EINIGES ÜBER DAS VERHALTEN ELEKTROLYTISCHER GLÜHKÖRPER.

Von *W. Nernst* und *W. Wild*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen.)

Im folgenden möchten wir einige Messungen mitteilen, die von uns an elektrolytischen Glühkörpern ausgeführt worden sind, welche letztere im Sinne des D. R.-P. 117031 hergestellt waren, also im wesentlichen aus den Oxyden des Zirkons, des Thoriums, des Yttriums und den damit verwandten seltenen Erden bestanden; grossenteils wurde das Material der Stifte uns freundlichst von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft zur Verfügung gestellt. Die Stifte selber wurden jedoch, wo nichts anderes bemerkt ist, hier im Laboratorium angefertigt. Die benutzten Messapparate waren teils die bekannten, vorzüglichen Original-Weston-Instrumente, teils Kopien derselben, wie sie in neuerer Zeit von einer Anzahl Firmen in den Handel gebracht werden. Sämtliche Messinstrumente wurden zur grösseren Sicherheit mittels von der physikalischen Reichsanstalt geachteter Widerstände und mittels Normal-elemente (Clark und Weston) kontrolliert. Bei den photometrischen Messungen dienten als Normalien von der Reichsanstalt geachtete Glühlampen.

Bei den photometrischen Bestimmungen, die mit Hilfe des Lummer-Brodhunschen Photometers ausgeführt wurden, entsteht eine gewisse Schwierigkeit bei der Vergleichung des stark rötlichen Lichtes der Normallampen mit dem fast rein weissen Lichte der elektrolytischen Glühkörper. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden die zu untersuchenden Glühkörper nicht mit einer gewöhnlichen Glühlampe, sondern mit einem schwach belasteten und daher so gut wie völlig konstanten, zweiten elektrolytischen Glühkörper, der also als Normallampe diente, verglichen. Die photometrischen Einstellungen sind dann von einer Schärfe, die nichts zu wünschen übrig lässt. Natürlich liess es sich nicht umgehen, diese elektrolytische Normallampe an die gewöhnlichen Normallampen anzuschliessen, welche Einstellung aber nur

relativ selten vorgenommen zu werden brauchte; zur grösseren Sicherheit und um subjektive Momente auszuschliessen, wurden diese Einstellungen in der Regel von mehreren Personen ausgeführt. Die Lichtstärken sind in Hefner-Einheiten angegeben.

Die elektrolytischen Glühkörper besaßen stets die Form dünner, gerader Stäbe; es war daher gegeben, sie senkrecht zu ihrer Axe zu photometrieren, wie man ja auch z. B. die länglich geformten Auerbrenner und auch die gewöhnlichen Glühlampen stets senkrecht zu ihrer Axe misst; um die mittleren sphärischen Lichtstärken zu erhalten, sind daher die unten angegebenen Zahlen mit einem konstanten Faktor $\left(\frac{\pi}{4}\right)$ zu multiplizieren¹⁾.

Die Anregung der Versuchsglühkörper geschah stets mit einer Flamme. Ueber die Temperatur, bei der die Stifte angehen, haben wir sehr viele Versuche gemacht; je nach der Zusammensetzung lag sie bei 500 bis 700°. Die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur ergab sich z. B. für einen derartigen Stift folgendermassen:

Temperatur:	600	700	800	900	1000	1100°
Leitfähigkeit:	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	$9,9 \times 10^{-2}$

Bei diesen Versuchen wurden die Stifte in einem elektrischen Platinofen erhitzt und die Temperatur durch ein Thermolement der Firma Heraeus bestimmt. Die Messungen haben nur orientierenden Charakter; die Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm pro Centimeter-Würfel ausgedrückt.

Charakteristik.

Das Verhalten der Glühkörper bei wechselnder Belastung ist aus den umstehenden Tabellen ersichtlich (A = Ampère, V = Volt, K = Kerzen, W = Watt).

¹⁾ Vergl. dazu z. B. Liebenthal, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19, S. 235, Formel 17 (1899).

Tabelle 1.

A.	V.	K.	W. K.
0,15	192	16,7	1,72,
0,20	197	29,5	1,33,
0,22	197	35,8	1,21,
0,25	196	46,5	1,05,
0,30	194	61,1	0,95,
0,35	188	86,0	0,76.

Tabelle 2.

0,25	173	18,6	2,32,
0,35	185	40,2	1,61,
0,40	187	55,7	1,34,
0,50	187	89,6	1,04,
0,60	184	128	0,87,
0,70	180	175	0,72,
0,80	174	227	0,61.

