

C.

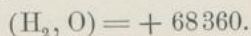
Erscheinungen bei der Electrolyse.

Zersetzungsspannung. Polarisationsstrom.

Versucht man, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser mittelst unlöslicher Anoden zu electrolysiren unter Verwendung verschieden grosser electromotorischer Kräfte, so beobachtet man, dass die Zersetzung erst beginnt, sobald die Versuchsspannung 1,5 V. erreicht hat. Unterhalb dieser Spannung ist es nicht möglich, das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zu spalten; je mehr jedoch die Spannung 1,5 V. übersteigt, um so lebhafter wird die Zersetzung. In ähnlicher Weise wie für das Wasser giebt es für jede chemische Verbindung eine gewisse Minimalspannung, unterhalb deren eine Zersetzung nicht eintritt. Diese Erscheinung findet folgende Erklärung. Wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff mit einander zu Wasser vereinigen, so geschieht es unter Wärmeentwicklung, also unter Abgabe von Energie. Das Molekül-Wasser besitzt weniger Energie, als seine beiden Bestandtheile im freien Zustand, vor der Vereinigung, besessen hatten. Soll nun das Wassermolekül wieder gespalten werden, so ist dies nur möglich, wenn ihm genau dieselbe Menge Energie wieder zugeführt wird, die es bei seiner Bildung verloren

hatte. Diese Energie wird durch die electromotorische Kraft des electricen Stromes geliefert. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie lässt hoffen, dass man die „Zersetzungsspannung,“ wie fortan diese zur Zersetzung nöthige Minimalspannung genannt sein möge, berechnen kann. Das ist in der That möglich.

Man bezeichnet als „Wärmetönung“ die Anzahl Grammealorien, welche bei der Bildung eines Moleküls einer chemischen Verbindung entwickelt werden, bezogen auf 1 g Wasserstoff. Die Wärmetönung des Wassers ist + 68360 c heisst: bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff zu 18 g Wasser wird soviel Wärme entwickelt, dass dadurch 68360 g Wasser um 1° C. erwärmt werden können. In Zeichen drückt man dies aus, indem man die Symbole der sich vereinigenden Atome oder Atomcomplexe unter Zwischenfügung eines Kommas neben einander stellt und das Ganze mit einer Klammer umgiebt:



Lösungswasser bezeichnet man mit „aq“, die Menge desselben ist stets sehr gross angenommen im Verhältniss zu dem gelösten Körper. (KCl aq) bedeutet: die wässrige Lösung eines Moleküls Chlorkalium.

Ist nun die Wärmetönung bekannt, von welcher ein durch Electrolyse ausführbarer Process begleitet ist, so kann man in folgender Weise* die Zersetzungsspannung Z berechnen: man dividirt die Wärmetönung W durch das Product aus 23067 und der Anzahl n der vom Strom gelösten Valenzen:

$$Z = \frac{W}{n \cdot 23067}.$$

*) Die Ableitung findet sich in jedem besseren physikalischen Lehrbuch.

Beispiele.

1. Für (H₂, O) ist: $W = 68360,$
 $n = 2,$

folglich $Z = \frac{68360}{2 \cdot 23067} = 1,48$ Volt.

2. Für die Zerlegung von Kupfervitriol (Cu SO₄ aq) mit unlöslichen Anoden in Kupfer, Sauerstoff und Schwefelsäure (Cu, O, SO₃ aq) ist

$W = 55960,$
 $n = 2,$

mithin $Z = \frac{55960}{2 \cdot 23067} = 1,21$ V.

3. Zersetzung von (Ag Cl) in (Ag, Cl):

$W = 29380,$
 $n = 1,$

hieraus berechnet sich $Z = 1,27$ V.

Unterbricht man bei der Electrolyse die Stromzuführung und verbindet die Electroden mit einem Galvanometer, so bemerkt man an dem Nadelausschlag, dass von den Electroden ein Strom ausgeht, der dem ursprünglich hineingeschickten in der Richtung entgegengesetzt ist. Anfangs ist er stark, allmählich wird er schwächer. Diese Erscheinung ist schon lange unter dem Namen „Polarisationsstrom“ bekannt und darauf zurückzuführen, dass die an den Electroden abgeschiedenen Ionen sich wieder zur ursprünglichen Verbindung zu vereinigen suchen. Der hierdurch verursachte Strom muss nothwendigerweise dem früheren entgegengesetzt gerichtet sein. Ist von den Producten der Electrolyse nichts entfernt worden, sind diese also fest oder flüssig in der Umgebung der beiden Electroden verblieben, so kann der

