

IV. TEIL.
ELEKTROCHEMIE.
VON MAX LE BLANC.

Einleitung.

Die Wirkungen der atmosphärischen Elektrizität, wie sie sich insbesondere im Blitz und Elmsfeuer äußern, sind den Menschen von jeher bekannt gewesen, aber die Erkenntnis, daß es sich hier um eigenartige „elektrische“ Vorgänge handelt, ist nicht alten Datums, wir verdanken sie bekanntlich erst Franklin. Erscheinungen, welche zuerst als elektrische angesprochen wurden, sollen von Thales von Milet am Bernstein (ἤλεκτρον) beobachtet worden sein, welcher Körper späterhin dem ganzen Erscheinungsgebiet den Namen gegeben hat: er erhielt durch Reiben die Fähigkeit, leichte Gegenstände wie Federn und Holzschnitzel anzuziehen. Der weitere Ausbau dieser Beobachtung vollzog sich mit außerordentlicher Langsamkeit; dem Menschen war die Erforschung dieses Gebietes nicht leicht gemacht, denn ihm ist ein elektrischer Sinn nicht zu eigen. Er kann die Wirkungen der elektrischen Energie nur wahrnehmen nach ihrer Umwandlung in eine andere Energieform.

Erst vor 300 Jahren kam die Entwicklung der Elektrizitätslehre in lebhafteren Fluß, und in der Mitte des 18. Jahrhunderts findet sich die erste Nachricht, daß Elektrizität auch chemische Wirkungen hervorbringen könne. Ließ man den mit Hilfe einer Elektrisiermaschine erzeugten elektrischen Funken zwischen gewissen Metalloxyden übergehen, so wurden daraus die entsprechenden Metalle abgeschieden. Auch hatte man bemerkt, daß Luft, die von einem Funken durchschlagen wurde, sich braun färbte und in Berührung mit Wasser ihr Volum verkleinerte, während das Wasser infolge der Aufnahme der gebildeten Salpeter- und salpetrigen Säure saure Reaktion annahm. Wer hätte gedacht, daß diese Beobachtung die Grundlage für eine neue Industrie werden sollte, die, erst seit wenigen Jahren begründet, schon heute gewaltige Werte liefert und uns von den in absehbaren Zeiten zu erschöpfenden natürlichen Salpeterlagern bis zu einem gewissen Grade unabhängig macht.

Da die Elektrisiermaschinen wohl elektrische Energie mit hoher Spannung, aber mit geringer Elektrizitätsmenge liefern, und nur von letzterer, wie wir bald sehen werden, die Größe des chemischen Umsatzes abhängt, so war ein eingehenderes Studium elektrochemischer Vorgänge kaum durchführbar, solange man auf jene Quelle elektrischer Energie in der Hauptsache angewiesen war. Dies wurde mit einem Schlage anders, als Galvani seine weittragende Entdeckung machte.

Aloisio Galvani, 1737 in Bologna geboren, hatte sich medizinischen Studien zugewandt und frühzeitig eine Professur an der Universität zu Bologna erlangt. Er beschäftigte sich vorzugsweise mit anatomischen und physiologischen Arbeiten. Im Jahre 1791, also im Alter von 53 Jahren, glückte ihm die Entdeckung des „Galvanismus“, auf deren Ausgestaltung er viel Mühe und Eifer verwandte. Man gewinnt aus seinen Schriften den Eindruck einer sympathischen und bescheidenen Persönlichkeit, die leidenschaftlich der Liebe zur Wissenschaft ergeben war. Seine letzten Lebensjahre waren ihm durch häusliches Unglück, politische Mißhelligkeiten und Krankheit sehr getrübt, bis ihn schließlich der Tod Ende 1798 von seinem Siechtum erlöste.

Galvani und
seine Ent-
deckung.

Die Entdeckung des Galvanismus war nicht die Frucht langwieriger theoretischer Überlegungen, sondern war, wie man so sagt, dem Zufall zu verdanken. Galvani präparierte einen Frosch, während in der Nähe einer seiner Mitarbeiter mit einer Elektrisiermaschine Funken erzeugt. Als ein anderer, der ihm zur Hand ging, mit der Spitze des Skalpelmessers die inneren Schenkelnerven des Frosches berührte, geriet das Präparat in heftige Zuckungen. Die beobachtete Gleichzeitigkeit von Funkenentladung und Zuckung legte den Gedanken nahe, daß die erstere Erscheinung die Ursache für letztere sei. Diese Beobachtung, die wir heutzutage als eine Induktionswirkung des elektrischen Funkens bezeichnen und die mit dem Galvanismus nichts zu tun hat, wurde oftmals unter verschiedenen Versuchsbedingungen wiederholt; dabei wurde auch die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität erprobt, und zwar nicht nur bei Gewitter, sondern auch bei heiterem Wetter. In letzterem Falle zeigten jedoch häufig die Froschpräparate, die einen Draht im Rückenmarke trugen und mit den Beinen an einem eisernen Geländer hingen, keine Zuckung, weil die Änderungen in der atmosphärischen Elektrizität zu gering waren. Müde des langen Wartens, drückte Galvani die metallenen Haken an das eiserne Geländer, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch leichter die nach seiner Meinung von außen in das Tier gestömte Elektrizität zur Entladung gebracht werden könnte. In der Tat traten jetzt häufig Zuckungen auf. Zu seiner Verwunderung konnten sie auch im Zimmer beliebig oft und zu beliebigen Stunden hervorgerufen werden, wenn der Frosch auf eine eiserne Scheibe gelegt und die Haken damit in Berührung gebracht wurden, und er kam zur Erkenntnis, daß diese Zuckungen nichts mit der atmosphärischen Elektrizität mehr zu tun hätten, sondern einer dem Tiere selbst innewohnenden Elektrizität zuzuschreiben wären. Er verglich den tierischen Körper mit einer Leidener Flasche: Muskel und Nerv stellten die beiden Belegungen vor, der metallene Schließungsbogen bewerkstelligte die Entladung. Weiterhin hoffte er nun den Schlüssel zur Erkenntnis der inneren Lebensbedingungen gefunden zu haben.

Galvanis Versuche verursachten ungeheures Aufsehen, sie wurden von vielen Seiten wiederholt und bestätigt, und auch seine theoretischen Ansichten wurden zunächst ohne Widerspruch angenommen. Naturgemäß hatte die Angelegenheit nicht nur für die Physiologen, sondern auch für die Physiker

weitgehendes Interesse, und so finden wir auch bald Volta mit der Wiederholung und Weiterführung von Galvanis Versuchen beschäftigt.

Volta.

Alessandro Volta, geboren 1745 zu Como, war seit 1779 Professor der Physik zu Pavia und hatte sich schon einen geachteten Namen durch die Erfindung des Elektrophors, des Elektroskops und des Kondensators gemacht. Seine glänzendsten Verdienste liegen jedoch auf dem Gebiete der Elektrochemie, und wir werden noch öfters seiner zu gedenken haben. Von Napoleon wurde er zum Grafen und Senator des Königreichs Italien ernannt. 1827 starb er in Como.

Deutung der
Versuche Gal-
vanis.

Es dauerte nicht lange, so wurde Volta über Galvani hinausgeführt. Seine neuen Beobachtungen ließen sich nicht mehr mit der Theorie Galvanis vereinbaren. Er hatte nämlich gefunden, daß nur dann starke Zuckungen auftraten, wenn der Schließungsbogen von zwei oder mehreren Metallen gebildet wurde; bestand er nur aus einem einzigen Metall, so waren die Zuckungen schwach oder blieben ganz aus. Bei der Entladung einer Leidener Flasche spielt aber die Art des metallenen Schließungsbogens keine Rolle. Des Rätsels Lösung ergab die weitere Beobachtung, daß stets ein elektrischer Strom entstand, wenn zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einem Stromkreis vereinigt waren. Damit war der Annahme einer eigenen tierischen Elektrizität der Boden entzogen, denn bei den Versuchen mit lebenden oder toten Tieren waren Metalle und Flüssigkeiten zu einem Stromkreise stets verbunden. Die Zuckungen des Tieres deutete Volta sachgemäß als Folge des durch Zusammenwirken der Metalle und Flüssigkeiten erzeugten elektrischen Stromes; das Froschpräparat selbst stellte nicht eine eigene Elektrizitätsquelle, sondern lediglich ein empfindliches Elektroskop dar.

Leiter erster
und zweiter
Klasse.

Nachdem Volta noch die elektrische Natur der galvanischen Erscheinungen durch besondere Versuche erwiesen hatte, blieb die Frage zu beantworten, wo der Sitz für die elektrische Erregung zu suchen wäre: an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit. Volta entschied sich nach einigem Schwanken für die erstere Annahme, die dann viele Jahrzehnte hindurch, wenn auch nicht unangefochten, herrschend blieb, und von der man sich erst spät wieder frei machen konnte.

Spannungsreihe.

Volta bezeichnete die metallenen Leiter, ferner Kohle und einige natürliche Verbindungen als Leiter erster Klasse, die Flüssigkeiten als Leiter zweiter Klasse. Wir haben diesen Unterschied im wesentlichen beibehalten und definieren Leiter erster Klasse als solche, die den elektrischen Strom ohne nachweisbare Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung stets mit einer solchen Bewegung verknüpft ist. Für die Leiter erster Klasse hatte Volta schon frühzeitig eine Spannungsreihe aufgestellt, indem er sie derartig anordnete, daß, wenn zwei von ihnen miteinander und einem Leiter zweiter Klasse zu einem Stromkreise verbunden waren, der elektrische Strom von dem in der Reihe höher stehenden Gliede durch die Flüssigkeit zu dem in der Reihe niedriger stehenden Gliede floß. Und zwar nahm der Strom an Stärke zu, je weiter die Glieder in der Reihe voneinander entfernt waren.

An die Spannungsreihe schloß Volta mehrere Jahre später sein Spannungsgesetz, nach dem zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich berühren oder nicht, stets die gleiche elektrische Spannung besteht. Aus diesem Gesetz folgt die Unmöglichkeit, einen elektrischen Strom durch einen lediglich aus Metallen bestehenden Stromkreis zu erzeugen, weil sich sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle nach Volta vorhandene Spannungen gerade aufheben, so daß für den gesamten Stromkreis die Spannung Null resultiert. Für die Leiter zweiter Klasse galt das Spannungsgesetz nicht, und an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse sollte, wie schon vorhin angedeutet, nahezu die Spannung Null herrschen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, daß z. B. bei dem galvanischen Element ^{Zink-Silber} die Elek-
_{Leitende Flüssigkeit} trizität mit nahezu der zwischen Zink und Silber bestehenden Spannung durch den Stromkreis getrieben wurde.

Spannungsgesetz.

Wie wir sahen, wurde erst durch Voltas Arbeiten die Entdeckung Galvanis in das rechte Licht gestellt und des unnötigen physiologischen Beiwerks entkleidet. Aber mit einem einzelnen galvanischen Element war für chemische Versuche noch wenig anzufangen, denn diese Elektrizitätsquelle konnte wohl genügende Elektrizitätsmengen liefern, doch mit einer Spannung, die für viele Zwecke zu gering war und nur auf Umwegen mit Hilfe eines Kondensators gesteigert werden konnte. Diese Verlegenheit beseitigte ebenfalls Volta durch die Konstruktion seiner Säule (1800). Er gewann sie durch Hintereinanderschaltung einer ganzen Reihe gleichartiger galvanischer Elemente. Wenn wir bei dem oben angezogenen Element bleiben und Zink mit Zn, Silber mit Ag und die leitende Flüssigkeit, die durch Stückchen Pappe oder dgl., welche mit einer Salzlösung getränkt sind, vorgestellt wird, mit L bezeichnen, so können wir eine Voltasche Säule schematisch folgendermaßen darstellen: ZnLAGZnLAGZnLAGZnLAG; das Endglied Zn bildet den negativen Pol, das Endglied Ag den positiven Pol der Säule, und die Spannung ist im vorliegenden Falle fünfmal so groß wie die eines einzelnen Elementes; allerdings ist auch der elektrische Widerstand auf das Fünffache gewachsen. Anstatt Zn kann auch ein anderes unedles, am Anfang der Spannungsreihe, anstatt Ag ein anderes edles am Ende der Reihe stehendes Element gewählt werden; Billigkeit, möglichst hohe Spannung und sonstige Zweckmäßigkeitsrücksichten bestimmen die Wahl. Durch Nebeneinanderschaltung von mehreren Elementen oder, was auf das gleiche herauskommt, durch eine Vergrößerung des Querschnitts der Metall- und Flüssigkeitsschichten in einem einzigen Element kann, wie schon Volta bekannt war, keine Erhöhung der Spannung, sondern lediglich eine Widerstandsverminderung hervorgebracht werden.

Voltas Säule.

Die wissenschaftlichen Zeitschriften in den ersten Jahren des neuen Jahrhunderts waren gefüllt mit der Beschreibung von Versuchen mit der neuen Säule. Kein Wunder, daß ihre eigenartigen Wirkungen auch zu medizinischen Zwecken herangezogen wurden, und man findet Angaben über glückliche Kuren an Tauben u. dgl., die jedoch einer strengen Kritik nicht standhielten.

Aber als ein mächtiges Hilfsmittel für die elektrochemische Forschung hat sie sich in der Zukunft erwiesen.

Elektrochemische Beziehungen.

Daß zwischen den galvanischen und chemischen Beziehungen der Elemente untereinander ein inniger Zusammenhang bestand, mußte schon eine aufmerksame Betrachtung der Spannungsreihe zeigen, an deren einem Ende das unedelste, d. h. am leichtesten oxydierbare Element stand, während das andere Ende von dem edelsten Element gebildet wurde. Diese Schlußfolgerung wurde auch bald nach der Aufstellung der Spannungsreihe von J. W. Ritter (1798) gezogen, indem er sagte, daß die Metalle in der Ordnung in der Spannungsreihe aufeinander folgten, in der sie sich aus ihren Salzlösungen zu verdrängen imstande wären. Zink, Kupfer, Silber wäre die Aufeinanderfolge in der Spannungsreihe, und das Zink vermöchte aus Kupferlösungen das Kupfer und dieses aus Silberlösungen das Silber zu fällen.

Ritter.

Wir können diesen Satz als den Anfang der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnen, er ist ein glänzendes Zeugnis für den Scharfsinn seines Autors. Dieser war, 1776 zu Samitz in Schlesien geboren, damals erst 24 Jahre alt, lebte nach Vollendung seiner Studien als Privatgelehrter, wurde 1804 nach München an die Akademie berufen und starb dort 1810. Er war ein merkwürdiges Gemisch von Physiker und Mystiker, wie es zu jener Zeit nicht selten zu finden war. Die Lektüre seiner Abhandlungen ist wenig erfreulich, und seine bedeutenden Geistesgaben hinderten ihn denn schließlich auch nicht, einem Betrüger, der geheime Kräfte zu besitzen vorgab, zum Opfer zu fallen.

Wasserzersetzung durch die Säule.

Noch eine zweite wichtige Beobachtung haben wir ihm und Davy als ersten zu verdanken, nämlich die, daß die Voltasche Säule das Wasser zu zersetzen vermag in der Art, daß an dem mit dem negativen Pol der Säule verbundenen Draht Wasserstoff, an dem anderen Sauerstoff auftrat. Bemerkte wurde auch, daß die Wasserstoff entwickelnde Seite der Flüssigkeit alkalisch, die andere sauer wurde. Im Falle, daß an Stelle der Sauerstoffentwicklung Metallauflösung trat, blieb diese Flüssigkeitsseite neutral.

Psychologisch interessant ist es, daß Volta eine derartige Beobachtung nicht erwähnt, trotzdem man annehmen muß, daß er sie beim Experimentieren mit seiner Säule gemacht hat. Er brachte den chemischen Erscheinungen, die er als nebensächlich ansah, offenbar kein Interesse entgegen.