Tabelle 3.

0,6	192	48,6	2,36,
0,8	198	100	1,58,
1,0	199	166	1,20,
1,2	198	230	1,03,
1,4	195	313	0,87,
1,6	192	380	0,80.

Tabelle 4.

1,2	128	75	2,04,
1,6	134	136	1,57,
2,0	137	227	1,20,
2,4	138	324	1,02,
2,8	136	442	0,86,
3,2	133	ca. 600	0,70.

Die Dimensionen waren:

Stift	I	II	III	IV
Länge	17	23	33	30 mm,
Dicke	0,32	0,6	1,1	1,87 mm.

Es berechnen sich die maximalen spezifischen Helligkeiten, die bei diesen vier Versuchen erzielt wurden, zu 10 bis 16 Kerzen pro Quadratmillimeter.

Lebensdauer.

Von den zahlreichen Versuchen über die Lebensdauer verschiedener Stifte seien unten folgende Tabellen mitgeteilt, die uns besonders charakteristisch erscheinen. Es ist dabei noch zu bemerken, dass als Stromquelle die hiesige Centrale (220 Volt Gleichstrom) diente, deren an sich wenig veränderliche Spannung ausserdem noch dadurch völlig konstant gehalten wurde, dass die grosse Akkumulatorenbatterie des Instituts parallel gestaltet war. Kam bisweilen

eine stärkere Ueberspannung, so trat einfach ein mit einem Läutewerk verbundener automatischer Ausschalter in Thätigkeit, ohne dass die Dauerversuche die geringste Störung erfuhren. Vor jedem Stift lag ein regulierbarer Vorschaltwiderstand und ein zweiter, gut polsterner, aus dünnem Platin- oder Eisendraht gefertigter Widerstand. Stromstärke und Spannung konnten in jedem Augenblick für jeden Stift mittels weniger einfacher Handgriffe kontrolliert werden. So konnte, was absolut notwendig ist, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will, mit Sicherheit jeder Stift auf die jeweilig gewünschte Belastung eingestellt und auf ihr völlig konstant erhalten werden. (St. = Stunden.)

Tabelle 5.

St.	V.	A.	K.	W. K.
0	184	0,21	28,5	1,35,
21	181	0,21	26	1,46,
45	183	0,215	30	1,31,
69	184	0,215	31	1,28,
93	186	0,21	28,5	1,36,
141	188	0,21	31	1,28,
165	188	0,20	28	1,34,
207	190	0,193	25,6	1,43,
231	191	0,192	24,5	1,50.

Nachdem die Belastung des Stiftes in 231 Stunden, bis auf 1,50 Watt pro Kerze zurückgegangen war, wurde der Versuch abgestellt. Es wird genügen, einige weitere Versuche nur auszugsweise wiederzugeben:

Tabelle 6.

0	181	0,22	30,5	1,30,
68	181	0,22	29,5	1,35,
188	191	0,21	29,5	1,36,
260	197	0,20	30,0	1,31,
308	201	0,19	27,0	1,42.

Tabelle 7.

0	190	0,41	64	1,21,
15	193	0,41	58	1,37,
87	193	0,41	58	1,37,
209	197	0,41	59	1,37,
351	200	0,41	56	1,46,
447	203	0,41	57,5	1,45.

Tabelle 8.

0	183	0,41	67	1,12,
81	188	0,41	61	1,27,
177	194	0,41	63	1,26,
249	205	0,40	70	1,17.

Tabelle 9.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	184	0,85	123	1,27,
48	186	0,95	130	1,36,
144	187	0,95	118	1,50,
168	188	1,0	134	1,40,
354	191	1,0	133	1,44,
426	193	1,0	134	1,44,
522	196	1,0	130	1,50.

Da der letzte Stift sich im Laufe des Versuches als zu schwach belastet erwies, so wurde seine Stromstärke mehrfach erhöht. — Ein aus der Fabrikation der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft herstammender Stift verhielt sich folgendermassen:

Tabelle 10.

0	180	0,38	57,7	1,19,
70	181	0,38	50,7	1,36,
190	185	0,38	52	1,35,
262	185	0,38	49	1,43,
334	192	0,38	58	1,26.