Polarisationsstrom der Quantität nach den ursprünglichen, primären, Strom ziemlich erreichen (Accumulatoren). Hat an einer oder beiden Electroden Gasentwicklung stattgefunden, so wird der Polarisationsstrom nur einen Bruchtheil des primären Stroms betragen können. Er ist dann im Anfang, so lange die Electroden noch mit einem Gashäutchen bedeckt sind, kräftig, lässt aber bald nach. Der Polarisationsstrom ist auch noch Ursache für eine andere Erscheinung. Unterhält man einen electrolytischen Process, der nach dem Angeführten zur Erzeugung eines andauernden Polarisationsstroms geeignet ist, durch galvanische Elemente, so kann der Fall eintreten, dass mit der Zeit sich die electromotorische Kraft der Elemente erschöpft und gleich der des Polarisationsstroms wird. Dann besteht zwischen der Batterie und der Versuchszelle Gleichgewicht, der Strom hört auf. Sinkt aus irgend welchen Gründen die Spannung der Batterie noch weiter, so kehrt sich die Stromrichtung um, und die Versuchszelle entladet sich, gleich einem Accumulator, in die Batterie. Der gleiche Fall, Entladung der Versuchszelle unter Vernichtung des bereits Geschaffenen, tritt auch dann ein, wenn als Stromquelle eine Dynamomaschine benutzt, und nach beendeter Arbeit der Stromkreis nicht unterbrochen wurde! Die Armatur der Maschine wirkt dann wie ein Kurzschluss. Der Polarisationsstrom kann sogar unter Umständen so stark sein, dass er die abgestellte Maschine wieder in Bewegung zu setzen vermag.

Die eingangs erwähnte Zersetzungsspannung ist zugleich die maximale electromotorische Kraft des Polarisationsstroms. Man kann sie gewöhnlich in der Weise bestimmen, dass man die Electrolyse längere Zeit gehen lässt, dann die Stromzuführung unterbricht und dafür

möglichst rasch das Torsionsgalvanometer anlegt. Auf diese Weise kann man sich auch überzeugen, dass die electromotorische Kraft des Polarisationsstroms allmählich abnimmt.

Werden bei einer Electrolyse lösliche metallische Anoden benutzt, so compliciren sich die Verhältnisse etwas. Der an der Anode abgeschiedene Bestandtheil, das Anion, wird nicht als solcher frei, sondern verbindet sich in statu nascendi mit dem Material der Anode. Bei dieser Verbindung wird Wärme entwickelt, welche dem Process zu Gute kommt. Der Strom hat jetzt nicht mehr den gesammten Energiebedarf zu decken, sondern er hat nur für die Differenz der beiden Wärmetönungen aufzukommen: Zersetzungswärme des Electrolyts minus der Bildungswärme des an der Anode entstandenen neuen Körpers. Besteht die Anode aus demselben Metall, welches aus der Lösung niedergeschlagen werden soll, wie z. B. beim Kupfer- oder Silbervoltmeter, so ist demnach die Zersetzungsspannung gleich Null, denn die an der Kathode verbrauchte Energie zur Zerlegung des Kupfervitriols in $\text{Cu} + \text{SO}_4$ ist genau so gross, wie die von der Anode durch Vereinigung von SO_4 mit Cu producirt. Wenn die Zersetzungsspannung Null ist, so kann natürlich auch kein Polarisationsstrom auftreten, man sagt daher wohl auch von solchen Combinationen, „die Polarisation sei beseitigt durch die Wahl löslicher Anoden.“ In praxi wird die Zersetzungsspannung nie ganz verschwinden, sondern nur auf einen mehr oder weniger geringen Betrag herabgedrückt werden, mithin ist auch der als Reaction auftretende Polarisationsstrom stets nachweisbar.

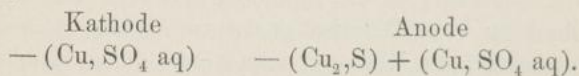
Auf ein Missverständniss, welchem Verf. öfter begegnet ist, mag hier noch aufmerksam gemacht werden.