Wie schnell schon damals, ähnlich wie heute, rein wissenschaftliche Beobachtungen auch technisch zu verwerten gesucht wurden, zeigen die Bemühungen von Sömmering, der bereits 1809 die Fähigkeit der Säule, Wasser unter Gasentwicklung zu zersetzen, zur Herstellung eines elektrolytischen Telegraphen benutzen wollte, bei dem der Eintritt der Gasentwicklung zur Übermittlung von Zeichen dienen sollte. Erfolg hatte Sömmering nicht, auch ein Versuch, Napoleon I. für die Angelegenheit zu interessieren, schlug fehl, wobei dieser mißachtend die Äußerung tat: *C'est une idée germanique.*

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung erscheint Wasserstoff an dem einen Drahtende und Sauerstoff, räumlich davon getrennt, an dem andern. Diese Tatsache verursachte den Forschern viel Kopfzerbrechen. Man wußte,

daß Wasserstoff und Sauerstoff die beiden Bestandteile des Wassers wären, und man durfte zunächst erwarten, daß bei einer Zersetzung des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff räumlich beieinander auftreten würden. Eine plausible Erklärung für das tatsächliche Verhalten gab Ch. J. D. Freiherr von Grotthuss (1805), im Alter von 20 Jahren. Er hatte in Leipzig und Paris naturwissenschaftliche und namentlich chemische Studien gemacht und schrieb dann in Rom jene Abhandlung über die Wasserzersetzung, die seinen Namen bald in weiten Kreisen bekannt machte. Schon 1822 schied er auf seinem Gute im wilnaisch-litauischen Gouvernement, wo er in den letzten 15 Jahren in tiefer Einsamkeit seinen wissenschaftlichen Neigungen nachgegangen war, infolge furchtbarer körperlicher Leiden freiwillig aus dem Leben.

Grotthuss und
seine Theorie.

In seiner theoretischen Auseinandersetzung wirft er die Frage auf, „ob die beiden Produkte an den Polen von derselben Molekel Wasser herrühren oder von verschiedenen; im letzteren Falle fragt man, was aus dem Wasserstoff an dem Orte geworden ist, wo man nichts als Sauerstoff bemerkt, und was umgekehrt aus dem Sauerstoff an der Stelle wird, wo nur Wasserstoff auftritt“. Die Tatsache, daß die Voltasche Säule stets einen positiven und einen negativen Pol hat, bringt ihn auf den Gedanken, auch der Wassermolekel, die damals aus einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom bestehend gedacht wurde, Polarität zuzuerteilen, und er kommt zu folgender Auffassung: Taucht man zwei mit den beiden Polen der Voltaschen Säule verbundene Drähte in Wasser, so wird der eine mit positiver, der andere mit negativer Elektrizität geladen. In den zwischenliegenden Wassermolekeln teilt sich nun unter dem Einfluß dieser Ladungen die natürliche Elektrizität in der Art, daß die Wasserstoffatome positiv, die Sauerstoffatome negativ elektrisch werden, und die Molekeln nehmen nun eine geordnete Stellung ein, indem sie ihre positive Seite dem negativen Pol der Säule und ihre negative dem positiven Pol zukehren. Ist die Ladung der Drähte stark genug, so wird das am negativen Pol befindliche Wasserstoffatom aus dem Verbande der Molekel herausgerissen werden, seine Ladung mit der entsprechenden negativen des Drahtes neutralisieren und als unelektrischer gasförmiger Wasserstoff entweichen; das gleiche geschieht am anderen Drahtende mit einem Sauerstoffatome. Das am negativen Pol übriggebliebene Sauerstoffatom wird der benachbarten Wassermolekel das Wasserstoffatom entreißen, das dann übriggebliebene Sauerstoffatom wieder einer Nachbarmolekel das Wasserstoffatom, und eine solche abwechselnde Bildung und Zersetzung wird sich in der gleichen Art bis zum positiven Pol fortpflanzen, so daß auf diese Weise das dort übriggebliebene Wasserstoffatom sein Unterkommen im Molekelverbande findet. Alle Molekeln werden nun eine Drehung ausführen, damit wiederum dem negativen Pol ihre positive Seite und umgekehrt zugewandt ist, und die Elektrolyse kann, wie vorhin geschildert, weitergehen.

Die Einführung der Polarität und der abwechselnden Bildung und Zersetzung der Wassermolekeln war, wie man sieht, ein glücklicher Gedanke, der die begrifflichen Schwierigkeiten, welche dem getrennten Auftreten von

Wasserstoff und Sauerstoff anhafteten, mit einem Schläge bescitigte. Die Anschauungsweise fand auch alsbald Anklang und genügte lange Zeit.

Eine andere Schwierigkeit bereitete das Auftreten von Alkali am negativen und von Säure am positiven Drahtende. Man war sich nicht klar darüber, ob hier eine Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser vorläge, die zur Bildung dieser neuen Stoffe geführt hätte, oder ob diese aus den Verunreinigungen des Wassers stammten. Insbesondere die Versuche von Simon und von Davy klärten den Tatbestand auf. Davy. Humphrey Davy gehörte zu Beginn des 18. Jahrhunderts zu den angesehensten Chemikern, obwohl er erst 1778 in Cornwall geboren war. Wir haben ihn schon als Entdecker der Wasserzersetzung der Voltaschen Säule kennen gelernt. Seine Arbeiten auf dem Gebiete des Galvanismus waren 1801 von der französischen Akademie durch Verleihung der Napoleonsmedaille ausgezeichnet worden; seine späteren Arbeiten auf diesem Gebiet waren noch erfolgreicher, wie wir sogleich sehen werden. In rein chemischer Hinsicht sind in erster Linie seine Untersuchungen über das Chlor und die Salzsäure zu nennen: er wies nach, daß das erstere ein einfacher Stoff, also ein Element und die Salzsäure eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff sei, wodurch die alte Anschauung, daß alle Säuren Sauerstoff enthielten, zu Fall kam. Die nach ihm benannte Sicherheitslampe ist auch in Laienkreisen bekannt (vergl. S. 33, 47, 51).

Davy stellte sich unter Benutzung von goldenen Gefäßen und unter Anwendung weitgehender Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation chemisch reines Wasser her und zeigte, daß bei Benutzung von Platindrähten in einem solchen Wasser kein Alkali und keine Säure bei der Elektrolyse gebildet würden. Nur die Verunreinigungen, die in Gestalt von Salzen aus der Luft oder aus einem angreifbaren Gefäßmaterial wie Glas aufgenommen würden, lieferten bei ihrer Zerlegung durch den Strom die beobachtete alkalische und saure Reaktion.

Derselbe Forscher stellte im Anschluß an diese Versuche wichtige und interessante Studien an über die Wanderung von Basis und Säure, aus denen man sich damals das Salz direkt zusammengesetzt dachte und denen man polare Eigenschaften zuerteilte, zu den beiden Polen in wäßriger Lösung unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. Eine befriedigende Erklärung für seine Beobachtungen haben erst die neuen Theorien geliefert. Gekrönt hat er seine experimentellen Arbeiten mit der Darstellung der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse der Ätzalkalien bzw. Erdalkalien (1807 u. 1808), wodurch letztere, die man bisher für Elemente gehalten hatte, als zusammengesetzte Stoffe charakterisiert wurden. Die heute fabrikmäßig betriebene Gewinnung von Natrium geht auf ihn als ihren geistigen Urheber zurück. Es sind verschiedene Verfahren dafür bekannt. Bei dem ältesten, dem sogenannten Castnerschen, wird das geschmolzene Ätznatron nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Nach Einleitung der Elektrolyse genügt die Stromwärme zur Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur. Das an der Kupferkathode ausgeschiedene Natrium wird durch ein feinmaschiges Drahtnetz von der Nickel- oder Nickelstahlanode ferngehalten, an der Sauerstoff entweicht.

Darstellung der Alkalimetalle.

Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes schwimmt das Natrium auf der Schmelze und kann mit Löffeln abgeschöpft und in Formen erstarren gelassen werden.

Die Beobachtung, daß bei allen elektrolytischen Vorgängen und auch in der Säule selbst ein polarer Gegensatz besteht, war, wie vorhin berichtet, für Grotthuss der Anlaß gewesen, ihn auch auf die Wassermolekel zu übertragen. In noch weiter gehendem Maße wurde diese Einführung des elektrochemischen Dualismus in die Chemie von Davy und sodann von Berzelius vorgenommen und konsequent durchgeführt. Diese elektrochemischen Theorien waren zwar mit mancher Willkür behaftet, verknüpften aber die chemischen und elektrischen Vorgänge eng miteinander und leisteten namentlich in systematischer Hinsicht zunächst Vortreffliches. Ein Beispiel mag zur Veranschaulichung dienen, das darlegen soll, wie man sich die Bildung einer kompliziert zusammengesetzten Verbindung aus den einzelnen Bestandteilen zustande gekommen dachte.

Dem Kalialaun teilte man nach damaliger Schreibweise, abgesehen von seinem Wassergehalt, folgende Formel zu: $\text{KOSO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$. Der eine Bestandteil KOSO_3 wurde aus KO und SO_3 , KO aus K und O , und SO_3 aus S und O_3 durch Vereinigung entstanden gedacht. Für den anderen Bestandteil galt Analoges. Zur Erklärung der gegenseitigen Einwirkung, also der chemischen Affinität, war die Vorstellung entwickelt worden, daß zwar jedes chemische Elementaratom, wie ein Magnet, mit zwei Polen versehen, daß jedoch die Elektrizität des einen Pols vorherrschend oder konzentrierter gegenüber der des anderen wäre, so daß eine spezifische Unipolarität zustande käme, infolgedessen das einzelne Atom entweder ausgesprochen elektropositiv oder elektronegativ reagierte. Aber nicht nur ein ausgesprochen positives Atom könnte sich mit einem negativ unipolaren verbinden, sondern auch zwei positiv oder negativ unipolare könnten untereinander eine Verbindung eingehen, z. B. Schwefel (S) und Sauerstoff (O). Der Verwandtschaftsgrad hinge nicht nur von der spezifischen Unipolarität, sondern von der Stärke der Polarität im allgemeinen ab; der positive Pol des negativ unipolaren Schwefels vermöchte eine verhältnismäßig große Menge Elektrizität des negativen Pols des Sauerstoffs zu neutralisieren.

Im Beispiel mit dem Alaun reagierte zunächst das positiv unipolare Kaliumatom mit dem negativ unipolaren Sauerstoffatom, die entstandene Verbindung KO selbst enthielte einen Überschuß positiver Elektrizität infolge der stärkeren positiven Unipolarität des Kaliums im Vergleich zu der negativen des Sauerstoffs. Der Bildung von SO_3 aus Schwefel und Sauerstoff haben wir schon gedacht; die Verbindung SO_3 besäße natürlich einen Überschuß an negativer Elektrizität, infolge dessen könnten nun die positiv unipolare Verbindung KO und die negativ unipolare SO_3 selbst noch zu $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ zusammentreten, die ihrerseits noch etwas positiv unipolar wäre und mit der negativ unipolaren Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$ abermals in Reaktion zu treten vermöchte. Der schließlich resultierende Alaun wäre als praktisch elektrisch neutral zu betrachten.

Elektrochemischer Dualismus.

Wir sehen hier also bereits klar ausgesprochen, daß chemische Wirkungen durch elektrische Kräfte hervorgebracht werden. Die Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen, die ja in manchen Fällen mit Feuererscheinung verbunden ist, wurde als Folge der Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten angesehen und mit dem elektrischen Funken oder dem Blitz ausdrücklich in Parallele gestellt. Schwierigkeiten machte nur die Beantwortung der Frage, durch welche Kraft denn nun die beiden Atome nach der Reaktion, also nach Ausgleich des größten Teiles der entgegengesetzten Elektrizitäten noch zusammengehalten würden, denn bei den gewöhnlichen Erscheinungen der statischen Elektrizität träten anziehende Kräfte stets nur vor, nicht nach dem Ausgleich auf. In Ermangelung einer besseren Vorstellung wurde hier von einer besonderen Eigenschaft der Elektrizität gesprochen, die eben als chemische Verwandtschaft anzusprechen wäre und die in den gewöhnlichen Fällen nicht zum Ausdruck käme. Daß diese chemische Verwandtschaft trotz der fast verschwundenen Polarität dennoch elektrischer Natur sein müßte, wurde auch aus dem Umstande geschlossen, daß durch die elektrische Batterie die stärksten chemischen Verwandtschaften überwunden und die Bestandteile mit ihrer ursprünglichen Polarität regeneriert werden könnten. Diese von Berzelius scharf betonten Schwierigkeiten hat man neuerdings mit Hilfe der Elektronen zu beseitigen gesucht. Über die Frage aber, ob nur bei gewissen oder ob bei allen chemischen Verbindungen, auch bei denen, die keinerlei elektrisches Leitvermögen u. dgl. zeigen, die chemische Affinität elektrischer Natur sei, gehen die Meinungen noch auseinander.

Berzelius.

Berzelius selbst beschäftigte sich mit experimentellen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet nur am Anfang seiner Laufbahn, dann wandte er sich rein chemischen Forschungen zu und erwarb sich um die experimentelle und theoretische Entwicklung der anorganischen Chemie die größten Verdienste (vgl. S. 34 ff).

Im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts wurden fast ausschließlich qualitative Erwägungen und Beobachtungen angestellt. Es ist dies ja natürlich und der gewöhnliche Entwicklungsgang der verschiedenen Wissenschaftszweige. Erst mußte genügendes Tatsachenmaterial herbeigeschafft werden, dann erst konnte man einen Schritt weiter gehen und quantitative Beziehungen zu ermitteln sich bestreben. Wir haben schon angedeutet, daß namentlich die Einwirkung der Säule auf die Lösung vieler Stoffe und die dabei auftretenden Erscheinungen, besonders an den Polen, eingehend studiert worden waren.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie waren in nicht geringem Maße abhängig von der Entwicklung der rein physikalischen Seite der Elektrizitätslehre. Bevor nicht die Apparate und Anordnungen zur Messung von Stromstärke, Spannung und Widerstand dem Chemiker an die Hand gegeben wurden, und diese Begriffe selbst definiert waren, war die elektrochemische Forschung in enge Grenzen gebannt. Einen großen Fortschritt bedeuteten daher die Arbeiten von Georg Simon Ohm, der 1787 zu Erlangen geboren, als Lehrer und Professor verschiedener Schulen, zuletzt in München tätig war

Ohm und sein
Gesetz.

und dort 1854 starb. 1825 entdeckte er das nach ihm genannte Ohmsche Gesetz, um dessen Anerkennung er harte Kämpfe zu bestehen hatte. Dieses Gesetz unterschied die drei Begriffe Stromstärke, Widerstand und Spannung nicht nur scharf voneinander, sondern setzte sie in bestimmte Beziehung: die Stromstärke, d. i. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge ist proportional der Spannung, umgekehrt proportional dem Widerstand. Spannung und Widerstand sind zwei voneinander unabhängige Größen. Das Gesetz, das zunächst nur für Leiter erster Klasse aufgestellt war, gilt auch für Leiter zweiter Klasse, wobei aber zu beachten ist, daß an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse stets besondere elektrische Spannungen auftreten, die zu berücksichtigen sind. Es gilt ferner für einen ganzen Stromkreis wie für jeden einzelnen Teil, wenn nur unter Spannung dann die Spannung zwischen den beiden Enden des Teiles verstanden wird. Allerdings kommen auch Ausnahmen von diesem Gesetz vor.

An dieser Stelle sei zur Veranschaulichung erwähnt, daß man jetzt die Einheit des Widerstandes mit dem Namen Ohm, die der Stromstärke mit dem Namen Ampère, die der Elektrizitätsmenge mit dem Namen Coulomb und die der Spannung mit dem Namen Volt (von Volta) bezeichnet. Unter 1 Ohm wird der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° verstanden, unter 1 Ampère die Stromstärke, welche in der Sekunde 0,3294 mgr Kupfer aus einer zweiwertiges Kupfer enthaltenden Lösung ausscheidet; die dabei durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge heißt 1 Coulomb. Die Spannung endlich, die zwischen den beiden Polen eines Bleiakкумуляtors von bestimmter Konstruktion im ungeschlossenen Stromkreise herrscht, ist gleich 2 Volt. Gebraucht man diese Einheiten, so nimmt das Ohmsche Gesetz, indem der Proportionalitätsfaktor dann gleich 1 wird, die einfache Gestalt an: $\text{Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}$. Sind zwei Größen bekannt, so läßt sich die dritte unmittelbar berechnen.

Erst die Aufstellung dieses Gesetzes ermöglichte die späteren Forschungen auf dem Gebiete des Widerstandes von Lösungen bzw. des reziproken Wertes: der Leitfähigkeit von Lösungen, welche Forschungen wichtige Aufschlüsse über die Konstitution der Lösungen geben sollten. Zu bemerken ist übrigens, daß neben dem Ohmschen Widerstand kurze Zeit darauf Fechner noch einen weiteren Widerstandsbegriff einführte, den des Übergangswiderstandes, der an den Übergangsstellen von Leitern erster und zweiter Klasse vorhanden sein sollte. Dieser Übergangswiderstand hat noch wiederholt eine Rolle gespielt, er ist aber jetzt aufgegeben. Er kann vorgetäuscht werden entweder durch Bildung eines schlecht leitenden Überzuges an den Übergangsstellen, bzw. durch Entstehung einer isolierten Gasschicht oder durch Änderung der an dieser Stelle vorhandenen Spannung infolge Auftretens von Zersetzungsprodukten bei Stromdurchgang. Letztere mit dem Namen der Polarisation bezeichnete Erscheinung war schon von Ritter beobachtet und ist seither in ungemein zahlreichen Abhandlungen eingehend studiert worden. Wir kommen darauf noch zu sprechen.

