten Beispielen, bei denen voraus gesetzt ist, dass durch Analyse der „mittleren“ Schicht gefunden war, dass die Trennungsfläche in einem Gebiet unveränderter Lösung liegt.

1. Überführung von Silber- und Nitration in $\frac{1}{20}$ n Silbernitrat (durch Analyse der Anodenschicht). Der verwendete Apparat ist Fig. 312; in das rechte Rohr kommt unten konzentrierte Kupfernitratlösung mit einer Kupferkathode. Die Anode besteht aus einem nach Seite 433 frisch galvanisch versilberten Silberdraht. Durchschnittliche Stromstärke 10 Milliampère. Versuchsdauer 2 Stunden. Zur Messung der Elektrizitätsmenge dient das Seite 432 beschriebene Silbertitrationsvoltameter.

Vor dem Versuch verbrauchten 12,31 g Silberlösung 26,56 ccm einer genau $\frac{1}{50}$ n Rhodankaliumlösung. 1 g Wasser enthält also 0,00739 g Silbernitrat.

Die nach dem Versuch abgelassene Anodenflüssigkeit wog 23,38 g und verbrauchte 69,47 ccm Rhodanlösung, entsprechend 0,2361g Silbernitrat. Die Lösung enthielt also 23,14 g Wasser, in welcher vor dem Versuch 0,1710 g Silbernitrat enthalten waren. Die Zunahme beträgt also 0,0651 g Silbernitrat oder 0,000383 Äquival.

Silber resp. NO_3 . Zur Titration des Voltameterinhaltes wurden 36.16 ccm Rhodanlösung (entsprechend 0.000723 Äquiv. Silber verbraucht. (Dieser Menge ist die gesamte Elektrizitätsmenge proportional.) Die gleiche Menge Silber hat sich an der Anode des Überführungsapparates aufgelöst. Da die gemessene Zunahme aber nur 0.000383 Äquiv. beträgt, so sind $(0.000723 - 0.000383) = 0.000340$ Äquiv. Silber fortgewandert. Die Überführungszahl des Silbers ist mithin $\frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$; die des Nitrations $\frac{0.000383}{0.000723} = 0.530$. Untersucht man nach Seite 9 den Einfluss eines Titrationsfehlers von ± 0.05 ccm auf das Endergebnis, so findet man den Fehler des Resultats $= \pm 0.6\%$, und zwar ergibt sich, dass im obigen Beispiel der Fehler zum grössten Teil aus der Unsicherheit der Gehaltsbestimmung der ursprünglichen Lösung stammt. Durch etwaige konstante Fehler, z. B. Bildung von Silbersuperoxyd wird der Fehler noch vergrössert.

Einfacher, aber weniger genau kann folgendermassen gerechnet werden: Die 23.38 g Anodenflüssigkeit hätten vor dem Versuch $(23.38 \times 26.56) : 12.31 = 50.45$ ccm Rhodanlösung verbraucht. Die thatsächliche Zunahme entspricht $(69.47 - 50.45) = 19.02$ ccm Rhodanlösung. Der durch den Anodenvorgang hinzugekommenen Menge entsprechen 36.16 ccm Rhodanlösung, also der fortgewanderten Silbermenge $(36.16 - 19.02) = 17.14$ ccm Rhodanlösung. Die Überführungszahl des Silbers in $\frac{1}{2} n$ Silbernitrat ist mithin $\frac{17.14}{36.16} = 0.474$; die des Nitrations $1 - 0.474 = 0.526$.

2. Überführungszahlen von Chlor- und Kaliumion in etwa $\frac{1}{2} n$ Kaliumchlorid (durch Analyse der Anodenschicht). Apparat Fig. 312. Die Anode besteht aus amalgamiertem Kadmium, die Kathode, wie oben, aus Kupfer in Kupfersulfat- oder Nitrat.

Im Voltameter hatten sich 0.4176 g $= 0.003870$ Äquiv. Silber niedergeschlagen. Die Anodenflüssigkeit wog 25.211 g und enthielt 0.5240 g $= 0.01476$ Äquiv. Chlor, wie durch Analyse ermittelt wurde. Ferner war darin die durch den Strom gelöste Kadmiummenge von 0.003870 Äquiv. $= 0.2167$ g Kadmium, mithin $(0.01476 - 0.003870) = 0.01089$ Äquiv. $= 0.4258$ g Kalium enthalten. Das Gewicht des Wassers in der Anodenflüssigkeit betrug nach obigem 24.044 g; in dieser Menge waren vor dem Versuch je 0.01281 Äquiv. Chlor und Kalium enthalten. Folglich hinzugekommen $(0.01476 - 0.01281) = 0.00195$ Äquiv. Chlor. Da die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge 0.003870 Äquiv. entspricht, so ist die Über-

führungszahl des Chlors in Chlorkalium $= \frac{195}{387} = 0.504$, die des Kaliums $= 1 - 0.504 = 0.496$.