Man liest und hört zuweilen, dass sich die Polarisation beseitigen lasse durch Einblasen eines Luftstromes in die Versuchszelle. Wenn sich bei einem Process ein Gas entwickelt, so kann durch das genannte Verfahren einzig und allein erreicht werden, dass nach dem Kurzschluss der Zelle nur ein kleiner Theil des primär hineingeschickten Stromes als Polarisationsstrom wieder zum Vorschein kommt, weil das eine Product der Electrolyse, das Gas, abgeführt ist, und daher das Material zur längeren Unterhaltung des Polarisationsstroms fehlt. Gänzlich falsch aber ist die Meinung, man könne durch Einblasen von Luft eine niedrigere Zersetzungsspannung erreichen. Für letztere ist, wie wir gesehen haben, die chemische Reaction, welche der Strom vollführt, massgebend, und diese wird natürlich durch Einblasen von Luft in keiner Weise beeinflusst.

Ein zweiter specieller Fall ist der, dass man zwar lösliche Anoden verwendet, diese aber nicht aus Metall, sondern aus einer chemischen Verbindung bestehen. Als typisches Beispiel sei der Marchese-Process* angeführt. Hier werden in eine Kupfervitriollösung als Kathoden Kupferbleche eingehängt, als Anoden Platten aus Kupferstein. Letztere bestehen zum grösseren Theil aus Kupfersulfür Cu_2S , zum kleineren aus Schwefeleisen FeS . Es treten nun folgende Reactionen auf. An der Kathode scheidet sich Kupfer ab aus der Vitriollösung und beansprucht dabei die Wärmetönung ($\text{Cu}, \text{SO}_4 \text{ aq}$). An der Anode scheidet sich Schwefel ab, und Kupfer geht in Lösung als Cu SO_4 . Wir können uns den Vorgang so denken, dass zunächst das Schwefelkupfer zerfällt in Schwefel und Kupfer, für welche Reaction die der Wärme-

*) D. R.-P. Nr. 22429.

tönung (Cu_2, S) entsprechende Energiemenge verbraucht wird. Darauf wird das frei gewordene Kupfer in Kupfersulfat übergeführt und dabei die der Wärmetönung ($\text{Cu}, \text{SO}_4 \text{ aq}$) entsprechende Energie producirt. Da nun die für die Electrolyse massgebende Wärmetönung gleich der algebraischen Summe der an beiden Electroden auftretenden Wärmetönungen ist, so hat man, wenn der Wärmeverbrauch mit $-$, die Wärmeproduction mit $+$ bezeichnet wird:



Das erste und dritte Glied heben sich auf, so dass beim Process als wirkliche Energiemenge nur diejenige aufzufassen ist, welche der Zerlegung des Schwefelkupfers entspricht. Da nun $(\text{Cu}_2, \text{S}) = 20270 \text{ c}$ ist, so beträgt die Zersetzungsspannung

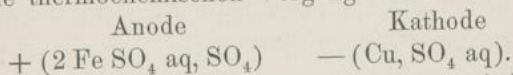
$$Z = \frac{20270}{2 \cdot 23067} = 0,44 \text{ V.}$$

Die erörterte Verminderung der Zersetzungsspannung tritt nur dann ein, wenn das zu lösende Material ein Electricitätsleiter ist und als Anode dient, so dass die Auflösung unmittelbar durch den Strom geschieht. So würde z. B. der Zweck nicht erreicht werden, wenn man unlösliche Anoden verwenden und das Erz daneben in Körben in das Bad hängen würde. Eine auf solche Weise entstehende Lösung des Erzes wäre, wenn sie überhaupt eintritt, eine secundäre Reaction, welche mit der Electrolyse selbst absolut nichts zu schaffen hat und daher die erforderliche Spannung gar nicht beeinflusst.

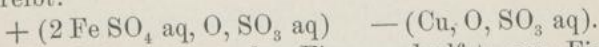
In neuerer Zeit sind etliche Verfahren zur electrolytischen Metallgewinnung ausgearbeitet worden, welche die Zersetzungsspannung auf eine ganz eigenthümliche

Weise zu vermindern suchen. Es werden nämlich unlösliche Anoden verwendet, welche in der Lösung einer leicht oxydirbaren Substanz hängen. Die Electroden sind demnach durch ein Diaphragma von einander getrennt. So electrolysirt Siemens (D. R.-P. 42243 u. 48959) eine gemischte Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, indem er dieselbe erst die Kathodenabtheilung, dann die Anodenabtheilung passiren lässt. Hierbei wird an den Kathoden das Kupfer metallisch abgeschieden; die restierende Lösung von Eisenvitriol gelangt hierauf an die Anoden, wo sie das aus dem Kupfervitriol abgeschiedene Anion, die Atomgruppe SO_4 , aufnimmt und in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Das letztere wird mit zerkleinertem Kupferkies oder Kupferstein erwärmt, wobei sich unter Schwefelabscheidung und Reduction des Eisenoxysalzes das Schwefelkupfer löst und die ursprüngliche Flüssigkeit regenerirt wird, um auf's neue der Electrolyse zugeführt zu werden.