Faraday und
seine Ent-
deckungen.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete quantitativer Beziehungen verdanken wir Michael Faraday, einem Manne von ungewöhnlichen Geistesgaben. Faraday war 1791 in Newington in ärmlichen Verhältnissen — sein Vater war Schmied — geboren und in seinem zwölften Lebensjahr zu einem Buchbinder in die Lehre gekommen. Dort hatte er Gelegenheit, viel zu lesen, unter anderem auch einen Artikel über Elektrizität in einer Enzyklopädie, der ihn stark fesselte und den Wunsch in ihm erweckte, die Handelsgeschäfte, die er haßte, im Stiche zu lassen und sich der Wissenschaft zu widmen, die ihre Jünger, wie er meinte, mit freiem und lebenswürdigem Geiste erfüllte. Nach anfänglichem Abraten nahm ihn Davy, dessen Vorlesungen er besucht und an den er sich gewandt hatte, als Hilfsarbeiter, der aber zum Teil recht niedrige Funktionen zu verrichten hatte, in sein Laboratorium. Schon 1827 wurde er infolge seiner aufsehen erregenden Entdeckungen Davys Nachfolger an der Royal Institution und wirkte dort mit seltenem Erfolge bis 1867. Er war ein ausgezeichnete Experimentator, und seine theoretischen, durchaus originellen Anschauungen sind, obwohl er ohne mathematische Schulung war, vielfach grundlegend geworden.

In der ersten Hälfte der dreißiger Jahre des Jahrhunderts legte er seine elektrochemischen Untersuchungen in einer Reihe von Abhandlungen der Royal Institution vor. Zunächst hatte er in umfassender Weise untersucht, ob es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die unabhängig von ihrer Entstehung durch Reibung oder durch Betätigung der Voltaschen Säule stets die gleichen Wirkungen auszuüben imstande wäre; eine Frage, die schon Volta selbst aufgeworfen, in beschränktem Maße untersucht und bejahend beantwortet hatte. Nachdem Faraday qualitativ die Identität der Elektrizitäten verschiedenen Ursprungs festgestellt hatte, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlaßten chemischen und magnetischen Wirkung und fand, daß diese drei Größen einander proportional waren.

Ein zweites Gesetz fand er beim Vergleich der durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen. Man kann den Vergleich am einfachsten in der Weise vornehmen, daß man die zu untersuchenden leitenden Stoffe, gewöhnlich in ihrer wäßrigen Lösung, in einem und demselben Stromkreis hintereinander schaltet. Das Ergebnis ist, daß unabhängig von der Konzentration der Lösungen, ihrer Temperatur, der Größe der Pole und von sonstigen Umständen die gleichzeitig an den Polen ausgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung, eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydsalzlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, daß auf 1 g Wasserstoff in der ersten Lösung 200 g Quecksilber in der zweiten und 100 g in der dritten Lösung kommen; die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 1 : 2, entsprechend ihrer Wertigkeit. Diese Tatsache ist auch für die Technik von Wichtigkeit, denn je nach der Wertigkeitsstufe des be-

treffenden Metalls wird man mit derselben Strommenge mehr oder weniger Metall gewinnen können. Aus einer Lösung mit gemischten Wertigkeitsstufen, z. B. mit einwertigem und zweiwertigem Kupfer, können unter Umständen Kupfermengen erhalten werden, die einer zwischen 1 und 2 gelegenen Wertigkeit entsprechen. Derartige Fälle bedürfen einer gesonderten Betrachtung.

Der Inhalt obiger beider Sätze wird gewöhnlich als das Faradaysche Gesetz bezeichnet. Die Hilfsmittel, die Faraday zu Gebote standen, gestatteten ihm nicht, die strenge Exaktheit seines Gesetzes festzustellen, diese haben dann spätere Forscher nachgewiesen. Doch kann sie naturgemäß nur so lange vorhanden sein, als es sich um Leiter zweiter Klasse handelt. Liegen Leiter erster Klasse oder Mischungen beider Arten vor, so müssen natürlich Abweichungen auftreten, und man kann nun umgekehrt das Faradaysche Gesetz als Kriterium benutzen, ob es sich in einem zu untersuchenden Falle um Leiter erster oder zweiter Klasse handelt.

Es mutet merkwürdig an, wenn wir erfahren, daß dieses auf rein experimenteller Feststellung beruhende Gesetz bald heftig, namentlich von Berzelius, befehdet und seine Richtigkeit bestritten wurde. Der Widerspruch war durch ein Mißverständnis veranlaßt. Trotz der Arbeiten von Ohm, die wir vorhin besprochen haben, war die Kenntnis der elektrischen Grundbegriffe noch recht mangelhaft, und Faraday selbst, der jene Arbeiten nicht zu kennen schien, war noch keineswegs zu völliger Klarheit und zu einer scharfen Unterscheidung von elektrischer Spannung und von Elektrizitätsmenge durchgedrungen. Das Faradaysche Gesetz gibt die Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge und den zersetzten Stoffmengen an, es sagt aber nichts aus über die zur Zersetzung nötige elektrische Energie. Um diese letztere zu erhalten, muß man die Elektrizitätsmenge noch mit der betreffenden Spannung multiplizieren, die von der Natur des zu zersetzenden Stoffes abhängt. Das Produkt von bewegter Elektrizitätsmenge und der zwischen zwei Punkten gemessenen Spannung gibt den Betrag der längs dieses Leiterstückes verbrauchten elektrischen Energie an. Messen wir die Spannung zwischen zwei in eine Flüssigkeit tauchenden Polen, so haben wir hier zwei Teile zu unterscheiden; der eine Teil ist nach dem Ohmschen Gesetz: $\text{Ampère} \times \text{Ohm} = \text{Volt}$ aus der Stromstärke und dem Widerstande des Leiterstückes unmittelbar berechenbar, stellt die Vernutzung der Energie, d. h. den Betrag dar, der in Wärme verwandelt wird, und kann durch Verkleinerung des Widerstandes und der Stromstärke auf ein Minimum herabgedrückt werden. Der andere Teil gibt den Wert an, der zur chemischen Arbeitsleistung notwendig ist, und spielt die oben angedeutete wichtige Rolle. Damals war man nun der irrümlichen Meinung, das Faradaysche Gesetz sage aus, daß zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand nötig sei. Dies erschien den Fachgenossen mit Recht unmöglich, da die Festigkeit des Zusammenhaltes der durch den elektrischen Strom getrennten Bestandteile in den verschiedenen Verbindungen nicht gleich sein konnte.

Von Faraday stammt auch die noch heute gebräuchliche Nomenklatur. Die beim Durchgang des Stromes durch einen Leiter zweiter Klasse sich bewegenden ponderablen Teilchen nannte er Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden Kationen, die anderen Anionen. Die ersteren wanderten zur Kathode, die zweiten zur Anode, welche Namen er den Berührungsstellen der Leiter erster und zweiter Klasse gab; der Gesamtname dafür war Elektrode. Die Leiter zweiter Klasse selbst nannte er Elektrolyte.

Leitung und
Art der Ionen.

Die Grotthuss'sche Theorie gab eine ausreichende Erklärung für das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse und veranschaulichte auch in glücklicher Weise den Vorgang der Wanderung der positiven und negativen Bestandteile der Molekeln zu den Elektroden durch die Annahme ihrer abwechselnden Wiedervereinigung und Spaltung. Nun zeigte aber reines Wasser eine sehr geringe Leitfähigkeit, die erst durch Zusatz von Säuren, Basen oder Salzen sehr hohe Werte annehmen konnte. Was bewirkte nun die Leitung? Der zugesetzte Stoff oder das Wasser, das jetzt auf irgend eine Weise besser leitend geworden wäre, oder beide zusammen? Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive und negative Ionen zu bezeichnen seien, war man nicht einig. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, daß z. B. im schwefelsauren Natrium, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wäre, die zu den Elektroden wanderten. Später wurden von manchen Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichnet.

Daniell.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells, eines Landsmanns und Zeitgenossen von Faraday, geb. 1790 zu London, seit 1831 Professor der Chemie am Kings College in London, gestorben 1845, erledigt, die Frage der Beteiligung des Wassers an der Leitung allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen. Daniell elektrolysierte eine wäßrige Lösung von schwefelsaurem Natrium und von verdünnter Schwefelsäure in dem gleichen Stromkreis und fand, daß die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff untereinander und daß ferner die an den Elektroden des ersten Elektrolyten entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargetan. Nach ihr hätte, gemäß dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden sein, also eine doppelte elektrolytische Aktion stattgefunden haben müssen, was dem Faradayschen Gesetz widersprach. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, daß Na als positives, SO_4 als negatives Ion anzunehmen wären, die an den Elektroden entladen würden, unter Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf das Wasser einwirkten und Alkali bzw. Säure bildeten. Die entstandenen Mengen Alkali und Säure müßten dann mit den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz könnte die Leitung vermittelt haben, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff müßte sekundär sein; denn würde sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung

beteiligen, so könnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Säure- und Basismengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen.

Dieser letzte Schluß war vom Standpunkte der damaligen Anschauungen ganz sachgemäß, aber er ist, wie schon erwähnt, jetzt nicht mehr beweiskräftig, wenn auch tatsächlich die Leitung des Stromes fast ausschließlich durch die gelösten Stoffe und nicht durch das Wasser geschieht. Die entstandenen Alkali- und Säuremengen sind davon unabhängig, ob Wasserstoff primär oder sekundär entwickelt wird, die neue durch die später zu besprechende elektrolytische Dissoziationstheorie geschaffene Auffassung von der Konstitution der Elektrolyte wird dies unmittelbar erkennen lassen.

Die Ansichten Daniells über die Ionen wurden angenommen und durch die späteren Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigt. Man betrachtet heutzutage als positive Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale, z. B. H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , NH_4^+ , $NH_3(CH_3)^+$, als negative die übrigbleibenden Reste der Verbindungen z. B., \overline{OH} , $\overline{NO_3}$, \overline{Cl} , \overline{Br} , $\overline{Fe(Cy)_6}$, $\overline{Fe(Cy)_6}$. Den verschiedenwertigen positiven Ionen eines und desselben Metalls entsprechen die verschiedenwertigen isomeren negativen Ionen.

Daniell hat sich ein weiteres Verdienst durch die Konstruktion des nach ihm benannten galvanischen Elementes erworben. Bis zu seiner Zeit bediente man sich sogenannter Voltascher Einzelzellen oder Säulen, bei denen stets je zwei Metalle in eine einzige Flüssigkeit tauchten. Diese Elemente zeigten an ihrer Kathode stets Wasserstoffentwicklung und hatten den Nachteil, daß ihre im allgemeinen nicht erhebliche Spannung während des Gebrauches nicht konstant blieb, sondern dauernd abnahm. Durch Verwendung zweier Flüssigkeiten, von denen eine jede an der einzelnen Elektrode befindliche die Lösung eines Salzes des zugehörigen Elektrodenmetalls vorstellt, kann man jenen Übelstand bis auf ein Minimum beseitigen. Daniell speziell wählte die Anordnung: Zink /verd. Schwefelsäure bzw. Zinksulfatlösung/ gesättigte Kupfersulfatlösung mit festem Kupfervitriol /Kupfer mit ca. 1,1 Volt Spannung, bei deren Betätigung, wie er feststellte, Zink an der Anode nach dem Faradayschen Gesetz gelöst und Kupfer an der Kathode ausgeschieden wurde. Die beiden Lösungen wurden durch eine dünne für Flüssigkeiten durchlässige Tonplatte voneinander getrennt.

Die Wasserstoffentwicklung lernte man übrigens auch an der Einflüssigkeitszelle durch Anwendung von Oxydationsmitteln beseitigen; so stellt das sogenannte Chromsäure- oder Groveelement die Kombination: Zink /Lösung von Chromsäure/ Kohle vor und arbeitet ohne Gasentwicklung, indem an ihre Stelle die Reduktion der Chromsäure tritt. Ein solches Element vermag wohl anfangs eine hohe Spannung (ca. 2,0 Volt) zu liefern, die aber mit steigendem Zink- und fallendem Chromsäuregehalt stetig schwächer wird.

Neuerdings, seit Entwicklung der städtischen elektrischen Zentralen, die vielfach Gleichstrom liefern, bedient man sich nur noch wenig der galvanischen Elemente und ersetzt sie gern durch Akkumulatoren, von denen der gebräuch-

lichste der Bleiakкумуляtor ist. In geladenem Zustand ist seine positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt, der Elektrolyt ist ca. 20%ige Schwefelsäure. Bei seiner Betätigung entsteht an beiden Elektroden Bleisulfat, während die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Da er durch Aufladen mit dem Strom einer Zentrale leicht regeneriert werden kann und eine lange Lebensdauer bei sachgemäßer Behandlung besitzt, außerdem eine ziemlich befriedigende Konstanz der Spannung aufweist, so erfreut er sich großer Beliebtheit.

Für Normalelemente freilich, das sind solche, welche bei nicht zu hoher Stromdichte d. h. Stromstärke pro Einheit der Elektrodenoberfläche vollkommen konstante Spannung geben sollen, muß man bei dem Daniellschen Typus bleiben. Am häufigsten im Gebrauch ist jetzt das Weston- oder Kadmium-Normalelement, bestehend aus Kadmium (besser 10—13prozentiges Kadmium-amalgam)/ Paste von Kadmiumsulfat/ Paste von Quecksilberoxydulsulfat/ Quecksilber, das nach Vorschrift hergestellt eine Spannung von $1,0183 - 0,00038(t-20)$ Volt besitzt, wobei für t die Temperatur des Zimmers in Celsiusgraden einzusetzen ist.

Es sei noch erwähnt, daß man die Elemente außer in konstante und inkonstante auch in umkehrbare und nicht umkehrbare sondert. Zur ersten Klasse gehören vor allem die Normalelemente. Denken wir uns die elektromotorische Kraft (EK) eines solchen Elementes durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert; verringern wir die letztere ein wenig, so betätigt sich das Normalelement, indem Kadmium in Lösung geht und Quecksilber sich ausscheidet. Erhöhen wir sie, so findet der umgekehrte Vorgang, nämlich die Auflösung von Quecksilber und die Ausscheidung von Kadmium statt, und es kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, daß die maximale bei seiner Betätigung zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das Voltasche Element: Zink /verdünnte Schwefelsäure/ Silber. Bei seiner Betätigung geht Zink in Lösung, und Wasserstoff wird am Silber ausgeschieden und entweicht. Aus diesem Umstand ist schon ersichtlich, daß der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn ein Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchgeschickt wird. Es geht dann vielmehr Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink entwickelt.

Galvanoplastik
und Galvanostegie.

Die Beobachtung, daß das an der Kathode im Daniellelement ausgeschiedene Kupfer sich allen Unebenheiten anpaßte, führte H. M. Jacobi Ende der dreißiger Jahre zur Entdeckung der Galvanoplastik, nachdem einzelne Beobachtungen in dieser Hinsicht schon am Anfang des Jahrhunderts gemacht worden waren. Dieser Zweig der Elektrochemie hat sich bekanntlich zu einer weitverbreiteten Technik ausgewachsen, in der leitende oder durch passende Überzüge leitend gemachte Körper mit den verschiedensten Metallen oder auch mit Legierungen überzogen werden. Man hat hier zwei Abteilungen

zu unterscheiden: die eigentliche Galvanoplastik, bei der die Metallniederschläge, von ihrer Unterlage getrennt, eine Nachbildung derselben vorstellen, und die Elektroplattierung oder Galvanostegie, bei der es sich um die Bildung eines schützenden bzw. das Objekt veredelnden Überzuges handelt, der unter Umständen recht dünn ist und stets mit der Unterlage innig verbunden sein soll.

