lich niedrigeren Temperaturen zu rechnen haben wird. Nun, glücklicherweise ist, wie schon früher ausgeführt wurde, bei weitem nicht die im Lichtbogen wirklich herrschende Temperatur zur Durchführung selbst des schwierigsten Prozesses nötig. Mit dem Lichtbogen wird man sich daher immer abfinden müssen, wenn man bei hohen Temperaturen von fremdartigem Elektrodenmaterial, besonders also vom Kohlenstoff, und von der Leitfähigkeit der Beschickung und ihrer Umsetzungsprodukte unabhängig sein will. Ist aber das zu erhitzende Material leitfähig, und soll es der besseren Wärmeausnutzung wegen als Lichtbogenpol mitwirken, so ist wohl zu beachten, dass sowohl in der Schmelze, wie in der Gaszone des Lichtbogens selbst elektrolitische Vorgänge nie ausgeschlossen sind. Sehr

enge Grenzen sind mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten in der Herstellung grosser Kohleelektroden für die Dimensionen der auszuführenden Öfen gezogen.

Ist das Schmelzgut oder sind Teile desselben leitfähig oder ist den zu erschmelzenden Produkten die Berührung mit kohlenstoffhaltigen Widerständen nachteilig, so hat man entschieden die Wärmeverteilung und die Regelung der Temperatur bei der Verwendung von Erhitzungswiderständen viel besser in der Hand wie mit dem Lichtbogen als Wärmequelle. Räumliche Beschränkungen endlich stehen der Ausführung von Widerstandserhitzungsapparaten nicht mehr im Wege als jedem andern, von der natürlichen Festigkeit der Materialien abhängigen Bauwerke.

THEORIE DES RESTSTROMES, DEN MAN BEI POLARISIERTEN ELEKTRODEN BEOBACHTET.

Von *Ernst Salomon*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie in Göttingen.)

lektrolysiert man eine Lösung zwischen polarisierbaren Elektroden mit einer elektromotorischen Kraft, die unterhalb des Zersetzungspunktes liegt, so wird die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation den polarisierenden Strom nicht völlig auf Null zurückdrängen. Bedeutet E die angewandte elektromotorische Kraft, E' die Gegenkraft und W den Gesamtwiderstand des Stromkreises, so ergibt sich der Reststrom nach dem Ohm'schen Gesetz:

$$I) \quad \dots \quad J = \frac{E - E'}{W}.$$

Helmholtz*) hat für den Fall der Wasserversetzung zwischen Platinelektroden mit geringen elektromotorischen Kräften die Erklärung gegeben für „die, wie es scheint, unbegrenzt lange Fortdauer des polarisierenden Stromes“. Während man sich hier wegen der in quantitativer Hinsicht unbekannten Occlusionsfähigkeit des Platins für Wasserstoff und Sauerstoff mit einer qualitativen Deutung begnügen musste, soll im Folgenden ein Fall behandelt werden, bei dem es möglich ist, die Theorie des Reststromes exakt zu entwickeln. Die Prinzipien, nach denen die Berechnung durchzuführen ist,

sind mir von Herrn Professor Nernst angegeben worden.

Setzt man zu einer Lösung von Kaliumnitrat eine geringe Menge Silbernitrat hinzu und elektrolysiert zwischen Silberelektroden mit einer elektromotorischen Kraft, die unterhalb des Zersetzungspunktes beider Salze liegt, so wird dem Faradayschen Gesetz gemäss an der Anode Silber in Lösung gehen, während sich an der Kathode die gleiche Menge Silber niederschlägt. Dies bewirkt eine Konzentrationsabnahme der Ag -Ionen an der Kathode, eine entsprechende Zunahme an der Anode. Die hierdurch entstehende Konzentrationskette bildet die Ursache der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation. Sie ist gebildet nach dem Typus:

Für die elektromotorische Kraft dieser Kette ergibt sich, wenn x und y klein gegen a sind, nach Nernst*):

$$II) \quad \dots \quad E' = 0,058 \log^{10} \frac{c_2}{c_1},$$

wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen der Ag -Ionen an den beiden Elektroden bedeuten. Durch die Konzentrationsunterschiede in der Lösung an der

*) Helmholtz, Wiss. Abh. Bd. I. S. 823.