Die thermochemischen Vorgänge sind:



Die hierfür massgebenden Wärmetönungen sind nicht direct bekannt, man kann jedoch die in Frage kommende Differenz berechnen, wenn man die Reactionen anders schreibt:



Die Oxydationswärme des Eisenoxysulfats aus Eisenoxydulsulfat findet man, wenn man von der Wärmetönung des ersteren die Bildungswärme von 2 Mol. Ferrosulfat abzieht:

$$\begin{array}{r}
 (\text{Fe}_2, \text{O}_3, 3 \text{ SO}_3 \text{ aq}) = 224880 \text{ c} \\
 - 2 (\text{Fe, O, SO}_3 \text{ aq}) = -186400 \\
 \hline
 (2 \text{ Fe SO}_4 \text{ aq, O, SO}_3 \text{ aq}) = 38480 \text{ c}
 \end{array}$$

Demnach beträgt der Wärmebedarf an der Kathode ($\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}$) = 55960, die Wärmeproduction an der Anode 38480, die Differenz somit 17480 c, was einer Spannung von 0,38 V. entsprechen würde.

In der That konnte Verf. bei Versuchen im Kleinen und nach der S. 73 erwähnten Beobachtungsweise eine Zersetzungsspannung von 0,38—0,41 V. bei Platinanoden, eine solche von 0,37—0,40 V. bei Kohleanoden constatiren. Ein reines Bleiblech, als Anode benutzt, ergab jedoch bei den verschiedensten Versuchen Sauerstoffentwicklung und 1,26 V. Zersetzungsspannung. Der Siemensprocess kann demnach nur mit Kohle- (oder Platin-) Anoden, nicht aber mit Bleianoden ausgeführt werden! Eine Erklärung für dieses eigenthümliche Verhalten fehlt noch.

Eine ähnliche Idee, wie Siemens, verfolgen Höpfner (D. R.-P. 53782), welcher Kupferchlorür verwendet, und Seegall (D. R.-P. 53196), welcher Eisenchlorür nimmt. Der Vorschlag, oxydirbare Salze bei der Electrolyse zu benutzen, ist sehr beachtenswerth.

Wie soeben beim Siemensprocess erwähnt wurde, übt die Natur der Electroden ebenfalls einen Einfluss auf die erforderliche Spannung aus. Dafür noch ein Beispiel. Zersetzt man eine Kupfervitriollösung mit Platinanoden, so beobachtet man eine Zersetzungsspannung von 1,26 V. Nimmt man Bleianoden, so überziehen sich diese allmählich mit PbO_2 und misst man dann, so findet sich eine Zersetzungsspannung von 1,55—1,60 V. Dies kommt von den dem Polarisationsstrom zu Grunde liegenden Reactionen: bei Platinanoden hat man einfach die Umkehr der Electrolyse, bei Bleianoden kommt dazu noch die Bildung von Pb SO_4 aus PbO und H_2SO_4 . Das an der

Anode befindliche Bleisuperoxyd verliert zunächst 1 Atom Sauerstoff und geht in PbO über, das letztere bildet mit der freien Schwefelsäure Wasser und Bleisulfat. Eigentlich sollte die bei der Bildung des PbO_2 aus Pb und O_2 entstehende Wärme der primären Electrolyse spannungsmindernd zu Gute kommen, in Wirklichkeit bemerkt man jedoch nichts hiervon, weil die Hauptreaction auf Sauerstoffentwicklung hinausläuft, und nur ein kleiner Theil desselben zur Bildung von PbO_2 verwendet wird. Beim Polarisationsstrom hingegen kommt das allmählich angesammelte PbO_2 sogleich mit seiner ganzen Masse zur Geltung.