In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts, 50 Jahre nach ihrer Aufstellung, begann man ernstlich die Unzulänglichkeit der Grotthuss'schen Hypothese zu empfinden. Clausius, geboren 1822 in Pommern, gestorben 1888 als Professor der Physik in Bonn, hochverdient um die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie und der kinetischen Gastheorie, hob zuerst ihren Widerspruch mit der Erfahrung scharf hervor. Nach Grotthuss durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst dann eintreten, wenn die Kraft der Elektrizitätsquelle und die davon abhängige Ladung der Elektroden so groß geworden war, daß die entgegengesetzt elektrisch geladenen Teilchen aus dem Molekularverbände getrennt werden konnten. Darnach mußte man erwarten, daß, wenn die angewandte Kraft zu gering war, keine Leitung durch den Elektrolyten, also Stromlosigkeit vorhanden wäre. In der Tat fand man aber, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, nämlich bei Vermeidung von Polarisation, wie z. B. bei der Anordnung Silber, Silbernitratlösung, Silber, bereits bei Anlegung einer minimalen Spannung Leitung eintrat, und das Ohmsche Gesetz für das reine Phänomen der elektrolytischen Leitung von der Spannung Null an gültig war. Daraus ergab sich eigentlich der Schluß, daß zur Trennung der Ionen aus dem Molekularverbände gar kein Arbeitsaufwand nötig ist, oder mit anderen Worten, daß die einzelnen Ionen frei und unverbunden in der Flüssigkeit vorhanden sind, was wir auch heutzutage annehmen. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten aber Clausius, diesen Schluß in aller Strenge zu ziehen, und er schlug einen Mittelweg ein. Entsprechend den Annahmen der kinetischen Gastheorie stellte er sich vor, daß positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest miteinander verbunden wären, sondern sich in einem Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, daß die Schwingungen so lebhaft würden, daß etwa das positive Teilchen zu dem negativen der Nachbarmolekel in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beiden zusammen weiterschwingen und die nun freigewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen in eine begünstigte Lage kommen usf., so daß auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven und negativen Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wirkte auf die Flüssigkeitsteilchen eine elektrische Kraft, so würde der Austausch und das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern solche Zerlegungen, bei denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgten, würden erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtete man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so würden nun offenbar mehr positive Teilchen in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung

Clausius und
seine Theorie der
Leitung.

hindurchgehen. Da für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so könnte man sagen, es bewege sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildete den galvanischen Strom in der Flüssigkeit.

Hittorf; Wanderung der Ionen.

Der Fortschritt in den Anschauungen von Clausius gegenüber denen von Grotthuss bestand also darin, daß durch den Strom nicht eine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der geladenen Teilchen nach den Elektroden hin bewirkt wurde. Zur selben Zeit etwa begannen die Arbeiten W. Hittorfs über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, die zu den klassischen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet gezählt werden müssen. Hittorf war 1824 zu Bonn geboren und seit 1852 Professor der Physik und Chemie an der Akademie zu Münster; er lebt noch heute, seit vielen Jahren im Ruhestand. Außer den elektrochemischen Arbeiten hat er wertvolle Untersuchungen über die mehrfachen Spektren der Elemente und die in verdünnten Gasen stattfindenden Entladungen angestellt, wobei er die Kathodenstrahlen entdeckte. Auch auf rein chemischem Gebiet knüpfen sich an seinen Namen wichtige Entdeckungen.

In seinen hier zu besprechenden Untersuchungen behandelt er die Frage, wie das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zueinander sei. Man neigte bis dahin im allgemeinen der Ansicht zu, daß die beiden Ionen gleich schnell wanderten, und die Tatsache, daß bei der Zersetzung an den Elektroden nach dem Faradayschen Gesetz äquivalente Mengen der Zersetzungsprodukte auftraten, schien eine Bekräftigung dieser Ansicht. In Wahrheit hat aber der Vorgang der Zersetzung an den Elektroden und alle damit zusammenhängenden Erscheinungen wie Polarisierung usw. direkt nichts mit dem Vorgang der Leitung zu tun. Erst die strikte Trennung dieser Verhältnisse gewährte einen klaren Einblick.

Hittorf erkannte mit scharfem Blick, daß die an den Elektroden während der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsänderungen die relative Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen zu bestimmen gestatten müßten. Sehen wir zu, wie das möglich ist.

Die Elektrizitätslehre sagt uns, daß in einem Stromkreis die Stromstärke in jedem Querschnitt gleich sein müsse. Ob aber dabei nur positive Elektrizität in der einen oder nur negative Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung fließen müsse, oder etwa zu einem Viertel positive und zu drei Vierteln negative, darüber macht sie keine Aussage, stellt es vielmehr frei. Denn die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist gleichwertig der Bewegung negativer in der entgegengesetzten, weswegen wir formal berechtigt sind, die gesamte Elektrizität in der einen Richtung wandernd zu denken. Man hat bei den Metallen als Wanderungsrichtung der Elektrizität die der positiven angenommen, neuerdings hat sich aber ergeben, daß bei ihnen lediglich außerordentlich kleine negativ geladene Teilchen, die Elektronen, wandern. In

einem Elektrolyten wandern beide Teilchen. Für eine gleich schnelle Wanderung liegt kein allgemeiner Grund vor. Tatsächlich sind die Wanderungsgeschwindigkeiten nur ausnahmsweise gleich. Wasserstoff- und Chlorion z. B. zeigen bei gleichen wirkenden elektrischen Kräften in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur Wanderungsgeschwindigkeiten, die sich wie 5 : 1 verhalten. Bei einem festen Elektrolyten, dem Glas, kennen wir einen Fall, wo das negative Ion überhaupt nicht wandert, sondern nur das positive.

Denken wir uns zwischen zwei parallelen Wandungen eines Gefäßes, die als Elektroden ausgebildet seien, dreißig Grammäquivalente Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung und den Inhalt durch zwei den beiden Elektroden parallele durchlässige Scheidewände in drei gleiche Teile geteilt. Wir leiten nun die Elektrizitätsmenge F durch die Lösung, die gerade genügen soll, um an der Elektrode A ein Grammäquivalent Wasserstoff und an der Elektrode B ein Grammäquivalent Chlor auszuschleiden, die wir uns entfernt denken. Die gleiche Elektrizitätsmenge F muß durch jeden beliebigen Querschnitt, also auch durch die beiden Scheidewände C (benachbart A) und D (benachbart B) gegangen sein. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent H^+ mit $\frac{1}{2} F$ aus BD durch die Abteilung DC nach AC hinüber und $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent \bar{Cl} mit ebenfalls $\frac{1}{2} F$ von AC durch CD nach DB herüber gewandert sein, zusammen 1 Grammäquivalent Ionen durch jeden Querschnitt. Da aus AC 1 Grammäquivalent H^+ durch Zersetzung entfernt, $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in AC jetzt noch $9\frac{1}{2}$ Grammäquivalente H^+ und, da $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent \bar{Cl} von AC fortgegangen ist, auch genau soviel \bar{Cl} . Durch eine ähnliche Betrachtung finden wir auch für DB $9\frac{1}{2}$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff. Daraus folgt, daß bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit die Konzentrationsabnahme des Elektrolyten in AC und BD einander gleich und zusammen gleich der Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyten sein muß. In der mittleren Schicht ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung erhalten geblieben, weil genau so viel Ionen immer hinzugekommen wie fortgewandert sind. Diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Wenn die H^+ fünfmal so schnell wandern wie die \bar{Cl} , so werden beim Hindurchleiten der Elektrizitätsmenge F $\frac{5}{6}$ Äquivalente H^+ mit $\frac{5}{6} F$ von BD durch DC nach AC und $\frac{1}{6}$ Äquivalente \bar{Cl} mit $\frac{1}{6} F$ von AC durch CD nach DB wandern, zusammen wieder ein Grammäquivalent Ionen mit der Ladung F durch einen jeden Querschnitt. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil ist offenbar wieder nicht geändert, sondern nur die in AC und BD. Rechnen wir die Änderung wie oben aus, so befinden sich in AC, an der Kathode, noch $9\frac{5}{6}$, in BD, an der Anode, nur noch $9\frac{1}{6}$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff, oder in AC ist ein Verlust von $\frac{1}{6}$, in BD von $\frac{5}{6}$ Äquivalent eingetreten. Wir entnehmen aus diesen beiden Beispielen die Regel: Der Verlust an der Kathode verhält sich zum Verlust an der Anode wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions l_A zu der des Kations l_K .

Statt mit Verlusten rechnet man gewöhnlich mit den übergeführten Mengen. Setzen wir die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Mengen des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten gleich $1 - n$ — beide sind ja gleich nach dem Faradayschen Gesetz —, und ist der Bruchteil n des Anions von der Kathode zur Anode durch Wanderung übergeführt, so muß der Bruchteil $1 - n$ des Kations von der Anode zur Kathode übergeführt worden sein. Diese experimentell feststellbaren Werte n und $1 - n$ nennt man die Überführungszahlen des Anions bzw. des Kations, und ihr Verhältnis gibt uns nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten; es gilt $\frac{n}{1-n} = \frac{I_A}{I_K} = \frac{\text{Verlust an der Kathode}}{\text{Verlust an der Anode}}$. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ohne weiteres $n = \frac{I_A}{I_K + I_A}$ und $1 - n = \frac{I_K}{I_K + I_A}$. n und $1 - n$ stellen also die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden entsprechenden Ionen, d. h. das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des einzelnen Ions zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionen vor. Bei mehrwertigen Ionen muß auf die Wertigkeit entsprechende Rücksicht genommen werden.

Bei flüchtiger Überlegung ist man zunächst der Meinung, daß bei schnellerer Wanderung des einen Ions eine Anreicherung dieser Ionenart an der einen Elektrode und eine entsprechende Verarmung an der andern eintreten müßte. Dies ist, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall und wäre auch unmöglich, weil sonst freie elektrostatische Ladungen auftreten müßten, zu deren Herstellung ein enormer nicht zur Verfügung stehender Arbeitsaufwand nötig wäre. Aus dem gleichen Grunde müssen stets in einem bestimmten Volum des Elektrolyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden sein, und andererseits muß bei der Ausscheidung an den Elektroden stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verlassen, wie es das Faradaysche Gesetz verlangt. Unmittelbar an den Elektroden, wo ja nur positive oder nur negative Ionen ausgeschieden werden, geht natürlich auch die Stromleitung anders vor sich als in der Mitte des Elektrolyten, es geht hier nur positive bzw. nur negative Elektrizität durch den Querschnitt.

Man könnte noch die Frage stellen: Wie kann an einer Elektrode ein Grammäquivalent Cl ausgeschieden werden, wenn nur $\frac{1}{6}$ Grammäquivalent durch Wanderung zur Elektrode geführt wird? Darauf ist zu erwidern, daß an den Elektroden stets ein Überschuß von Ionen vorhanden ist, so daß jederzeit mehr ausgeschieden werden können, als durch Wanderung hinzukommen. Die gewöhnliche Diffusion greift hier helfend ein.

Bei gemischten Elektrolyten, etwa in einer Lösung von Chlorkalium und Bromnatrium, beteiligen sich beide Elektrolyte an der Wanderung im Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Die Tatsache, daß an der positiven Elektrode nur Chlor und kein Brom, wenigstens nicht in wägbarer Menge, ausgeschieden wird, zeigt aufs deutlichste, daß, wie schon vorhin betont, die Phänomene der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden scharf auseinanderzuhalten sind.

Diese Überföhrungszahlen, die sich mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur ändern, sind späterhin für viele Ionen bestimmt worden und gewähren wichtige Einblicke in die Konstitution der Elektrolyte. Vor allem gestatten sie auch in Verbindung mit Molekulargewichtsbestimmungen die Feststellung der Ionen, in die ein Elektrolyt zerfällt. Diese Ionen können je nach der Konzentration der Lösung infolge von Komplexbildung verschieden sein, und so finden wir denn auch vielfach starke Änderungen der Überföhrungszahlen mit Änderung der Konzentration. Eine gewisse Änderung tritt allerdings auch bei unveränderter Ionenbildung ein, denn mit steigender Konzentration werden die Ionen durch die nicht leitenden Teilchen stärker und stärker gehindert werden. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt die Überföhrungszahl konstant. Von der bei der Messung angewandten Stromstärke ist die Überföhrungszahl stets unabhängig.

Als Hittorf zuerst mit seinen Anschauungen hervortrat, erfuhr er großen Widerspruch, ja geradezu Ablehnung, und es hat ca. 3 Jahrzehnte gedauert, bis sie zur allgemeinen Anerkennung kamen.

Während der Streit um die Hittorfschen Arbeiten ausgefochten wurde, Leitfähigkeit der Elektrolyte. bemühten sich die Physiker, neue und bequeme Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten zu schaffen. Bei Leitern erster Klasse war diese Sorge nach Aufstellung des Ohmschen Gesetzes durch die Methode von Wheatstone erledigt. Bei Leitern zweiter Klasse störte aber die bei Stromdurchgang an den Elektroden in den meisten Fällen auftretende Polarisierung, deren Betrag außerdem schwankte. Diese Schwierigkeiten wurden durch mehr oder minder gute Methoden zu überwinden gesucht, die wir aber übergehen können, da sie alle durch die Methode von Friedrich Kohlrausch verdrängt wurden, deren erste Anfänge ins Jahr 1869 reichen und die bald nach mannigfachen Verbesserungen gern benutzt wurde. In ihrer heutigen Gestalt beruht sie auf der Anwendung von Wechselströmen von hoher Frequenz, die mit Hilfe eines kleinen Induktors mit Unterbrecher erzeugt werden, und von unangreifbaren Platinelektroden, die zur Erzielung einer großen Oberfläche platinieren sind; dadurch wird die Polarisierungswirkung des einzelnen Stoßes unschädlich gemacht, und wir können den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen, wenn wir uns nur mit Rücksicht auf den angewandten Wechselstrom eines Telefons zur Nulleinstellung bedienen.

Fr. Kohlrausch war 1840 zu Rinteln geboren, lehrte an verschiedenen Friedrich Kohlrausch. Universitäten und war schließlich von 1895—1905 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. 1910 starb er im Ruhestande. Ihm verdanken wir auf unserem Gebiet mustergültige Messungen und die Einführung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit.

Unter spezifischer Leitfähigkeit κ versteht man ganz wie bei Leitern erster Klasse die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit, die ein Flüssigkeitszylinder von 1 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe hat. Speziell für Lösungen, mit denen wir es vorzugsweise zu tun haben, hat sich jedoch der Begriff der spezifischen Leitfähigkeit als ungeeignet für numerische Beziehungen

erwiesen. Bei ihnen hängt die Leitfähigkeit fast ausschließlich vom gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmäßig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die zwischen zwei 1 cm voneinander entfernten parallelen unangreifbaren Elektroden 1 Grammäquivalent gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die äquivalente Leitfähigkeit Λ . Zwischen der spezifischen Leitfähigkeit, die nach der Kohlrauschschen Methode leicht zu bestimmen ist, und der äquivalenten Leitfähigkeit herrscht nun die Beziehung $\Lambda = \kappa\varphi$, wo φ das Volum in ccm bedeutet, in dem ein Grammäquivalent gelöst ist; da uns φ bekannt oder leicht zu ermitteln ist, so können wir auch ohne weiteres zur Kenntnis von Λ gelangen.

Kohlrausch setzte seine Messungen in Beziehung zu denen von Hittorf und gelangte so zu wichtigen Schlüssen. Wir werden zu ihrer Erörterung aber erst nach Besprechung der elektrolytischen Dissoziationstheorie übergehen, weil das Verständnis auf dieser Grundlage leichter ist.

Chemische
Theorie des
galvanischen
Elementes.

Die Ansicht Voltas, daß die Spannung der galvanischen Kette ihren Sitz lediglich an der Berührungsstelle der beiden Metalle hätte, war inzwischen immer lebhafter, zumal von de la Rive, bekämpft worden, und die Anhänger einer chemischen Theorie der galvanischen Kette hatten gegenüber den Verfechtern der reinen Kontaktelektrizität stark an Boden gewonnen. Zu Voltas Zeiten war das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch nicht aufgestellt, und er wußte nichts davon, daß die Energie des galvanischen Stromes nur auf Kosten einer anderen Energieart entstehen kann. Er hielt ein Perpetuum mobile für möglich und demnach die Herstellung einer Anordnung, die ohne Abnutzung und Bedienung unerschöpfliche Mengen von elektrischer Energie liefern könnte, für eine zwar ungemein schwierige, aber nicht unmögliche Aufgabe. Nachdem jedoch in der Mitte des 18. Jahrhunderts die Auffindung des Gesetzes geglückt war, ließ sich Voltas Auffassung in der ursprünglichen Gestalt nicht mehr halten. Die chemischen Reaktionen, die zwischen Metall und Flüssigkeiten eintreten und die früher als nebensächlich angesehen wurden, mußten nun als Ursache für die Erzeugung des Stromes betrachtet werden. Als hauptsächlichsten Sitz für die Spannung eines galvanischen Elementes mußte man sich schließlich auch entschließen, die Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeiten anzunehmen. Ob allerdings die Spannung an der Berührungsstelle der beiden Metalle gleich Null ist, erscheint auch heutzutage noch fraglich, wahrscheinlich dürfte sie einen kleinen Wert besitzen.