*) Ztschr. f. phys. Chem. 4, S. 129. 1889.

Kathode und an der Anode wird ein Diffusionsgefälle auftreten, welches die *Ag*-Ionen von der Anode zur Kathode treibt, also der Polarisation entgegen wirkt. Damit sich ein stationärer Zustand einstellt, muss die durch die Diffusion von der Anode zur Kathode wandernde Silbermenge gleich der in entgegengesetzter Richtung durch den Strom transportierten sein. Ist q der Querschnitt der Elektroden, l die Entfernung derselben voneinander, v die Überföhrungszahl des Silbers, so betrögt die Menge der *Ag*-Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt wandert, in absolutem Masse*):

$$S = 0,0475 \cdot 10^7 \cdot v \cdot \frac{c_2 - c_1}{l} \cdot q \cdot [1 + 0,0034(t - 18^0)].$$

M. Loeb und W. Nernst**) haben v bestimmt zu $51 \cdot 10^{-7}$ (für 18^0). Setzt man dies in die Formel ein, so erhält man:

$$S = 2,4225 \cdot \frac{c_2 - c_1}{l} \cdot q.$$

Die von dem Strom i in der Zeiteinheit durch den Querschnitt transportierte Silbermenge ist nach dem Faraday'schen Gesetze gleich $i \cdot 0,01118$, wo i ebenfalls in absolutem Masse gemessen ist. Es muss also für den stationären Zustand die Gleichung bestehen:

$$i \cdot 0,01118 = 2,4225 \cdot \frac{c_2 - c_1}{l} \cdot q.$$

Daraus folgt:

$$\text{III)} \quad i = 216,688 \cdot \frac{c_2 - c_1}{l} \cdot q.$$

Bezeichnen wir schliesslich die Gesamtkonzentration der *Ag*-Ionen mit c , so ist bei Anwendung gleich grosser Elektroden, so dass das Konzentrationsgefälle linear ist,

$$\text{IV)} \quad c_1 + c_2 = 2c,$$

da die Konzentrationszunahme an der Anode gleich der Abnahme an der Kathode ist.

Aus den Gleichungen I—IV lässt sich nun i in folgender Weise berechnen. Mit sehr grosser Annäherung kann in Gleichung II E' , die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, ersetzt werden durch E , die polarisierende Kraft. Dann kann man $\frac{c_2}{c_1}$ berechnen. Da durch Gleichung IV auch $c_1 + c_2$ gegeben ist, — c die Konzentration der

hinzugesetzten Silbermenge, muss natürlich bekannt sein —, so findet man die Werte von c_2 und c_1 . Dann ist aus Gleichung III i , die Grösse des Reststromes in absolutem Masse, als einzige Unbekannte zu berechnen.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen, die zur experimentellen Prüfung der Theorie angestellt wurden, und die an anderer Stelle später ausführlich publiziert werden sollen, möchte ich hier einige Zahlen mitteilen. Die angewandten Elektroden, welche aus reinstem Silber bestanden, waren kreisrund und hatten einen Querschnitt von $0,95 \text{ cm}^2$. Sie waren an Silberdröhte angelötet, die, soweit sie mit dem Elektrolyten in Beröhrung kamen, in Glas eingeschmolzen waren. Bei den ersten Versuchen wurde als Flüssigkeitszelle ein Glaszylinder von 6 cm Länge benutzt, dessen Durchmesser nur um so viel grösser war als derjenige der Elektroden, dass letztere gerade hineingepasst werden konnten. So konnte man annehmen, dass Strom- und Diffusionslinien gerade parallele Linien sind. Auf diese Weise wurden die Zahlen der Tabelle I erhalten. Der Abstand der Elektroden betrug 0,5 cm. Es zeigte sich später, dass Anwendung grösserer Zellen aus verschiedenen Gründen von Vorteil ist. Ich benutzte für alle späteren Versuche Bechergläser von ca. 50 ccm Inhalt. Die Schwierigkeit, die hier dadurch auftritt, dass die Stromlinien nunmehr keineswegs parallel verlaufen, eine direkte Messung der Dimensionen der Strombahn also auch nicht mehr möglich ist, liess sich in folgender Weise vermeiden. Ist W der spezifische Widerstand der Flüssigkeit, und W' der nach der Kohlrausch'schen Bröckenmethode gemessene Widerstand der Zelle, ferner l der Abstand, q der Querschnitt des Elek-