Die Höhe der Zersetzungsspannung und ihre eventuelle Verminderung durch Hilfsreactionen ist von der grössten Bedeutung für den commerciellen Erfolg eines Verfahrens. Bei einem metallischen Leiter beträgt die Spannung E , welche erforderlich ist, um im Widerstand w die Stromstärke von J Ampère zu unterhalten:

$$E = J \cdot w.$$

Bei der Electrolyse addirt sich zu diesem Betrag noch die Zersetzungsspannung Z , so dass für jede Electrolyse die erforderliche Spannung ist:

$$E = J \cdot w + Z.$$

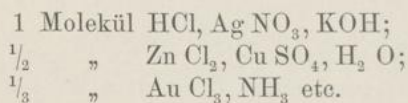
In diesem Ausdruck ist Z eine unveränderliche Grösse, welche nur von der Natur des electrolytischen Processes bestimmt wird und gänzlich unabhängig ist von den Dimensionen des Bades. Die Grösse $J \cdot w$ dagegen steht in engster Beziehung zu den Grössenverhältnissen des Bades und wird um so kleiner, je geringer der Badwiderstand w ist. Infolge dessen wird in der Regel Z grösser sein als $J \cdot w$ und in erster Linie die Spannung bestimmen, welche zum Betrieb des Bades nöthig ist. Je höher aber die Spannung, um so grösser ist auch der Kraftbedarf

für eine bestimmte Production oder, was das Gleiche besagt, um so geringer ist die Production bei gegebener Kraft. Man wird daher bei jedem electrolytischen Process darauf achten müssen, dass die Zersetzungsspannung möglichst niedrig ist, d. h. womöglich lösliche Anoden verwenden oder, wenn dies nicht durchführbar ist, eine den electrolytischen Process begünstigende Hilfsreaction herbeizuführen suchen.

Faraday'sches Gesetz. Stromausbeute.

Leitet man einen Strom hintereinander durch verschiedene Lösungen, so stehen die in der gleichen Zeit abgeschiedenen Producte im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte (Faraday'sches Gesetz).

Es wird z. B. von demselben Strom in gleicher Zeit zersetzt:



Da nun 1 Amp. pro Stunde 4,02 g Silber abscheidet, so kann man leicht berechnen, wie viel Gramm irgend eines Körpers in gegebener Zeit von einem bestimmten Strom zersetzt bez. abgeschieden werden.

Beispiel. Wie viel Kupfervitriol kann man täglich in einem Bad mit 50 Amp. zersetzen, und wie viel Kupfer erhält man dabei abgeschieden?

Nach dem oben angeführten Gesetz wird auf jedes Atom = 107,6 Gew.-Th. Silber $\frac{1}{2}$ Molekül = 124,6 Gew.-Th. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ zersetzt und dabei $\frac{1}{2}$ Cu = 31,6 Gew.-Th. Kupfer abgeschieden. 1 Ampèrestunde entspricht 4,02 g Ag,

mithin $4,02 \cdot \frac{124,6}{107,6} = 4,65$ g Kupfervitriol und

$4,02 \cdot \frac{31,6}{107,6} = 1,18$ g Kupfer;

demnach werden in 24 Stunden mit 50 Amp.:

$24 \cdot 50 \cdot 4,65 = 5580$ g $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ aq}$ zersetzt und dabei

$24 \cdot 50 \cdot 1,18 = 1416$ g Cu abgeschieden.

Tritt ein Metall in seinen Verbindungen mit verschiedener Werthigkeit auf, so sind natürlich die vom Strom abgeschiedenen Mengen nach der jeweiligen Werthigkeit verschieden, bei gleichem Strom wird aus $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$ doppelt so viel Kupfer abgeschieden als aus Cu SO_4 . In den meisten Fällen wird jedoch durch den Strom zunächst Reduction zur niedrigsten Verbindungsstufe herbeigeführt und erst dann die Abscheidung von Metall bewirkt.

Die wenigsten electrolytischen Processe verlaufen einfach, in weitaus den meisten Fällen pflegen sich noch Nebenreactionen abzuspielen. Die Möglichkeit dazu ist eine doppelte: es können unbeabsichtigte Oxydationswirkungen an der Anode oder Reductionswirkungen an der Kathode auftreten. In solchen Fällen gilt das Faraday'sche Gesetz für die Summe der vom Strom bewirkten Reactionen. Bei der Zersetzung von Kupfernitrat scheidet sich an der Kathode metallisches Kupfer ab, und ein Theil der Salpetersäure wird zu niederen Stickoxyden sowie zu Ammoniak reducirt; an der Anode entwickelt sich Sauerstoff, welcher theilweise dazu verbraucht wird, um die an der Kathode erzeugten Stickoxyde wieder zu Salpetersäure zu oxydiren. Bei der Electrolyse einer Eisenchloridlösung bildet sich an der Kathode Eisenchlorür und metallisches Eisen; an der Anode entwickelt sich zunächst etwas Chlor, bald aber wird dieses von dem mittlerweile