Noch eine andere Aufklärung war von den Anhängern der chemischen Theorie der Voltaschen Kette zu geben: Geht die chemische Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge quantitativ in elektrische Energie über oder nur zum Teil? Man kann experimentell prüfen, ob das der Fall ist. Dazu braucht man nur die chemische Energie eines bestimmten Vorganges durch kalorimetrische Messungen zu bestimmen, dann diesen Vorgang in einem galvanischen Element sich abspielen lassen und die dadurch erzeugte elektrische Energie, in Wärme umgesetzt, mit jener zu vergleichen. Man hatte solche Messungen mit dem Daniellelement ausgeführt und aus der guten Übereinstim-

mung, die gefunden wurde, geschlossen, daß die chemische Energie sich völlig in elektrische umsetzte. Messungen an anderen Elementen zeigten dann freilich später, daß diese befriedigende Übereinstimmung nur in seltenen Fällen zu finden ist, und im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie besteht; und zwar kann erstere größer oder auch kleiner als letztere sein. Im ersten Falle arbeiten die Elemente unter Wärmeentwicklung, indem der Überschuß an chemischer Energie als Wärme an den beiden Elektroden, den Orten der chemischen Reaktion zum Vorschein kommt, im zweiten unter Wärmeabsorption, indem die fehlende Energie aus der Wärme der Umgebung genommen wird. Durch Aufstellung einer Beziehung zwischen chemischer Energie, elektrischer Energie und dem Temperaturkoeffizienten der EK des zu untersuchenden Elementes konnten die Verhältnisse quantitativ erfaßt werden.

Diese wichtigen Untersuchungen sind mit mehreren Namen, insbesondere mit dem von Helmholtz verknüpft, der damals in vollster Schaffenskraft stand. Er war 1821 zu Potsdam geboren, wurde Militärarzt, Professor der Physiologie, 1871 Professor der Physik in Berlin und 1888 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, in welcher Stellung er 1894 starb. Verschiedene seiner Arbeiten sind von fundamentaler Wichtigkeit, am bekanntesten ist seine Schrift „Über die Erhaltung der Kraft“.

Einen außerordentlichen Aufschwung nahm die Entwicklung der Elektrochemie durch zwei im Jahre 1887 erschienene Arbeiten. Die eine rührt von van't Hoff her und ist betitelt „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen“. Van't Hoff, geboren 1852 zu Rotterdam, seit 1878 Professor an der Universität zu Amsterdam, siedelte 1895 nach Berlin über als Mitglied der Akademie der Wissenschaften und starb daselbst 1911. Er muß als einer der hervorragendsten Forscher auf dem Gebiete der physikalischen Chemie bezeichnet werden. In der oben genannten Abhandlung weist er theoretisch und experimentell nach, daß die Gasgesetze von Boyle-Mariotte und von Gay Lussac auch für verdünnte Lösungen gelten, wenn man nur an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck setzt, und kommt zu folgender überaus bedeutungsvollen Verallgemeinerung des Avogadro'schen Satzes: „Bei gleichem osmotischem Druck und bei gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist.“

Folgender Versuch wird uns zeigen, was wir unter osmotischem Druck zu verstehen haben. Wir stellen ein mit Wasser gefülltes Gefäß in ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir ein bestimmtes Volum, z. B. Zuckerlösung, derart gebracht haben, daß das Niveau in beiden Gefäßen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran erhält man, indem man in das mit Pergamentpapier oder einem Tonplättchen unten geschlossene Glasrohr z. B. Kupfersulfatlösung gibt und es in eine Ferrocyanidkaliumlösung taucht; die beiden Flüssigkeiten

Fortschritte
durch van't
Hoff.

füllen dann mit dem bei ihrer Berührung entstehenden Niederschlag von Ferrocyanokupfer die Poren des Zwischenkörpers aus und erzeugen auf diese Weise die gesuchte Membran, die nach Abspülen und Auswaschen zu beliebiger Verwendung bereit ist.

Eine solche halbdurchlässige Membran gewährt, wie schon der Name andeutet, dem Lösungsmittel, hier dem Wasser, freien Durchtritt, aber nicht dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, daß die Flüssigkeitssäule in dem Rohr allmählich steigt, indem Wasser aus dem Gefäß durch die Membran nachdringt. Wollen wir dieses Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Wassersäule einen Druck ausüben; dieser Druck zeigt uns den osmotischen Druck an und spielt für die gelösten Stoffe dieselbe Rolle wie der Gasdruck für die Gase.

Wir können uns sein Zustandekommen unschwer erklären, wenn wir den in einem Lösungsmittel gelösten Molekeln eines Stoffes mutatis mutandis das gleiche Verhalten zuerkennen wie den Gasmolekeln und ihnen demgemäß auch ein Ausdehnungsbestreben zuschreiben. Letzteres kommt allerdings infolge des an der Oberfläche einer Flüssigkeit bzw. Lösung herrschenden riesigen Binnendruckes, der jenem entgegenwirkt, gewöhnlich nicht ohne weiteres zum Ausdruck. Wir können es aber zur Erscheinung bringen, wenn wir uns einer halbdurchlässigen Membran bedienen, an der keine Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist und durch die ungestört vom Binnendruck neues Lösungsmittel eintreten und das Ausdehnungsbestreben sich äußern kann.

Die obengenannten Gasgesetze kann man in die sogenannte Zustandsgleichung $p v = RT$ zusammenfassen, die für Gase und gelöste Stoffe gültig ist. R ist eine Konstante und hat in beiden Fällen den gleichen Wert, T bedeutet die Temperatur in absoluter Zählung (Nullpunkt = -273 Celsiusgrade), p den in dem betreffenden Falle gemessenen Druck und v das Volum, in dem ein Grammolekül des Gases oder des zu untersuchenden gelösten Stoffes enthalten ist. Da R , T stets bekannt und p zu messen ist, so kann v bestimmt werden. Kennen wir nun noch die analytisch leicht zu ermittelnde Konzentration, d. h. die Gewichtsmenge gelösten Stoffes in der Volumeinheit, so erhalten wir durch Multiplikation von v mit der Konzentration das Grammolekulargewicht. Die Kenntnis des osmotischen Druckes, die außer durch direkte osmotische Bestimmungen auch indirekt durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, die eine Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, erworben werden kann, gestattet also, die Frage nach der Molekulargröße der gelösten Stoffe zu beantworten, und damit einen wesentlichen Einblick in die Konstitution der Lösungen zu tun.

Eine große Schwierigkeit machte sich jedoch in der ersten Zeit geltend und ließ auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen häßlichen Schatten fallen. Viele in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze zeigten Molekulargewichte, die erheblich kleiner waren, als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Stoffe erwarten ließ, oder zeigten bei Annahme „normaler“ Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke.

In einer ähnlichen Lage hatte sich wenige Jahrzehnte zuvor die Molekulartheorie der Gase befunden. Während z. B. das Formelgewicht des Salmiaks $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$ ist, und demnach sein Molekulargewicht im Gaszustande keinesfalls kleiner als diese Zahl sein sollte, wurde es wesentlich kleiner und zwar je nach den Umständen schwankend zwischen jenem Werte und seiner Hälfte gefunden. Nur zögernd hatte man sich damals zur Annahme einer teilweisen Dissoziation in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ entschlossen, an der heutzutage niemand mehr zweifelt. Der Gedanke, eine solche Dissoziation auch in Lösungen anzunehmen, lag nahe und wurde auch ausgesprochen, ohne jedoch Anklang zu finden. Der Gedanke schien absurd, daß Stoffe wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften zusammengehalten glaubte, in Chlor und metallisches Kalium gespalten sein sollten, in metallisches Kalium, das unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung der Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklasse entschloß, mußten die Widersprüche gehoben werden. Dies verdanken wir Svante Arrhenius, geboren 1859 bei Upsala. Er arbeitete mit Unterstützung der Stockholmer Akademie der Wissenschaften mehrere Jahre hindurch in den Laboratorien verschiedener Hochschulen, wurde 1895 Professor der Physik an der neuerrichteten Stockholmer Hochschule und 1905 als erster Leiter des Nobelinstitutes für physikalische Chemie. Seine Arbeiten beziehen sich vielfach auf die Ausbildung und Stützung der von ihm geschaffenen wichtigen elektrolytischen Dissoziationstheorie; in der letzten Zeit hat er seine Aufmerksamkeit vorzugsweise der kosmischen Physik zugewandt.

Arrhenius und
seine Dissozia-
tionstheorie.

Arrhenius wies in seiner Arbeit „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“ darauf hin, daß nur diejenigen Lösungen, welche einen zu großen osmotischen Druck zeigten, den galvanischen Strom leiteten und zwar um so besser, je größer die Abweichungen vom normalen, d. h. dem nach dem Formelgewicht zu erwartenden Druck waren. Die anderen Lösungen leiteten so gut wie gar nicht. Zur Erklärung nahm er an, daß die die Leitung bewirkenden gelösten Stoffe zum Teil gespalten wären, und nur die Spaltungsprodukte die Leitung vollführten; er schrieb ihnen elektrische Ladungen zu und nannte sie „Ionen“. Auch verfehlte er nicht darauf hinzuweisen, wie durchsichtig eine Reihe anderer physikalischer und chemischer Tatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

In einer Lösung von Chlornatrium befinden sich also nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie neben undissoziierten Molekeln NaCl (eventuell auch Polymolekeln) die Ionen Na^+ und Cl^- . Unter dem Dissoziationsgrad versteht man die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte bei fehlender Dissoziation vorhandene Molekelzahl. Diesen Dissoziationsgrad γ kann man einmal aus Messungen des osmotischen Druckes berechnen, wenn man die Anzahl der Ionen kennt, in die eine Molekel sich spaltet, bei NaCl zwei, und den „normalen Druck“, der bei fehlender Dissoziation auftreten würde, was beides der Fall. Sodann kann γ auf einem zweiten völlig verschiedenen und unabhängigen Wege mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden, wie

wir sogleich sehen werden, und Arrhenius wies nach, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Werte von γ gut miteinander übereinstimmten, was natürlich wesentlich zur Stütze seiner Theorie beitrug.

Die Dissoziation, um die es sich hier handelt, ist nicht mit der des Salmiaks zu vergleichen. Die Spaltungsprodukte in der Lösung tragen elektrische Ladungen und sind frei beweglich, der Energieinhalt ist z. B. beim Na^+ ein ganz anderer als beim Natriummetall. Daß sie frei sind und nicht dem Einfluß der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzten Ladungen unterliegend in den gebundenen Zustand, wie ihn eine nicht dissoziierte Molekel vorstellt, übergehen, muß besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels zugeschrieben werden, vielleicht seiner Fähigkeit, sich an die Ionen anzulagern und mit ihnen Komplexe zu bilden; denn viele Tatsachen sprechen dafür, daß die Ionen mit einer Anzahl Molekeln des Lösungsmittels verbunden sind. In der Annahme der freien Ionen besteht eben die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, und es kann sich weiterhin nur um die Frage handeln: Bringt uns die Annahme solcher elektrisch geladener Teilchen Vorteil für unsere wissenschaftliche Erkenntnis? Diese Frage kann man heute mit einem unbedingten Ja beantworten.

Der Theorie blieben zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, doch überwand sie alle siegreich, und ihre Zweckmäßigkeit wird gegenwärtig von der großen Mehrzahl der Forscher anerkannt. Sie gewährt in der Tat alle Vorteile, die man von einer guten Theorie verlangen kann: sie faßt eine große Anzahl scheinbar unzusammenhängender Tatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammen und ist eine gute Führerin bei neuen Forschungen. Auch wir wollen uns ihrer fortan bedienen.

Die Hittorfschen Untersuchungen über die Wanderung der Ionen erscheinen in ihrem Lichte viel einfacher, als sie sich den Zeitgenossen darstellten. Das gleiche gilt von den Resultaten Kohlrauschs, die wir bereits kurz erwähnt haben und auf die wir jetzt näher eingehen wollen.

Äquivalente
Leitfähigkeiten

Kohlrausch fand, daß die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen binären, d. h. aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyte in wäßriger Lösung mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunahm, und daß oftmals bei großer Verdünnung ein Grenzwert erreicht wurde, der dann konstant blieb. War dieser Wert erreicht, so galt das Gesetz: Die äquivalente Leitfähigkeit eines (binären) Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation zukommt; oder mit anderen Worten: Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen.

Die Dissoziationstheorie gibt eine einleuchtende Erklärung für dies Verhalten. Erinnern wir uns der früher gegebenen Erläuterung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit, so wird diese letztere um so größer sein, je mehr der gelöste Stoff in Ionen gespalten ist, denn nur von der Anzahl der Ionen hängt die Leitfähigkeit ab. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissoziationsgrad γ und dementsprechend die Leitfähigkeit zu, und der maximale Wert wird erreicht sein, wenn praktisch das ganze Grammäquivalent des Elektrolyten

in Ionen gespalten, γ also = 1 ist. Eine weitere Änderung kann nun bei steigender Verdünnung nicht mehr eintreten.

Der Vorzug der Anschauung von Arrhenius gegenüber der von Clausius tritt in diesem Falle deutlich zutage. Nach letzterer sollte die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen, und man müßte erwarten, daß diese und damit die äquivalente Leitfähigkeit um so größer wird, je konzentrierter die Lösung ist, da dann die Molekeln doch leichter und häufiger miteinander in Berührung kommen können. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil in Übereinstimmung mit den Folgerungen der Arrheniusschen Theorie.

Die Größe der äquivalenten Leitfähigkeit einer Lösung ist außer von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen abhängig von der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Vergleichen wir daher die äquivalente Leitfähigkeit völlig dissoziierter Lösungen verschiedener (binärer) Säuren, Salze oder Basen, so haben wir es stets mit der gleichen Anzahl Ionen zu tun, und die äquivalenten Leitfähigkeiten werden sich verhalten wie die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Größen, und wir können setzen $\Lambda = K(l_K + l_A)$, wo K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängt, bedeutet. Früher haben wir bereits die relative Wanderungsgeschwindigkeit kennen gelernt. Aus dem Verhältnis und aus der Summe lassen sich nun ohne weiteres die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten finden, und wir erhalten, wenn wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1 setzen, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten ausdrücken, $l_A = n\Lambda$ und $l_K = (1 - n)\Lambda$.

Man hat diese Werte für viele einzelne Ionen bestimmt, und sie stellen charakteristische Größen vor. Später hat man sie auch direkt in cm pro Sekunde gemessen; man kann dies tun, wenn es sich z. B. um farbige Ionen handelt, bei deren Wanderung sich die Farbgrenze verschiebt. In verdünnten Lösungen bei 18° hat man bei einem Potentialabfall von 1 Volt pro cm folgende Werte, um einige Beispiele zu geben, gefunden. Für $K^+ = 0,000669$ cm/sec., für $H^+ = 0,003263$ cm/sec., für $Cl^- = 0,000677$, für $OH^- = 0,001802$ cm/sec. Man nennt diese Wanderungsgeschwindigkeiten die absoluten. Sie sind, wie man sieht, recht klein, am größten für H^+ und OH^- . Der Grund für die Kleinheit liegt in dem ungeheuren Reibungswiderstand, den die Ionen bei ihrer Bewegung durch das Wasser zu überwinden haben. Mit steigender Temperatur nehmen sie zu.

Bei weitgehender Verdünnung, falls alle Molekeln in Ionen gespalten sind, gilt $\Lambda = l_K + l_A$. Ist nur die Hälfte gespalten, so kann die Leitfähigkeit nur halb so groß sein, und wir müssen schreiben $\Lambda = \frac{1}{2}(l_K + l_A)$, wenn wir die Voraussetzung machen, daß der Reibungswiderstand unverändert

geblieben ist. Allgemein muß demnach gelten $\Lambda_{\varphi} = \gamma (l_K + l_A)$, wobei Λ_{φ} die äquivalente Leitfähigkeit bedeutet, die ein Elektrolyt besitzt, wenn ein Gramm-äquivalent im Volum φ ccm gelöst ist, und γ den Anteil, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissoziationsgrad. Bezeichnen wir den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit mit Λ_{∞} , so ist, da $\Lambda_{\infty} = l_K + l_A$ und $\Lambda_{\varphi} = \gamma (l_K + l_A)$ ist, $\gamma = \frac{\Lambda_{\varphi}}{\Lambda_{\infty}}$. Man kann also, wie bereits vorhin angedeutet, γ allein aus Leitfähigkeitsversuchen, die bequem auszuführen sind, bestimmen.