troden, so ist $W' = \frac{W \cdot l}{q}$. Daraus folgt:

$$\frac{q}{l} = \frac{W}{W'}.$$

Setzt man dies in Formel III ein, so ergibt sich

$$\text{IIIa)} \quad i = 216,688 \cdot (c_2 - c_1) \cdot \frac{W}{W'},$$

welche Formel für beliebige Elektroden gilt. Zur Berechnung der Tabelle II, sowie überhaupt bei allen späteren Beobachtungen, wurde diese Formel benutzt.

Die Konzentration des Kaliumnitrats betrug in den beiden unten mitgeteilten Fällen $0,25 \text{ g-Mol. per Liter}$.

*) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 2, S. 613. 1888. Vgl. auch Nernst, Lehrbuch der theor. Chem. S. 312.

**) Ztschr. f. phys. Chem. 2, S. 948. 1888.

I) $c = 0,0000001$ g-Mol pro cm^3 ; $l = 0,5$; $q = 0,95$.

E	J (beobachtet)	J (berechnet)
0,035	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$4,94 \cdot 10^{-7}$
0,068	8,0 „	7,275 „
0,088	3,96 „	7,75 „
0,091	11,3 „	7,76 „
0,138	7,4 „	8,167 „

II) $c = 0,0000008584$; $W = 43,42$; $W' = 82,47$.

E	J (beobachtet)	J (berechnet)
0,0149	$6,602 \cdot 10^{-6}$	$5,645 \cdot 10^{-6}$
0,0303	9,73 „	10,31 „
0,0873	11,81 „	18,40 „
0,1419	21,40 „	19,49 „

J ist in Ampère ausgedrückt ($= 0,1 i$). Berücksichtigt man die experimentellen Schwierigkeiten, die das Operieren mit sehr verdünnten Silberlösungen bieten, so darf man wohl die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als überraschend bezeichnen.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass der Reststrom dem Ohm'schen Gesetz nicht ge-

horcht. Wie sich aus den Formeln leicht ableiten lässt, ist er eine logarithmische Funktion der elektromotorischen Kraft. Während z. B. in Tabelle II die elektromotorische Kraft im Verhältnis 1 : 10 zunimmt, wächst der Strom nur im Verhältnis 1 : 3,4. — Man beobachtet übrigens, dass, sobald die elektromotorische Kraft eine gewisse Grenze erreicht hat, plötzlich ein rapides Ansteigen des Stromes eintritt. Offenbar hat an diesem Punkt die Zersetzung begonnen. Überhaupt dürfte sich auf Grund der Theorie des Reststromes auch eine exakte Theorie der Zersetzungsspannungen entwickeln lassen.

Schliesslich sei noch auf folgende Anwendung der Theorie hingewiesen. Man kann aus den Formeln natürlich auch c berechnen, wenn man J durch Beobachtung gefunden hat. So wurde die Konzentration einer gesättigten Chlorsilberlösung bestimmt zu $80,3 \cdot 10^{-7}$ g-Mol. im Liter, während Kohlrausch und Rose aus der Leitfähigkeit den Wert $118 \cdot 10^{-7}$ fanden.

REPERTORIUM.

ELEKTRICITÄTSERZEUGUNG.

Über eine Turbodynamo, welche die Firma C. A. Parsons in Newcastle-on-Tyne in zwei

Jede dieser Maschinen, welche mit Dampf von 10 Atmosphären Druck betrieben werden, liefert eine Stromstärke von 3416 Ampère bei 120 Volt

Fig. 217.

Exemplaren für die Electro-Chemical Works zu St. Helens zur Kochsalz-Elektrolyse gebaut hat, berichtet Engineering am 16. Oktober 1896:

E. M. K. Der Abdampf wird mit Strahl-Kondensatoren verdichtet.

Der garantierte Dampfverbrauch der Turbinen