entstandenen Eisenchlorür stetig verschluckt, so dass nach einiger Zeit der Process in der Weise verläuft, dass an der Kathode Eisenchlorür entsteht und dieses an der Anode wieder in Eisenchlorid zurückverwandelt wird. Auf der gleichen Erscheinung beruht es auch, dass man in einer eisenhaltigen Flüssigkeit das Mangan nicht quantitativ an der Anode als Superoxyd ausfällen kann, denn durch die gleichzeitig gebildeten Oxydulsalze gehen stets Antheile des Mangans wieder in Lösung.

Es ist natürlich von der grössten Bedeutung, den quantitativen Verlauf eines electrolytischen Processes zu kennen. Der Antheil des gesammten in ein Bad geschickten Stromes, welcher in der gewünschten Weise thätig ist, mag als Stromausbeute bezeichnet werden, der übrige Theil, welcher für unerwünschte Nebenreactionen verbraucht wird, als Stromverlust. Für jeden electrolytischen Process gilt es, die Nebenreactionen qualitativ und quantitativ zu ermitteln und sie durch Aenderung der Versuchsbedingungen möglichst zu beseitigen. Die Natur dieser Nebenreactionen und damit auch der Weg zu ihrer Beseitigung ergibt sich aus der qualitativen chemischen Prüfung des Electrolyts nach Beendigung des Versuchs, die Grösse des Verlustes durch directe Bestimmung der Stromausbeute.

Zu diesem Zwecke schaltet man, wie bereits S. 45 angedeutet wurde, einen Ampèrestundenzähler, am einfachsten ein Kupfervoltmeter, vor die Versuchszelle in den Stromkreis ein. Man füllt ein grosses Becherglas oder einen Trog mit der S. 36 angegebenen Kupferlösung und berücksichtigt bez. der übrigen Zusammenstellung und der Grösse der Kathode das S. 46 Gesagte. Nach Beendigung des Versuchs wird die Gewichtszunahme der

Kathode festgestellt und daraus nach dem Faraday'schen Gesetze berechnet, wie viel man in der Versuchszelle von dem erwünschten Reactionsproduct eigentlich erhalten haben müsste. Die wirklich producirte Menge ermittelt man durch Wägung, durch Titration oder dergl. und berechnet sodann das gesuchte Verhältniss.

Beispiel. Bei der Electrolyse von Kochsalzlösung wurden in einer gewissen Zeit 650 cc Lauge mit 4% Na OH erhalten. Im Kupfervoltmeter waren während dieser Zeit 30,4 g Cu abgeschieden worden. Wie hoch beläuft sich die Stromausbeute?

Auf 1 Atom = 63,2 Gew.-Th. Kupfer entstehen nach dem Faraday'schen Gesetz 2 Moleküle = 80 Gew.-Th. Aetznatron, zu den 30,4 g Cu des Versuchs gehören demnach 38,5 g Na OH. ($63,2 : 80 = 30,4 : x$, $x = 38,48$.)

In Wirklichkeit sind erhalten worden $650 \cdot \frac{4}{100} = 26,0$ g.

Die Stromausbeute stellt sich demnach auf $\frac{26}{38,5} = 67,5$ %.

Der Rest des Stroms, im Betrag von 32,5 %, hatte sich also auf andere Reactionen geworfen.

Wanderung der Ionen.

Bei der Electrolyse werden die Bestandtheile einer Verbindung nicht allein aus ihrem molekularen Verband gelöst, sondern sie erfahren auch eine räumliche Verschiebung von einander. Wenn die Bewegung der Flüssigkeitstheilchen nicht gehemmt ist, bemerkt man diese Erscheinung nicht, sowie aber durch eine Membran diese freie Beweglichkeit gehemmt wird, zeigen sich Konzentrationsänderungen an den Electroden.