Die Ermittlung von γ , dessen Wert von der Temperatur abhängt, hat sich in der Folge zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet, denn es besteht ein Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und chemischer Reaktionsfähigkeit. Auch kann man bei Kenntnis von γ für die betreffende Lösung und unter Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die gelösten Stoffe (bei genügender Verdünnung) eine Konstante, die sogenannte Dissoziationskonstante, berechnen, die unabhängig von jeder weiteren Verdünnung ein Charakteristikum für den betreffenden Elektrolyten bildet. Ausgedehnte Untersuchungen über diese Verhältnisse sind, namentlich an organischen Säuren und Basen, von Ostwald und seinen Schülern ausgeführt worden und haben einen innigen Zusammenhang zwischen der Größe der Dissoziationskonstanten und der chemischen Konstitution erkennen lassen.

Ostwald. Wilhelm Ostwald, geboren 1853 in Riga, wurde daselbst 1882 Professor und 1887 nach Leipzig berufen. Er hat sich namentlich durch seine zahlreichen Lehr- und Handbücher und die vielfachen Anregungen, die er zu geben wußte, sehr große Verdienste um die Entwicklung der physikalischen Chemie erworben. 1906 legte er sein Lehramt nieder, um sich auf anderen Gebieten eingehender betätigen zu können.

Dissoziationsgrad des Wassers. Von besonderem Interesse dürfte noch die Angabe sein, daß es möglich gewesen ist, lediglich aus Leitfähigkeitsversuchen den Dissoziationsgrad des reinen Wassers zu ermitteln und damit die Menge H^+ und \overline{OH} , der beiden Ionen des Wassers, welche in einer bestimmten Menge Wasser enthalten sind. Es wurde gefunden, daß bei 18° je ein Grammäquivalent H^+ und \overline{OH} d. h. 1 g H^+ und 17 g \overline{OH} in etwa 13 Millionen Liter Wasser vorhanden sind. Zu derselben Zahl kam man außer auf dem Wege der Leitfähigkeit auf mehreren voneinander unabhängigen Wegen, und diese gute Übereinstimmung bildet einen der glänzendsten Beweise für die Zweckmäßigkeit der neuen Anschauungen.

Nicht wässrige Lösungen. Für andere Lösungsmittel wie Wasser liegt ebenfalls bereits eine große Anzahl von Messungen vor; sie zeigen, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in Ionen zu spalten, mit seinen übrigen Zustandseigenschaften, insbesondere mit seiner Dielektrizitätskonstanten, in Beziehung steht. Die einfachen Gesetzmäßigkeiten wie bei wässrigen Lösungen sind hier aber vielfach nicht mehr zu erkennen, und es herrscht eine große Mannigfaltigkeit, je nach der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels. Es kommen häufig Assoziationen der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander vor, und die Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel sind ebenso wie

wie ihre Ionenspaltung komplizierterer Natur. Die Größe der Leitfähigkeit ist in weiten Grenzen schwankend, in einzelnen Fällen größer als bei den entsprechenden Lösungen in Wasser.

Daß geschmolzene Salze den Strom zum Teil gut leiten, wird vielleicht nicht wundernehmen, eher dürfte die Mitteilung überraschend wirken, daß auch manche feste Stoffe wie Glas merkliche elektrolytische Leitfähigkeit bei nicht zu niedriger Temperatur zeigen.

Bei Gasen liegen die Leitfähigkeitsverhältnisse recht kompliziert; die Leitung wird bei ihnen durch freie Ionen und Elektronen besorgt, und ihre Anzahl ist abhängig von ultravioletter oder radioaktiver Strahlung, hoher Temperatur u. dgl., denn dadurch wird eine Ionisierung herbeigeführt. Letztere kann ungemein gesteigert werden, wenn an die Elektroden hohe Spannung gelegt wird; die vorhandenen elektrisch geladenen Teilchen erfahren dann eine derartige Beschleunigung, daß sie imstande sind, bei ihrem Anprall neutrale Molekeln in neue Ionen und Elektronen aufzuspalten.

Während die Phänomene der Leitung eingehender Bearbeitung unterworfen wurden, blieben die Vorgänge, welche sich an den Elektroden der galvanischen Elemente abspielen, nicht unbeachtet. Schon Helmholtz zeigte, wie man die Spannungen gewisser Ketten aus anderen physikalischen Daten berechnen kann. Von Nernst wurde dann 1889 die osmotische Theorie des galvanischen Elementes gegeben, die sich als ungemein fruchtbar erwiesen hat. Walter Nernst war damals erst 25 Jahre alt, er war 1864 in Westpreußen geboren, wurde 1891 a. o. Professor und 1894 ordentlicher Professor in Göttingen und wirkt seit 1905 an der Berliner Universität. Er hat auf verschiedenen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie ausgezeichnete Leistungen aufzuweisen. Weithin bekannt ist die als Nernstlicht bezeichnete elektrische Lampe.

Nernst und
seine osmotische
Theorie der
Stromerzeugung.

Zunächst wollen wir uns mit dem von Nernst gebildeten Begriff der „elektrolytischen Lösungstension“ befassen. Unter „Dampftension“ eines Stoffes verstehen wir sein Bestreben, in den Dampfzustand überzugehen, unter der gewöhnlichen „Lösungstension“ sein Bestreben, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir sind imstande, diese Tensionen oder Drucke zu messen. Die Lösungstension des Zuckers z. B. können wir erhalten, wenn wir uns ein Gefäß durch einen halbdurchlässigen verschiebbaren Stempel in zwei Teile geschieden denken; in dem unteren befindet sich gesättigte Zuckerlösung mit festem Zucker als Bodenkörper, in dem oberen reines Wasser. Nur bei einer bestimmten Belastung wird der Stempel in Ruhe sein; ist sie zu groß, so wird er sich nach unten bewegen, reines Wasser wird durch den Stempel von unten nach oben hindurchtreten, und aus der dadurch übersättigten Zuckerlösung wird Zucker ausfallen. Ist sie im Gegenteil zu klein, so wird bei der Bewegung des Stempels nach oben reines Wasser von oben nach unten durch den Stempel treten, und fester Zucker wird in der nun untersättigten Lösung sich auflösen. Die Gleichgewichtsbelastung gibt direkt die Lösungstension, unter der wir, wie aus dem Beispiel erhellt, den osmotischen Druck verstehen, den die im Gleichgewicht

mit dem festen Stoff befindliche Lösung, die gesättigte Lösung, ausübt. Ihre Größe ist abhängig von der Temperatur.

Die gleiche Vorstellung kann man auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind fähig, positive elementare Ionen zu liefern, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff negative. Die Größe der „elektrolytischen Lösungstension“ können wir nun auf die gleiche Weise ermitteln wie die des gewöhnlichen Lösungsdruckes. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird wiederum dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung oder umgekehrt wandern können; diese Belastung stellt den Wert der elektrolytischen Lösungstension vor, die den gleich großen osmotischen Druck der an diesen Ionen gesättigten Lösung bedeutet. In Wirklichkeit ist der Versuch in der angegebenen Weise allerdings nicht ausführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; uns kommt es hier aber lediglich auf die Erläuterung des Begriffes an.

Mit Hilfe dieses Begriffes kann man sich nun das Zustandekommen einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle eines festen, Ionen liefernden Stoffes und einer Flüssigkeit überaus anschaulich machen. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden infolge der elektrolytischen Lösungstension einige Metallionen entstehen und die Lösung positiv elektrisch laden; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. An der Berührungsstelle von Metall und Lösung hat sich also eine sogenannte elektrische Doppelschicht ausgebildet, oder mit anderen Worten, es besteht hier eine elektrische Spannung. Die elektrolytische Lösungstension ist bestrebt, immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide entgegengewirkenden Kräfte einander gleich sind. Da an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften (an einem einzelnen einwertigen Ion $15,65 \cdot 10^{-20}$ Coulomb), so tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist.

In reinem Wasser wird die Stärke der Doppelschicht oder die Größe der elektrischen Spannung nur von der Größe der elektrolytischen Lösungstension abhängen. Enthält das Wasser schon von vornherein ein zugehöriges Metallsalz gelöst, also zugehörige Metallionen, so widersetzt sich ihr osmotischer Druck dem Eintreten neuer gleichartiger Ionen, und es kann der Fall eintreten, daß der osmotische Druck gerade der elektrolytischen Tension das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, und keine elektrische Spannung wird auftreten. Die negativen Ionen spielen keine in Betracht kommende Rolle. Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem

die elektrolytische Tension größer oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Falle werden wie bei reinem Wasser Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, nur wird, da der osmotische Druck der schon vorhandenen Ionen der elektrolytischen Tension entgegenwirkt, ihre Anzahl und demgemäß auch die elektrische Spannung geringer sein. Im anderen Falle werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleich viel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus, deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zur elektrolytischen Tension addiert. Schließlich tritt Gleichgewicht ein.

Die Metalle mit hoher elektrolytischer Lösungstension, die sogenannten unedlen Metalle, werden sich in der Lösung ihrer Salze leicht negativ elektrisch laden, während die edlen Metalle eine positive Ladung annehmen werden. Bei Stoffen, die negative Ionen liefern, liegen die Verhältnisse mutatis mutandis völlig analog.

Die elektrolytische Lösungstension ist wie die Dampftension konstant, solange Temperatur und Konzentration des die Ionen liefernden Elektrodenmaterials sowie das Lösungsmittel ungeändert bleiben. Nernst begnügte sich nicht mit dieser qualitativen Veranschaulichung des Zustandekommens einer elektrischen Spannung, er gab auch an, wie ihr Wert numerisch von der elektrolytischen Lösungstension und dem osmotischen Druck der zugehörigen Metallionen abhängt. Bei Konstanthalten des Tensionswertes klärt uns die Nernstsche Beziehung über die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von dem osmotischen Druck der Metallionen bzw. von der Konzentration auf; denn osmotischer Druck und Konzentration sind in verdünnten Lösungen wenigstens, um die es sich hier in erster Linie handelt, einander proportional. Die Experimente haben die Theorie weitgehend bestätigt, und wir sind jetzt also darüber unterrichtet, wie die Spannung eines galvanischen Elementes, die im wesentlichen die Summe zweier Elektrodenspannungen ist, von der Konzentration der die Elektroden beseuchenden Lösung abhängt.

Auch die Frage, unter welchen Umständen an der Berührungsstelle zweier Lösungen, die ja in galvanischen Elementen häufig vorkommt, elektrische Spannungen auftreten, hat Nernst beantwortet. Denken wir uns z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure gegen eine verdünntere oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und Chlorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionslinie bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser bzw. die verdünnte Lösung positiv elektrisch werden, während die hintere Lösung negative Ladung zeigt. Infolge der elektrostatischen Anziehung werden jedoch die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich

ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Diese elektrische Doppelschicht und damit eine elektrische Spannung wird so lange bestehen bleiben, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen stellt sich demnach als die Ursache für das Auftreten einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle zweier Lösungen dar, die das Bestreben haben, sich durch Diffusion zu vermischen. Bei gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen ist die Spannung gleich Null. Erwähnt sei, daß in verschiedenen Fällen sogar die quantitative Berechnung der auftretenden Spannung aus der Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten und der osmotischen Drucke möglich gewesen ist, sie erreichte selten einige Hundertstel Volt.

Einzelspannung.

Die EK eines galvanischen Elementes stellt sich, wenn wir von den kleinen Spannungen an den Berührungsstellen der Metalle und der Flüssigkeiten untereinander absehen, als die Summe zweier Werte dar, weil wir stets zwei Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit haben. Es fragt sich nun, ob wir nicht auch den Wert einer Einzelspannung erfahren können. Wenn wir den Wert der oben besprochenen elektrolytischen Lösungstensionen für die einzelnen Metalle kennen würden, so könnten wir es; wir kennen sie aber nicht, wir können sie nur umgekehrt aus jenen berechnen. Ein Weg ergibt sich aber aus der Möglichkeit, ein solches Element herzustellen, bei dem die Spannung an der einen Elektrode gleich Null ist, dann ist offenbar die gesamte am Element gemessene Spannung gleich der an der anderen Elektrode. In der Tat ist nun die Auffindung einer solchen Elektrode geglückt — wenigstens liegt eine große Wahrscheinlichkeit für eine solche Annahme vor —, und wir sind somit zur Kenntnis der Einzelspannung, die z. B. ein Metall gegenüber einer Lösung zeigt, gelangt.

Die Spannung ändert sich, wie wir bei Besprechung der Nernstschen osmotischen Theorie gesehen haben, mit Änderung der Konzentration der zugehörigen Ionen. Wählen wir für alle vorkommenden Metalle Lösungen von gleicher Ionenkonzentration, so ist die gegen das zugehörige Metall gemessene Spannung lediglich abhängig von der Natur des Metalls, und man bezeichnet diese Reihe als die Spannungsreihe der Metalle. Ob sie die ‚wahre‘ darstellt, ist nicht sicher, denn die verschiedenen Metallionen sind wahrscheinlich zum größten Teil hydratisiert d. h. in wäßriger Lösung mit Wassermolekeln zu Komplexionen zusammengetreten, z. B. das Ion M^+ mit xH_2O zu $M(H_2O)_x^+$, wo x eine unbestimmte ganze Zahl bedeutet. Die Spannung ist aber lediglich abhängig von der Konzentration der Ionen M^+ , die wir nicht kennen, wir wissen höchstens, daß die uns bekannte Gesamtkonzentration $M^+ + M(H_2O)_x^+$ der Konzentration von M^+ im allgemeinen proportional sein wird.

Fast hundertjähriger eifriger Forschung hat es bedurft, um die Voltasche Spannungsreihe durch diese präzisere zu ersetzen. Auch an ihren Enden stehen die unedelsten und edelsten Metalle. Vergleichen wir die Spannungen, wenn die Metalle in solche Lösungen tauchen, die ein Grammion im Liter enthalten, so zeigen die Alkalimetalle Spannungen von ca. 3 Volt unter negativer Ladung

des Elektrodenmetalls. Die elektrolytische Lösungstension treibt mit großer Stärke die Ionen, die hier positive Ladung haben, in die Lösung. Je edler das Metall ist, desto geringer ist die Tension und desto geringer wird die negative Ladung der Elektrode, die Spannung nähert sich der Null, bis schließlich der osmotische Druck überwiegt und bei den sehr edlen Metallen die Spannung wieder erhebliche Werte annimmt, nun aber mit positiver Elektrodenladung.

Aber nicht nur für Elemente, auch für andere Oxydations- und Reduktionsmittel ist es möglich unter Benutzung unangreifbarer Elektroden Einzelspannungen anzugeben, die ein Maß für die Stärke ihrer oxydierenden bzw. reduzierenden Kraft sind. Damit ist der schon von Ritter geahnte innige Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe quantitativ erfaßt worden.

Bezüglich dieses Punktes seien noch einige Worte gesagt, die uns zugleich einen Einblick in die Theorie des galvanischen Elementes gewähren werden. Nach den Gesetzen der Thermodynamik muß, wenn irgend eine beliebige Zustandsänderung sich „umkehrbar“ vollzieht, die dabei zu gewinnende Arbeit stets bei konstanten äußeren Bedingungen den gleichen Betrag haben, unabhängig von dem Wege, auf dem sich die Änderung vollzieht. So können wir z. B. eine chemische Reaktion sich umkehrbar in einem galvanischen Element abspielen lassen; dann ist die elektrische Energie gleich der Arbeit, die man bei der umkehrbaren Leitung auf einem anderen Wege erhält. Diese Arbeit ist aber mitunter aus den chemischen Gleichgewichtskonstanten berechenbar. Da nun die elektrische Energie sich aus EK und aus bewegter Elektrizitätsmenge zusammensetzt, und letztere nach dem Faradayschen Gesetz proportional der umgesetzten Stoffmenge ist, so läßt sich die EK eines Elementes, in dem sich eine bekannte chemische Reaktion abspielt, auf diesem Wege direkt aus einer chemischen Konstanten, der Gleichgewichtskonstanten, berechnen.