Bei einer mittleren Belastung von 1,35 Watt (= 1,73 sphärisch) kann man nach den obigen Tabellen bei den dünnsten Stiften auf circa 180 Stunden, bei den dicken auf das Doppelte und mehr rechnen. Uebrigens geht keineswegs der Glühkörper nach dieser Zeit notwendig zu Grunde; vielmehr brennt er mit schwächerem Nutzeffekt in der Regel noch längere Zeit weiter. Die Möglichkeit eines leichten Ersatzes des verbrauchten Glühkörpers durch einen neuen wird in vielen Fällen gestatten, dass man sich mit einer Lebensdauer des Stiftes von 200 bis 300 Stunden begnügt. Geht man mit der Belastung ein wenig herunter, so wächst, wie bei den gewöhnlichen Glühlampen, die Lebensdauer sehr stark. In allen Fällen steigert sich der Wattverbrauch noch infolge des Vorschaltwiderstandes um ca. 5 bis 15%. Es ist zu hoffen, dass späterhin, wenn die Fabrikation weiter durchgebildet sein wird, die obigen Resultate noch merklich übertroffen werden können.

Bekanntlich verwendet man in der Praxis die Glühlampen mit einer Belastung von circa 4 Watt (sphärisch; vergl. Lummer, „Licht und Leuchten“, Vortrag in der Polytechn. Gesellschaft am 5. Februar 1897). Die Bogenlampe liefert nach dem gleichen Autor ohne Glocke ca. 1 Watt,

in die Glocke u. s. w. eingebaut ca. 1,7 Watt pro Kerze. Beim Vergleich der elektrolytischen Glühkörper mit den bisherigen elektrischen Beleuchtungsarten ist zu beachten, dass mit dem Einbau der Glühkörper in die Lampe, besonders bei den Selbstzündern durch die Heizkörper, immer noch einige Prozente Licht wieder verloren gehen, wie das übrigens bei den gewöhnlichen Glühlampen durch den Einbau in eine Glas- oder Porzellanschale ebenfalls geschieht. Im Ganzen wird man also sagen können, dass Lampen mit elektrolytischem Glühkörper ungefähr halb so viel Energie, wie die gewöhnlichen Glühlampen, aber ca. 20% mehr, als grosse Bogenlampen, konsumieren. Beim Vergleiche mit der Bogenlampe ist übrigens noch zu beachten, dass die neuen Lampen im Gegensatze zur Bogenlampe für höhere Spannungen, z. B. 220 Volt, herstellbar sind, dass das unangenehme Flackern der Bogenlampe völlig fehlt, dass die elektrolytischen Glühkörper eine viel grössere Lebensdauer besitzen, als die Kohlen der Bogenlampe, und dass, wenn man z. B. anstatt der üblichen 400 Watt-Bogenlampe zwei elektrolytische Automatlampen von je 200 Watt benutzt, man im allgemeinen eine rationellere Lichtverteilung erzielen wird. Bei der Kompliziertheit der Verhältnisse und der grossen Zahl der Faktoren, die für eine elektrische Lampe in Frage kommen, möchten wir hier von einem eingehenden Vergleiche der verschiedenen Beleuchtungsarten absehen; ein Umstand z. B., der für die Praxis gewiss sehr mitspricht, nämlich die rein weisse Farbe der elektrolytischen Glühkörper, ist bei einem ziffernmässigen Vergleiche überhaupt nicht in Ansatz zu bringen. Hier handelt es sich eben um Fragen, die definitiv erst durch die Praxis entschieden werden können, wozu sich ja baldigst Gelegenheit bieten wird.

Zum Schlusse möchten wir noch auf einige wissenschaftliche Anwendungen hinweisen, die man von den neuen Glühkörpern machen kann. Seit langem wird hier im Institut schon in der Vorlesung zur objektiven Galvanometerablesung eine kleine, automatische Lampe benutzt, von deren dünnem geraden Stift in bekannter Weise ein Bild auf eine Skala entworfen wird, das auch bei hellstem Tageslichte gut sichtbar ist und dabei eine relativ scharfe

Ablesung gestattet. Bei Spektralversuchen (und natürlich auch beim bolometrischen Arbeiten) werden die Glühkörper in vielen Fällen den bisher benutzten intensiven Lichtquellen (Bogenlicht, Zirkonlicht) insofern überlegen sein, als sie bei etwa gleicher spezifischer Helligkeit viel bequemer nahe an den Spalt gebracht werden können. — Wegen des Umstandes, dass die neuen Glühkörper intensive und dabei räumlich wenig ausgedehnte Lichtquellen sind, kann man sie auch mit einer sehr kurzen, z. B. nur 1 m