Diese interessante Erscheinung, deren theoretische Behandlung hier zu weit führen würde, wird am besten aus einem Beispiel ersehen. Verdünnte Schwefelsäure von 56,7 g H_2SO_4 p. L. wurde zwischen zwei halbrunden Bleiblechen mit 1 Amp. Strom zersetzt. Das äussere, grössere Blech diente als Kathode, das innere, kleinere als Anode. Es entwickelte sich Knallgas, und die Säure zeigte nach dem Versuch die gleiche Concentration als vorher. Hierauf wurde eine Thonzelle zwischen die Electroden eingesetzt. Nach 3 Stunden hatte die in der Thonzelle befindliche Säure einen Gehalt von 63,25 g H_2SO_4 p. L., der äussere Theil 55,47 g H_2SO_4 p. L. Nach weiteren 2 Stunden waren die Gehalte 68,77 g bez. 52,86 g. Es hatte demnach nach der Anode hin eine Zuwanderung von Schwefelsäure stattgefunden, welche der Umgebung der Kathode entzogen worden war. Dass die Erscheinung nicht mit den verschiedenen grossen Electrodenflächen zusammenhängt, beweist die Umkehr des Versuchs. Die beiden Antheile der Säure wurden wieder mit einander gemischt; es entstand eine Säure von 57,1 g p. L. Die geringe Abweichung vom ursprünglichen Gehalt wurde durch die von der Thonzelle aufgesaugte Säure unbekannter Concentration bewirkt. Hierauf wurde das kleinere, in der Thonzelle befindliche Bleiblech als Kathode, das grössere, äussere als Anode benutzt. Nach 3 Stunden betrug die Concentration:

in der Thonzelle (—) 50,65 g H_2SO_4 p. L.,
ausserhalb „ „ (+) 60,04 g H_2SO_4 p. L.,
es war also abermals eine Anreicherung der Schwefelsäure in der Anodenkammer zu constatiren.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich stets, wenn mit Membran gearbeitet wird. Sie müssen natürlich in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, weil sie die

Concentration der Laugen entweder in günstigem oder in ungünstigem Sinne beeinflussen.

Stromdichte.

Die Quantität der bei electrolytischen Processen gebildeten Producte richtet sich nach dem Faraday'schen Gesetz und der Stromstärke, die Qualität dagegen sowie die Natur der sich abspielenden Reactionen hängt in vielen Fällen wesentlich zusammen mit der Grösse der Electrodenflächen. Man bezeichnet mit „Stromdichte“ die Stromstärke pro Flächeneinheit einer der Electroden. Als Flächeneinheit wählt man in der Praxis das qm , bei wissenschaftlichen Untersuchungen gewöhnlich das qdm . Ob sich bei der Electrolyse ein Metall dicht oder schwammig, krystallinisch oder amorph abscheidet, ist in erster Linie abhängig von der gewählten Stromdichte an der Kathode. Je kleiner die Fläche der Electrode ist, um so kräftiger muss sich die Wirkung des Stromes äussern. So ist es z. B. Bunsen gelungen, durch Anwendung ausserordentlich hoher Stromdichten sogar metallisches Chrom aus wässriger Lösung abzuscheiden. Arbeitet man mit löslichen Anoden, so äussert sich auch da der Einfluss der Stromdichte. Bei niedriger Stromdichte werden die einzelnen Bestandtheile einer Anode mehr nacheinander gelöst, die verschiedenen in Lösung befindlichen Metalle nacheinander niedergeschlagen, entsprechend dem Gesetz, dass sich zuerst dasjenige Metall auflöst, welches bei seiner Lösung die meiste Energie entwickelt, und dasjenige zuerst niederschlägt, welches zu seiner Abscheidung die geringste Menge Energie verbraucht. Bei steigender Stromdichte vollziehen sich diese Reactionen mehr nebeneinander. Aus einer neutralen, Kupfer und Zink

enthaltenden Lösung scheidet sich bei niedriger Stromdichte Kupfer, bei hoher Stromdichte eine Legirung von Kupfer und Zink, d. i. Messing, ab. (Galvanische Vermessung.)

Werden bei einem Process keine regulinischen Metalle, sondern in Wasser lösliche Substanzen oder Gase abgeschieden, so könnte man zu der Vermuthung geführt werden, dass in solchen Fällen die Stromdichte ohne Bedeutung wäre. Dem ist jedoch nicht so. Ist die Möglichkeit gegeben, dass verschiedene Stadien der Oxydation oder Reduction an den Electroden auftreten können, wie dies z. B. vielfach bei organischen Substanzen der Fall sein wird, so bewirkt die höhere Stromdichte stets eine weiter gehende Oxydation bez. Reduction, als die geringe.