Für den Einzelpotentialsprung läßt sich eine solche Berechnung nicht durchführen, da sich eine chemische Reaktion stets aus (mindestens) zwei Vorgängen, einem Oxydations- und einem Reduktionsvorgang zusammensetzt, von denen der eine sich an der einen, der andere an der anderen Elektrode abspielt. In einem jeden Element müssen diese beiden Vorgänge räumlich getrennt eintreten; es ist dies eine notwendige Vorbedingung für die Entstehung eines elektrischen Stromes. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Im Daniellelement Zink / Zinksulfatlösung / Kupfersulfatlösung / Kupfer löst sich bei seiner Betätigung Zink auf und Kupfer schlägt sich nieder. Es findet hier dieselbe chemische Reaktion statt wie beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung (bzw. eine Lösung der beiden gemischten Sulfate). In diesem Falle geht am Zink der sogenannte Oxydationsvorgang, nämlich die Auflösung des Zinks, und der sogenannte Reduktionsvorgang, nämlich die Ausfällung des Kupfers, gleichzeitig vor sich, die Elektrizitäten haben die Möglichkeit sich dort auszugleichen, und damit geht eben die Möglichkeit verloren, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Allgemein gesprochen ist eine chemische Reaktion zweier

Elektromoto-
rische Kraft und
chemisches
Gleichgewicht.

Körper aufeinander nur dann elektrisch verwertbar, wenn einmal dabei Elektrizitätsmengen entstehen oder verschwinden, d. h. Ionen ihre Ladung ändern, und sodann die beiden Stoffe räumlich getrennt die Umwandlung erleiden können.

Nachdem wir in den letzten Kapiteln unsere Aufmerksamkeit der Größe der Spannungen an den Elektroden und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren bei (praktischer) Stromlosigkeit zugewandt haben, schreiten wir nunmehr zu einer zusammenhängenden Betrachtung der Vorgänge beim Stromdurchgang sowie zu einer Erörterung der Erscheinungen, die an unangreifbaren Elektroden wie Platin, Kohle usw. stattfinden.

Elektrolyse und
Polarisation.

Bei allen Elektrolysen kann man die Beobachtung machen, daß in mehr oder minder starkem Maße eine elektromotorische Gegenkraft auftritt; an jeder Elektrode wird die vor Stromdurchgang vorhandene Spannung, der dort bestehende Potentialsprung, geändert, und diese Änderung bezeichnet man mit dem Namen Polarisation. Besonders deutlich tritt sie an unangreifbaren Elektroden ein. Nehmen wir zwei in Salzsäure tauchende Platinelektroden, zwischen denen im Ruhezustande die Spannung Null herrscht, und leiten einen Strom hindurch, so erleidet die elektromotorische Kraft E_K des elektrolysierenden Stromes eine deutliche Schwächung. Unterbrechen wir den Primärstrom und verbinden die beiden Elektroden unter Einschaltung eines Galvanometers, so wird von diesem ein dem Primärstrom entgegengerichteter Strom angezeigt, der schnell schwächer und schwächer wird und „Polarisationsstrom“ heißt. Für einen Stromkreis, in dem eine bestimmte E_K , und obige Polarisationzelle vorhanden sind, hat das Ohmsche Gesetz die Gestalt $J = \frac{E_1 - E_2}{W}$, wo E_2 die E_K der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten.

Die Feststellung dieser Verhältnisse und die Gewinnung einer anschaulichen und experimentell begründeten Vorstellung über das, was an den Elektroden beim Hindurchleiten eines Stromes geschieht, hat viel Mühe gekostet. Gehen wir zunächst wieder von zwei unangreifbaren Elektroden aus, die in eine Lösung von Salzsäure tauchen, so wissen wir bereits, daß, wenn sonst keine Hindernisse vorliegen, die Leitung des Stromes schon durch die geringste angelegte E_K erfolgen kann. Kann nun aber die Zersetzung an den Elektroden auch in diesem Falle bei der geringsten E_K stattfinden? Wir können diese Frage jetzt mit „ja“ beantworten.

Stellen wir einen Versuch in der Weise an, daß wir an die beiden in Salzsäure befindlichen Elektroden eine nach Willkür zu regelnde E_K legen, so beobachten wir an dem in den Stromkreis geschalteten Galvanometer schon bei der geringsten E_K einen kleinen Stromstoß, der aber bald aufhört; die Nadel kehrt zur Nullstellung zurück. Bei Verstärkung der angelegten E_K wiederholt sich das gleiche Bild, Ausschlag und Rückkehr zur Nullstellung, bis von einer bestimmten E_K an die Nadel nicht mehr in die Ruhestellung zurückkehrt, sondern ein dauernder Strom erhalten bleibt. Allerdings ganz so ideal, wie

hier geschildert, vollzieht sich der Versuch nicht infolge sekundärer Störungen, auf die wir noch zu sprechen kommen, und von denen wir vorläufig absehen.

Schalten wir die angelegte EK aus und verbinden die beiden Elektroden direkt, so zeigt das Galvanometer, wie schon erwähnt, einen Strom in entgegengesetzter Richtung, den sogenannten Polarisationsstrom, an. Zur Erklärung wollen wir annehmen, daß vor Beginn der Elektrolyse an den Elektroden Gleichgewicht zwischen Salzsäure und ihren Komponenten Wasserstoff und Chlor herrscht. Letztere beiden bilden ja Salzsäure bei Gegenwart von Platin freiwillig, aber gewisse, wenn auch minimale Spuren von ihnen bleiben in freiem Zustande vorhanden, denn bei allen chemischen Gleichgewichtszuständen darf die Konzentration keines reagierenden Bestandteiles gleich Null werden, denn sonst müßten unendlich große Arbeitsmengen ins Spiel kommen, die wir bei allen Untersuchungen als ausgeschlossen betrachten. Wird nun eine EK angelegt, so findet an der Anode Ausscheidung von Chlor, an der Kathode von Wasserstoff statt, doch kann die Konzentration dieser beiden Stoffe nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie höchstens so groß werden, daß die maximale Arbeit, die bei ihrer Vereinigung zu Salzsäure von der benutzten Konzentration erhalten werden kann, gleich der aufgewendeten elektrischen Energie ist. Der Galvanometerausschlag muß also bald auf Null zurückgehen. Man sieht, die Konzentration der ausgeschiedenen Stoffe spielt eine Hauptrolle, denn die anzuwendenden, bzw. die zu gewinnenden Arbeiten sind von dieser Konzentration abhängig. Eine ähnliche Rolle spielen nach den früheren Darlegungen die Konzentrationen der H^+ und Cl^- , doch wollen wir diese so groß wählen, daß sie während der Versuche an den Elektroden praktisch keine Änderung erleiden. Mit steigender EK können Wasserstoff und Chlor zu immer höheren Konzentrationen angehäuft werden; haben sie das durch die äußeren Umstände bedingte Konzentrationsmaximum erreicht, das heißt, entweichen sie etwa in dem Maße in die Atmosphäre, in dem sie entstehen, so wird bei einer weiteren Steigerung der EK der Strom nicht mehr auf Null zurückgehen, sondern dauernd einen endlichen Wert annehmen. Man hat diesen Wert der EK als Zersetzungswert bezeichnet.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Größe eines jeden einzelnen Elektrodenpotentialsprunges unabhängig ist von der Größe des anderen, was bei flüchtiger Überlegung überraschend wirkt. Jeder Potentialsprung ist nur abhängig von der Konzentration des ausgeschiedenen, an der Elektrode befindlichen Stoffes und der Konzentration der zugehörigen Ionen.

Um das allmähliche Ansteigen des Potentialsprunges auch an einer Elektrode zu verstehen, auf der Metall niedergeschlagen wird, muß man berücksichtigen, daß die Konzentration des ausgeschiedenen Metalles infolge Bildung fester Lösung oder dgl. ebenfalls allmählich steigen kann und erst bei gewisser angelegter EK die Konzentration des massiven Metalls erreicht. Ist dieser Punkt da, kann also der Strom dauernd unsere Anordnung passieren, so ergibt sich der Potentialsprung an der Elektrode, auf der Metall niedergeschlagen ist, genau so groß wie der, den eine massive Metallstange, in eine solche Lösung

getaucht, freiwillig zeigt. Die elektrolytische Lösungstension hat den Maximalwert erreicht, der dem massiven Metall dauernd zukommt.

Die Erkenntnis dieser Vorgänge ist dadurch wesentlich erschwert worden, daß die Versuche nur ausnahmsweise, wie schon angedeutet, in der geschilderten Einfachheit verlaufen. Einmal erfolgt der Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand und umgekehrt nicht immer umkehrbar, und sodann bleiben auch die Konzentrationen der ausgeschiedenen Bestandteile an der Elektrode nicht erhalten, sondern ändern sich dauernd infolge von Diffusion oder auch einer chemischen Reaktion. Daher kommt es, daß auch schon unterhalb des Zersetzungswertes eine leichte andauernde Elektrolyse zu beobachten ist. Wir können sie verstärken, wenn wir dafür sorgen, daß sich die an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte überhaupt nicht anhäufen, sondern in dem Maße, in dem sie entstehen, fortgeschafft werden; an eine Elektrode, an der Wasserstoff ausgeschieden wird, brauchen wir z. B. nur ein Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat zu tun; neben diesem kann Wasserstoff nur in außerordentlich kleiner Konzentration bestehen; wird sie höher, so wird er durch Oxydation wieder beseitigt, es tritt eine Depolarisation ein. Das Oxydationsmittel erzeugt also gewissermaßen immer von neuem ein Vakuum für Wasserstoff.

Wie steht es nun, wenn wir zwei oder mehrere Arten von Kationen haben, etwa ein Gemisch von Kupfer- und Kadmiumsulfat? An der Leitung des Stromes beteiligen sie sich nach Maßgabe der Anzahl der einzelnen zwischen den Elektroden befindlichen Ionen und ihren Wanderungsgeschwindigkeiten, an der Elektrode geht die Ausscheidung aber derart vor sich, daß die Potentialsprünge Kupfermetall/Kupferionen und Kadmiummetall/Kadmiumionen einander gleich bleiben. Dies hat zur Folge, daß aus einer solchen Lösung praktisch nur Kupfer ausgeschieden wird. Denn der Zersetzungswert der Kupferlösung, das ist der Potentialsprung massives Kupfer/Kupferionen, ist, solange die Konzentration der Kupferionen nicht gar zu klein im Verhältnis zu der der Kadmiumionen ist, erheblich kleiner als der Zersetzungswert der Kadmiumlösung, das ist der Potentialsprung massives Cadmium/Kadmiumionen; infolgedessen kommt es gar nicht zur Bildung massiven Cadmiums, sondern nur zur Bildung eines Cadmiums von geringerer Konzentration, das analytisch nicht nachweisbar ist. Wenn wir nun eine EK anwenden, die wohl zur Ausscheidung vom massivem Kupfer auch aus verdünnter Lösung genügt, nicht aber zu der des massiven Cadmiums, so wird die Elektrolyse, falls nicht Nebenreaktionen auftreten, nach Ausscheiden des Kupfers überhaupt zum Stillstand kommen; das Cadmium wird erst bei Anlegung einer stärkeren EK zur Ausscheidung gelangen, die über seinem Zersetzungswert liegt. Dieses Prinzip der abgestuften EK findet in der Tat heutzutage in der Elektroanalyse ausgedehnte Anwendung. Auch für die Darstellung neuer Verbindungen ist es von Bedeutung; in letzterem Falle spielen auch katalytische Einflüsse eine große Rolle.

Früher nahm man an, daß alle Kationen, die an die Elektrode kamen, auch ausgeschieden wurden, also in unserem Beispiel stets Kupfer und Cadmium,

und daß das Cadmium dann sekundär auf die Kupferionen unter Bildung von metallischem Kupfer und Cadmiumionen reagierte. Dieser sekundären Reaktionen bedarf es aber nicht, wir kommen mit der vorhin dargelegten Auffassung primärer Reaktionen aus.

In analoger Weise wie bei den Kationen regelt sich auch die Ausscheidung, falls verschiedenartige Anionen vorhanden sind; wir können auch hier von verschiedenen Zersetzungswerten sprechen. Ein erhebliches Interesse bot z. B. die Feststellung, daß bei der Behandlung von Kalilauge zwischen zwei Platinelektroden mit wachsender EK, während gleichzeitig Acetylen durch die Anodenflüssigkeit geleitet wurde, zwei Zersetzungswerte vorhanden waren. Hielt man die angelegte EK zwischen dem ersten und zweiten Wert, so war der ausgeschiedene Sauerstoff nur imstande, das Acetylen zu Ameisensäure zu oxydieren, und zwar entstand sie quantitativ. Steigerte man die Kraft über den zweiten Wert hinaus, so wurde die Konzentration des Sauerstoffs so stark erhöht, daß jetzt auch die Oxydation des Acetylens zu Kohlensäure und anderen Produkten erfolgte.

Diese Darstellungsweise der Ameisensäure ist insofern von Interesse, als sie uns einen Weg zeigt, um einen Stoff quantitativ ohne die meist lästigen Nebenprodukte zu erhalten. Leider ist eine technische Anwendung wenig aussichtsvoll, da infolge der beschränkten EK nur geringe Stromdichten zur Verfügung stehen.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf unangreifbare Anoden beschränkt, wir wollen nun die Vorgänge beleuchten, die an einer löslichen Metallanode auftreten. Elektrolysieren wir eine Cadmiumchloridlösung mit einer Cadmiumanode, so bemerken wir keine Chlorentwicklung mehr, sondern eine Auflösung von Cadmium. Wie haben wir uns das nun vorzustellen? Wird vielleicht dort Chlor ausgeschieden und reagiert dies so schnell chemisch auf die Elektrode, daß wir es gar nicht nachweisen können? Oder sollen wir dem Cadmium die Fähigkeit zuerteilen, positiv elektrisch geladen in Lösung zu gehen, und nur den letzteren Vorgang annehmen, wie wir es bisher getan haben? Über die Zweckmäßigkeit der einen oder anderen Betrachtungsweise hat man sich gestritten und streitet sich noch. Es erscheint zur Erzielung einer einfachen und übersichtlichen Darstellung zurzeit angemessen, beide Vorgänge als möglich anzunehmen, und sie sich so abspielend zu denken, daß wiederum beide in Betracht kommende Potentialsprünge Cadmium/Cadmiumionen und Chlor/Chlorionen einander gleich bleiben. Bei äquivalenten Cadmium- und Chlorionenkonzentrationen und der Gegenwart von metallischem Cadmium an der Anode darf die Konzentration des Chlors, damit dieser Bedingung genügt wird, nur außerordentlich klein sein. Bei der Elektrolyse kann nun, wenn wir von der Änderung der Ionenkonzentration, die wir als konstant annehmen wollen, absehen, nur Cadmium aufgelöst oder Chlor ausgeschieden werden (von der Mitwirkung der Ionen des Wassers sei abgesehen); geschieht das erstere, so bleibt der Potentialsprung konstant, da ja die Konzentration des massiven Cadmiums unveränderlich ist; geschieht das letztere, so wird er sich sofort

erhöhen, da die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors, falls dies nicht in demselben Maße fortgeschafft wird, anwachsen muß. Da nun die Natur stets den Weg mit dem geringsten Arbeitsaufwand bevorzugt, so werden wir in diesem Falle am einfachsten annehmen, daß praktisch nur Cadmium unter Aufnahme positiver Ladung als Ion in Lösung geht.

Würden wir nicht massives Cadmium, sondern etwa ein Cadmiumamalgam anwenden, so würde sich die Konzentration des Amalgams an der Elektrode und damit der Potentialsprung Cadmium/Cadmiumionen ändern, und es müßte sich demgemäß auch die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors erhöhen, in diesem Falle also würden beide Vorgänge, die Ionenbildung und Ionenentladung, nebeneinander stattfinden.

Wenn wir von der entwickelten Vorstellung Gebrauch machen und den elementaren Stoffen die Fähigkeit erteilen, als Ionen in Lösung zu gehen, so können wir die Frage aufwerfen: Kann das eine Element nur positive und das andere Element nur negative Ionen bilden?

Nehmen wir ein Element von ausgesprochenem Metallcharakter, wie Cadmium, so bildet dies unter dem Einfluß des elektrischen Stromes als Anode positive Ionen, als Kathode hingegen, in eine Lösung getaucht, reagiert es nicht, sondern verhält sich wie eine indifferente Elektrode, an der Wasserstoff oder ein anderes positives Ion entladen wird. Analog bildet Sauerstoff nur negative Ionen.

Findet nun zwischen den ausgesprochenen Bildnern positiver und denen negativer Ionen eine scharfe Scheidung oder ein allmählicher Übergang in der Weise statt, daß ein Element sowohl als positives, wie als negatives Ion in Lösung gehen kann? Ein solches Element würde dann als ein Zwitterelement zu bezeichnen sein.