langen, optischen Bank exakt vergleichen. Bringt man gefärbte Flüssigkeiten vor die Glühkörper, so hat man ein einfaches und dabei ziemlich genaues Kolorimeter. Setzt man ausserdem noch Lichtfilter vor die Glühkörper, so kann eine solche Anordnung häufig ein Spektralphotometer ersetzen. In solchen Fällen ist es am vorteilhaftesten, die beiden (möglichst gleichen) Glühkörper hintereinander zu schalten, wodurch der Einfluss kleiner Stromschwankungen eliminiert wird.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas. H. Ost und W. Klapproth. Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 827—829. Den vielen, zum Teil weit verbreiteten Büchern über Elektroanalyse haftet ein Uebelstand an, der dem Ref. schon häufig unangenehm aufgefallen ist, dass man nämlich in ihnen wohl sorgfältig ausgearbeitete Methoden angegeben hat, in den seltensten Fällen aber sagen konnte, warum die Analyse gerade so, und nicht anders gemacht werden muss. Es liegt das daran, dass bei weitaus den meisten für elektroanalytische Zwecke benutzten Lösungen die Vorgänge an den Elektroden nicht bekannt sind, überhaupt, auch bei einfachen Salzlösungen, eingehende Untersuchungen über den Verlauf der Reaktionen nicht vorliegen. Fast nur bei technisch wichtigen Prozessen hat man diese Vorgänge genau studiert, wie bei der Chloratbildung, der Kupfersulfatanalyse, Goldchloridelektrolyse und einigen anderen, fast ganz aber fehlt es an Untersuchungen, die das wichtige Gebiet der Elektroanalyse behandeln. Hier liegt noch ein reiches Gebiet von lohnenden Arbeiten offen.

Einen Beitrag zur Hebung dieses Uebelstandes liefert vorliegende Arbeit. Die quantitative Fällung des Antimons leidet an der Schwierigkeit, dass während der Elektrolyse mit dem zunehmenden Gehalt an Natriumpolysulfid die Badspannung sinkt und bei nicht rechtzeitiger Unterbrechung das Antimon durch das zur Kathode wandernde Polysulfid wieder aufgelöst wird. Die Vorgänge in solcher Lösung haben Verff. genau verfolgt.

In einer Platinschale befand sich ein kleineres, jener gleich geformtes Diaphragma aus Pukallmasse, welches die Anodenflüssigkeit und die Platinanode enthielt. Als Versuchsflüssigkeiten dienten eine Lösung von Schlipfeschem Salz,

Na_3SbS_4 mit 0,0985 g Sb in 10 ccm und eine reine Schwefelnatriumlösung 195 g Na_2S im Liter enthaltend. War das Antimon im ganzen Apparat gleichmässig verteilt, so schied sich nur der im Kathodenraum befindliche Teil desselben quantitativ aus, während das Metall aus dem Anodenraum nicht in den Kathodenraum zu wandern vermochte. Quantitative Ausbeuten erhielt man, wenn die 10 ccm Antimonlösung nur in den Kathodenraum eingetragen wurden.

Na_2S -Lösung ccm	^{10} Cels.	Spannung bei 1 Ampere		Dauer Stunden	Sb erhalten (statt 0,0985)
		anfangs	zuletzt		
50	kalt	4,2	3,7	5	0,097
50	70°	2,0	3,8 (32°)	3	0,0984
80	70°	2,5	1,7	2	0,099
50	70°	1,8	1,8	1 1/4	0,099

Man sieht, dass bei dieser Anordnung die Methode sehr brauchbar ist. Bringt man die Antimonlösung nur in den Anodenraum, so fällt keine Spur Antimon an der Kathode, dagegen Schwefelantimon an der Anode aus. Die Menge des Natriumsulfids ist von Wichtigkeit. Befindet sich das Antimon nur im Kathodenraum, so wandert bei Anwesenheit von viel Natriumsulfid kein Antimon in den Anodenraum, bei wenig Natriumsulfid aber wohl, und wird als Schwefelantimon ausgefällt. Da das Metall nicht mit dem positiven Strom wandert, kann es nicht als Kation vorhanden sein. Bei Gegenwart von viel Na_2S wird nur dieses elektrolysiert, Schwefel scheidet sich ab und löst sich wieder zu Natriumpolysulfid, das sich entladende Natrium fällt sekundär Antimon aus. Ist aber wenig Na_2S vorhanden, so beteiligt sich das Na_3SbS_4 ebenfalls an der Stromleitung, und das Antimon wandert im negativen komplexen Ion zur Anode und scheidet Antimonsulfid und Schwefel (welch letzterer zur Polysulfidbildung gelöst wird) aus nach der Formel