Ausser auf die physikalische Beschaffenheit und die chemische Natur der entstandenen Abscheidungen übt die Stromdichte noch einen Einfluss aus auf die Badspannung. Wenn man bei einer Versuchseinrichtung Grösse und Entfernung der Electroden sowie auch die Beschaffenheit des Electrolyts unverändert lässt und nur die Stromdichte variirt, so wird man beobachten, dass mit der Stromdichte gleichzeitig auch die Badspannung wächst. Diese Erscheinung kann nicht befremden, denn da der Widerstand des Bades nicht verändert wurde, so kann nach dem Ohm'schen Gesetz nur durch Aufwendung einer höheren Spannung eine höhere Stromstärke erzielt werden.

Die Betriebsspannung.

Wenngleich bereits an manchen Stellen der vorhergehenden Kapitel die Abhängigkeit der Spannung von verschiedenen Umständen berührt werden musste, so

mögen diese Beziehungen doch noch einmal von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zusammengefasst werden.

Die Betriebsspannung hängt ab:

1. von der durch die Wärmetönung des beabsichtigten Processes gegebenen Zersetzungsspannung,
2. von der Summe aller Leitungswiderstände des Bades,
3. von der einzuhaltenden Stromdichte.

Aus ökonomischen Gründen ist es geboten, die Betriebsspannung möglichst niedrig zu wählen. Sehen wir zu, wie dies zu erstreben ist.

ad 1. Die Zersetzungsspannung eines Processes ist durch die chemischen Vorgänge bei demselben gegeben, kann also nicht willkürlich verändert werden. Wie jedoch schon S. 74 u. f. erörtert wurde, gelingt es in manchen Fällen, bei der Electrolyse eine Hilfsreaction einzuführen, welche Wärme producirt und dadurch den Bedarf an äusserer Energie — in Form von Electricität — vermindert. Hier ist anzuführen: die Verwendung löslicher Anoden, die continuirliche Zufuhr von oxydirbaren Substanzen zu unlöslichen Anoden.

ad 2. Der Widerstand des Bades lässt sich verringern durch grössere Concentration der Lösung, Zusatz einer freien Säure, wenn dies angängig ist, Erwärmung des Electrolyts, grössere Annäherung der Electroden. Bezüglich der gegenseitigen Entfernung der Electroden ist stets darauf zu achten, dass mit Sicherheit Kurzschlüsse zwischen je zwei benachbarten vermieden werden. Einen geringeren Flüssigkeitswiderstand könnte man ausser durch Annäherung der Electroden auch durch Vergrösserung ihrer Fläche erzielen, weil dadurch die vom Strom zu passirende Flüssigkeitsschicht einen grösseren Querschnitt bekommt. Dies ist jedoch unzulässig, weil

die Grösse der Electrodenfläche durch die ermittelte günstigste Stromdichte bereits festgelegt ist. Eine Kleinigkeit kann man noch nachhelfen dadurch, dass man die beiden Electroden ungleich gross wählt. Es wird nur höchst selten vorkommen, dass die Stromdichte an beiden Electroden einen bestimmten Werth haben muss, meist wird das nur für eine Electrode, je nach der Natur des Processes für die negative oder positive, verlangt werden. Dann kann man die andere Electrode grösser wählen und dadurch einen etwas geringeren Flüssigkeitswiderstand herbeiführen. Ein wesentlicher Gewinn wird sich jedoch auf diese Weise nur dann herausstellen, wenn die beiden Electroden beträchtliche Differenzen in ihrer Grösse aufweisen.

ad 3. Ist bei einem electrolytischen Process die Stromdichte gegeben sowie die Zusammensetzung der Lösung, so ist damit zugleich auch der Werth für die Spannung festgelegt, bez. kann es sich nur noch um die kleinen Abweichungen handeln, die durch grössere oder geringere Entfernung der Electroden, höhere oder niedrigere Temperatur des Bades hervorgerufen werden. Man kann also bei den eben erwähnten Voraussetzungen nicht mehr willkürlich die Spannung variiren, ohne zugleich die Stromdichte oder die Entfernung der Electroden zu ändern. Bei unveränderter Lösung und unverändertem Electrodenabstand gehört nothwendigerweise zu einer niedrigeren Spannung eine niedrigere Stromdichte und umgekehrt.