3. Überführungszahlen von Kupfer- und Sulfation in etwa $\frac{1}{2} n$ Kupfersulfat durch Analyse der Anodenflüssigkeit. Apparat Fig. 312 mit Platinkathode und galvanisch frisch verkupferter Platinanode; das Gewicht des Kupferniederschlags ist bekannt. Die Analyse der Anodenschicht darf sich nicht auf das in der Lösung vorhandene Kupfer beschränken, da in neutralen Kupfersulfatlösungen an der Anode (wie an der Kathode) leicht Kupferoxydul (unter Bildung freier Säure) entsteht.

Nach der Elektrolyse bestand die Anodenflüssigkeit aus 50.11 g Wasser, 0.02869 Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4''$ und 0.02857 Äquiv. $\frac{1}{2} Cu''$). Auf der Elektrode war insgesamt Kupfer (metallisch und als Oxydul) 2.0565 g $= 0.06467$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu''$. Vor der Elektrolyse waren in 50.11 g Wasser je 0.02547 Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4$ und $\frac{1}{2} Cu''$. Auf der Elektrode waren 2.2063 g $= 0.06938$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu''$. Fortgewandert $(0.06938 + 0.02547) - (0.06467 + 0.02857) = 0.00161$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu''$; hinzugewandert $(0.02869 - 0.02547) = 0.00322$ Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4''$. Die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge entspricht $0.00161 + 0.00322 = 0.00483$ Äquivalent. Die Überführungszahl des Kupfers ist $\frac{161}{483} = 0.333$, die des Sulfations $\frac{322}{483} = 0.667$.

In ganz ähnlicher Weise wird die Rechnung für die Kathodenflüssigkeit angesetzt.

Der Nenner der obigen Brüche kann natürlich wieder mittelst eines Voltameters bestimmt werden. Es genügt dann die Ermittlung entweder der fortgewanderten Kupfermenge, oder der zugewanderten Sulfationmenge. Letzteres ist technisch einfacher, da man sich auf die Analyse der Flüssigkeit beschränken kann, vorausgesetzt, dass sich auf der Elektrode kein festes (basisches) Sulfat absetzt.

Bestimmung der Wanderungsrichtung. In vielen Fällen ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob ein bestimmter Stoff Kation resp. Bestandteil eines Kations, oder Anion resp. Bestandteil eines Anions ist. In solchen Fällen genügt häufig ein qualitativer Überführungsversuch.

Die Bestimmung der Wanderungsrichtung ist prinzipiell von der quantitativen Bestimmung der Überführungszahl nicht verschie-

1) Mithin 0.00012 Äquiv. H' .

den¹⁾, nur braucht man sich um die „mittlere“ Schicht nicht zu kümmern. Der Apparat (ähnlich wie Fig. 313) kann also aus nur zwei U-Röhren oder Bechergläsern bestehen, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Nach Beendigung des Versuchs wird durch Analyse die Zu- oder Abnahme der Menge des fraglichen Stoffes in beiden Gläsern ermittelt.

Die Verwendung von Membranen und Diaphragmen ist auch hier zu verwerfen. Relativ am wenigsten Störungen scheinen Gelatine- und Agar-Gallerten zu verursachen. Vergl. z. B. Noyes und Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 5 (1901), Calvert, daselbst **38**, 535 (1901).

Neunzehntes Kapitel.

Elektrische Temperaturmessung.

Widerstandsthermometer. Sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen, sowie kleine Temperaturdifferenzen, wie sie bei kalorimetrischen Bestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen etc. vorkommen, misst man am bequemsten auf elektrischem Wege entweder mit Hilfe von Widerstandsthermometern oder von Thermo-elementen.

Die Widerstandsthermometer beruhen auf der Tatsache, dass der elektrische Widerstand reiner Metalle mit steigender Temperatur um ca. 0.4% pro Grad zunimmt.

Die Gestalt der Widerstandsthermometer hängt von den speziellen Versuchsbedingungen ab und kann sehr mannigfaltig sein. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit anderen Widerständen beruhen, so wird im allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen anderen zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, dass man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoeffizient möglichst klein ist. In letzter Zeit sind solche Legierungen „Manganin“ und „Konstantan“ (vergl.

¹⁾ Über einfache Methode bei gefärbten Ionen siehe Nernst, Zeitschr. Elektrochem. **3**, 309; Dittrich, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 481 (1899).