In der Tat gibt es derartige Elemente. Das prägnanteste Beispiel bildet das Tellur. Stellen wir uns eine völlig symmetrische Anordnung in der Weise her, daß wir zwei Tellurelektroden in Kalilauge von beliebiger Konzentration tauchen, und leiten wir einen Strom hindurch, so bemerken wir an keiner der Elektroden eine Gasentwicklung. Beide Elektroden gehen in Lösung, die Anode unter Bildung einer farblosen Lösung von tellurigsäurem Kalium, die Kathode unter Bildung einer roten Lösung von Tellurkalium, die bei Gegenwart von Luft graues metallisches Tellur ausscheidet.

Andere Elemente, wie Antimon, Arsen, Selen, Jod, zeigen unter bestimmten Umständen ebenfalls die Fähigkeit, anodisch und kathodisch in Lösung zu gehen.

Wir wollen nun wieder zu einer ausgesprochenen Metallelektrode, wie Silber, die in eine Silbernitratlösung taucht, zurückkehren. Die Höhe des Potentialsprunges an der Elektrode ist nach unseren bisherigen Erörterungen nur von der Konzentration der Metallionen und der Konzentration des Metalles selbst abhängig. Wählen wir erstere so groß, daß eine Änderung praktisch zu vernachlässigen ist, so muß, da letztere bei Verwendung massiver Metalle

konstant ist, der Potentialsprung konstant bleiben, auch während wir Strom durch die Elektrode zur Lösung oder umgekehrt schicken. Eine Kombination Metall/Metallsalzlösung/Metall soll also demnach, solange die gemachten Voraussetzungen bestehen, keine Polarisation aufweisen, sie soll sich stets so verhalten wie ein Metalldraht von gleichem Widerstand. Die Versuche ergaben aber fast stets das Vorhandensein von Polarisation. Dieser Befund war sehr auffällig und legte die weitere Frage nahe, ob die Polarisation an der Anode oder an der Kathode ihren Sitz hat. Es zeigte sich, daß in allen Fällen, in denen überhaupt Polarisation beobachtet wurde, sie sowohl an der Anode wie an der Kathode, wenn auch in verschiedener Stärke, auftrat. Bei Temperaturerhöhungen gingen die Polarisierungen stets, und zwar meist sehr stark zurück.

Wie können wir uns diese Polarisierungen erklären? Nach den gemachten Annahmen sollte bei den von uns untersuchten Zellen keine Konzentrationsänderung, sondern lediglich der Übergang Metall/Metallion und demnach nur ein Ladungswechsel in Betracht kommen. Man könnte ja nun meinen, daß dem Ladungsaustausch selbst sich wechselnde Hindernisse, je nach Art der Elektrode und des Elektrolyten, entgegenstellen, und er nach den Umständen mehr oder weniger schnell erfolgen kann. Es erscheint aber nicht zweckmäßig, ein derartiges neues hypothetisches Moment, über das wir gar nichts aussagen können, einzuführen, zumal wir damit eigentlich die ganze chemische Theorie der Polarisation fallen lassen, bevor wir uns nicht überzeugt haben, daß auf keinem anderen Wege eine Erklärung möglich ist. Einen Fingerzeig für eine solche gab aber die Beobachtung, daß Spuren von schwefelsaurem Strychnin, Brucin oder Gelatine, die den Verlauf gewisser chemischer Reaktionen verzögern, hier vielfach polarisationserhöhend wirkten, und zwar sowohl anodisch wie kathodisch.

Kann es sich nun nicht auch bei unseren Zellen um einen chemischen Vorgang handeln? Wir wollen zunächst die Anode betrachten. Nehmen wir an, daß das Metall nicht die Fähigkeit hat, primär in den Ionenzustand unter Ladungsaufnahme überzugehen, sondern die Entladung des negativen Radikals stattfindet und eine chemische Einwirkung desselben auf das Metall, so haben wir es mit einer chemischen Reaktion zu tun, und es wird unmittelbar verständlich, daß bei Verlangsamung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration der in unelektrischem Zustande ausgeschiedenen Stoffe und damit der Potentialsprung wächst.

Wir brauchen aber auch die Auffassung von der primären Ladungsaufnahme der Metalle nicht zu verlassen, um zu einer chemischen Reaktion an der Anode zu gelangen, wenn wir die schon früher erwähnte Hydratation der Ionen heranziehen. Tun wir dies, dann ist die Konzentration der freien Metallionen trotz genügender Salzkonzentration doch stets gering, und es wird, wenn die neugebildeten Ionen nicht äußerst schnell in die Hydratverbindung eintreten, eine Konzentrationserhöhung derselben und damit eine Erhöhung der Polarisation einsetzen.

Insgesamt lassen sich also auch diese neuen Beobachtungen mit der Theorie der chemischen Polarisation vereinigen, und wir können annehmen, daß an der Anode beide elektrischen Vorgänge, die Entladung negativer und die Bildung positiver Ionen, stattfinden können. Je nach der Geschwindigkeit, mit der einerseits die neugebildeten positiven Ionen Hydrate bilden oder sonst eine chemische oder physikalische Reaktion eingehen, und mit der andererseits das gleichzeitig ausgeschiedene negative Radikal physikalisch oder chemisch reagiert, wird der erste oder zweite elektrische Vorgang überwiegen.

Auch für die an der Kathode auftretenden Polarisationen läßt sich die Hydratation als Erklärung heranziehen. Man kann sich vorstellen, daß bei Stromdurchgang die freien Ionen entladen werden, wobei gleichzeitig infolge der nicht genügenden Aufspaltungsgeschwindigkeit der Ionenhydrate eine Konzentrationsverminderung der freien Ionen und damit eine Polarisation auftritt. Insbesondere das gleichzeitige Auftreten der Polarisation an Kathode und Anode findet durch diese Annahme befriedigende Erklärung, denn es handelt sich um dieselbe Reaktion: Ionenhydrat \rightleftharpoons Ion + Wasser, die an der Anode in der einen Richtung, an der Kathode in der anderen sich abspielt, und jede katalytische Beeinflussung muß demnach die Geschwindigkeit der Reaktion in jeder Richtung in gleichem Verhältnis ändern.

Neben dieser Ursache kann für die kathodische Polarisation noch eine andere in Betracht kommen. Man darf es als wahrscheinlich erachten, daß das entladene Metallion zunächst in gelöstem Zustande bleibt, und wir es somit mit einer Metalllösung zu tun haben; gewisse Erscheinungen weisen darauf hin, daß wir solche auch in anderen Fällen annehmen müssen. Geht nun diese Ausscheidung von Metall aus einer solchen Lösung nicht schnell genug vor sich, so wird die Lösung übersättigt, die Konzentration des ausgeschiedenen Bestandteiles wächst, und die Polarisation setzt ein.

Alle diese zuletzt besprochenen Versuche sind, wie ausdrücklich bemerkt sei, unter Umständen gemacht, unter denen sich die Metalle nach dem Faradayschen Gesetz bei Gleichstrom auflösen, und sie lassen kaum einen Zweifel, daß die auftretenden Polarisationen durch die zu geringe Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bedingt sind. Sie leiten uns über zu einer Gruppe von Erscheinungen, die auf den ersten Blick gar nichts mit ihnen zu tun haben, nämlich zu denen der Passivität.

Passivität.

Der Name Passivität stammt von Schönbein, der damit den Zustand bezeichnete, den Eisen in Salpetersäure oder bei anodischer Polarisation in Sauerstoffsäuren annimmt, im Gegensatz zu seinem gewöhnlichen aktiven Zustand. Der passive Zustand ist dadurch charakterisiert, daß das Eisen die Fähigkeit verloren hat, sich freiwillig unter Wasserstoffentwicklung oder bei der anodischen Behandlung zu lösen, in letzterem Falle tritt Sauerstoffentwicklung ein. In den letzten Jahren hat man gefunden, daß diese Erscheinung, die schon zu Ende des 18. Jahrhunderts beobachtet wurde, keineswegs auf das Eisen beschränkt, sondern sehr verbreitet ist.

Im Anschluß an Faraday ist man bis vor etwa einem Jahrzehnt wohl ziemlich allseitig der Meinung gewesen, daß die passiven Erscheinungen durch eine Oxydhaut bedingt seien, die das Metall bedeckt und vor weiterem Angriff, bzw. weiterer Betätigung schützt. Daß in einer ganzen Anzahl von Fällen dies tatsächlich zutrifft, lehrt der Augenschein. Blei ist z. B. als Anode bei nicht zu geringer Stromdichte in Natriumchromatlösung unlöslich und bedeckt sich mit einer sichtbaren Schicht von Chromat, bzw. Superoxyd, an der sich der Sauerstoff entwickelt. Analoge Erscheinungen treten stets auf, wenn der Elektrolyt lediglich aus einem Salz besteht, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bildet.

Sehr bemerkenswert ist, daß glatte Auflösung des Anodenmetalles erfolgt, wenn man zu dem vorher gekennzeichneten Elektrolyten einen zweiten im Überschuß setzt, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine leichtlösliche Verbindung gibt. Setzt man zu obiger Lösung von Natriumchromat Natriumchlorat im Überschuß, so geht das Blei anodisch glatt in Lösung, und es entsteht quantitativ ein schöner Niederschlag, der von der blank bleibenden Elektrode abrollt. Dieses Verhalten hat gelegentlich in der Technik zur Darstellung schwerlöslicher Verbindungen Anwendung gefunden, und es wird dadurch hervorgerufen, daß sich in der gemischten Lösung infolge des Mitwirkens der überschüssigen Chlorationen eine von Chromationen freie Flüssigkeitsschicht unmittelbar an der Elektrode bald nach Beginn der Elektrolyse ausbildet, die das Entstehen des Niederschlages unmittelbar an der Elektrode und damit ein Haften desselben verhindert. Nur bei Beginn der Elektrolyse kann sich in dem kleinen Zeitmoment, der zur Ausbildung jener von Chromationen freien Schicht benötigt wird, direkt an der Anode Bleichromat bilden, doch ist dieser Niederschlag kein Schutz, denn eine dichte, für Ionen undurchlässige Decke entsteht nur dann, wenn sie dauernd geflickt werden kann.

Die Erwartung liegt nun nahe, daß in allen Fällen, in denen die Passivität durch die Bildung eines Niederschlages hervorgerufen wird, sich analoge Erscheinungen hervorrufen lassen. Nickel ist bei der anodischen Behandlung in Kaliumsulfatlösung passiv, setzt man Chlornatrium hinzu, so findet wohl eine Auflösung von Nickel statt, es wird aber kein von der Elektrode abrollender Niederschlag sichtbar.

Diese Beobachtungen legen schon den Gedanken nahe, daß nicht alle Fälle der Passivität dadurch zu erklären sind, daß das ursprünglich aktive Metall durch einen schützenden Überzug passiv wird, sondern daß hier noch andere Ursachen mitspielen. Und da bringen uns nun die vorher mitgeteilten Polarisationsmessungen an Metallen, die in die zugehörigen Metallsalzlösungen tauchen, weitere Klärung. Wir haben gesehen, daß sie am einfachsten durch mangelnde chemische Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere durch mangelnde Bildungs- und Aufspaltungsgeschwindigkeit von Ionenhydraten zu erklären sind; gibt man dies zu, so lassen sich auch die Passivitätsphänomene, die nicht durch einen Niederschlag hervorgerufen werden, in analoger Weise deuten. Bei den passiven Metallen erfolgt die Ionenhydratation so langsam

(eine gewisse Auflösung findet stets statt), daß die Konzentration der freien Ionen und damit der Potentialsprung an der Elektrode in kurzer Zeit so hoch ansteigt, daß Ausscheidung des negativen Radikals, bzw. von Sauerstoff erfolgen kann. Qualitativ bieten diese Erscheinungen gegenüber den früher entwickelten Versuchen nichts Neues und sind nur quantitativ insofern bemerkenswert, als die chemische Polarisierung so stark geworden ist, daß die ausgeschiedenen Radikale, bzw. ihre Zersetzungsprodukte sichtbar werden. Wir werden von diesem Standpunkte aus unter Passivitätserscheinungen fortan alle zu verstehen haben, bei denen chemische Polarisierung auftritt, und wir sehen, daß die Passivität nicht Ausnahme, sondern Regel ist, und daß sie nicht an sauerstoffhaltige Anionen gebunden ist, wie man annahm, sondern auch bei Chloriden auftritt, ebenso in anderen Lösungsmitteln und vor allem auch an der Kathode. Über ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren sind wir freilich noch wenig unterrichtet.

Für die eigenartige Verschiebung der Wertigkeit, die bei der Auflösung mancher Metalle zutage tritt, wird man dieselben Gründe anführen können. Ein besonders auffälliges Beispiel bildet das Chrom. Bleibt es einige Zeit an der Luft liegen, oder wird es Anode, z. B. in Schwefelsäurelösung, so hat es nahezu ganz die Fähigkeit verloren, zweiwertig in Lösung zu gehen, durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure erhält es sie wieder. In diesem letzteren Zustande verhält es sich wie ein unedles Metall, etwa wie Zink, löst sich freiwillig auf, und man kann dabei Arbeit gewinnen, während es im passiven Zustande hauptsächlich sechswertige Ionen liefert und sich elektromotorisch wie ein edles Metall verhält. Wir können also auf diese Weise unedle in edle Metalle verwandeln, indem sich die Hydratationsgeschwindigkeiten der beiden verschiedenwertigen Ionen verschieben. Würden beide zu gering, so müßte sich Sauerstoff entwickeln.

Entstehen an den Elektroden jedoch feste oder gasförmige Schichten, die für die Ionen unpassierbar sind, wie bei den sogenannten Ventilzellen, so treten neue Verhältnisse auf. Dann findet eine Entladung nicht mehr unmittelbar an der Elektrode statt, sondern, falls die zur Verfügung stehende Spannung genügt, an dieser Schicht, und das negative Elektron wandert allein durch diese Schicht. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn wir die eine Elektrode innerhalb, die andere oberhalb der Flüssigkeit anordnen: an der Flüssigkeitsoberfläche bemerken wir bei genügendem Potentialgefälle eine Ausscheidung des positiven, bzw. negativen Bestandteils. In diesen Fällen spielt die chemische Polarisierung nur eine verschwindende Rolle. Natürlich können auch Übergänge auftreten. —

Schluß.

Aus der vorstehenden Schilderung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, haben wir entnehmen können, wie vielseitig die Probleme sind, an deren Lösung die wissenschaftliche Elektrochemie gearbeitet hat und noch arbeitet. Sie hat sich bisher im wesentlichen auf wäßrige Lösungen, die ja die größte Wichtigkeit haben, beschränkt, doch wendet sich in letzter Zeit auch den Vorgängen in anderen Lösungsmitteln, in Schmelzen und im Gasraum ebenfalls lebhaftes

Interesse zu. Im weiteren Sinne können wir die ganze Chemie als Elektrochemie bezeichnen. Das Studium der radioaktiven Erscheinungen hat ergeben, daß die freiwillige Aufspaltung eines chemischen Atoms unter Aussendung von Elektronen und Atomionen erfolgt, und die Annahme gestützt, daß beim Aufbau des Atoms positiv und negativ geladene Teilchen beteiligt sind. Die Einwirkung zweier neutraler Elementaratome aufeinander erfolgt nach der Elektronentheorie in der Art, daß das eine Atom ein oder mehrere Elektronen des anderen Atoms bindet, wodurch es selbst ein negatives Ion wird, während das andere in ein positives übergeht. Inwieweit bei diesen Vorgängen polare oder einheitlich wirkende Kräfte, analog der Gravitationskraft, eine Rolle spielen, und inwieweit diese Verschiedenheit der Kräfte von der Natur der Elementaratome abhängt, sind noch ungelöste Fragen.

Die wissenschaftliche Entwicklung der speziellen Elektrochemie ist der Technik zugute gekommen, eine Erscheinung, die wir auf vielen Wissensgebieten beobachten können; die technische Elektrochemie erfreut sich einer von Tag zu Tag steigenden Bedeutung.

Die elektrothermischen Prozesse, bei denen die elektrische Energie lediglich zur Erzeugung hoher Temperatur benutzt wird, wollen wir nicht als elektrochemische im eigentlichen Sinne betrachten.

Es erübrigt noch, die bisher nicht genannten Namen der hervorragendsten Forscher auf unserem Gebiet in dem letzten Vierteljahrhundert zu erwähnen: Abegg, Bredig, Coehn, Foerster, Haber, Lorenz, Luther, Noyes, Walden.

Literatur.

Zum weiteren eingehenden Studium sei verwiesen auf F. FOERSTER, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 1905, Leipzig, AMBROSIVS BARTH; M. LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Auflage, 1911, Leipzig, OSCAR LEINER; W. OSTWALD, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, 1896, Leipzig, VEIT & Co.; und andere Lehrbücher der Elektrochemie.