

Gesetz die zur Abscheidung von 1 Grammäquivalent theoretisch nötige Anzahl Ampère-Sekunden für alle Stoffe gleich ist, so gibt die durch die Zersetzung hervorgerufene Gegenspannung in Volt, die der Strom überwinden muß, ein Maß der für die Zersetzung geleisteten elektrischen Arbeit.

Neben dieser unumgänglichen Zersetzungsarbeit muß natürlich immer noch eine gewisse Arbeit aufgewandt werden, um den Leitungswiderstand des Elektrolyten zu überwinden. Diese Nebenarbeit, die einen Verlust bedeutet, wenn man die ihr entsprechende Wärmeentwicklung nicht ausnutzt, sucht man gewöhnlich dadurch möglichst einzuschränken, daß man dem Bade einen großen Querschnitt gibt und die Elektroden einander nähert.

Elektrolyse mit löslicher Anode.

Wenn wir als Anode statt eines Kohlenstabes, den man gewöhnlich bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen als Anode verwendet, metallisches Blei einführen, so entweicht bei der Elektrolyse kein Chlorgas, sondern das Chlor verbindet sich mit dem Blei der Anode zu Bleichlorid, und zwar geht für jede 96540 Ampère-Sekunden 1 Grammäquivalent Blei in Lösung; der Elektrolyt wird in diesem Falle anscheinend nicht zersetzt, sondern nur Blei von der Anode zur Kathode übergeführt. In Wirklichkeit sind die an der Anode gelösten Bleiteilchen nicht dieselben, die an der Kathode ausgeschieden werden, da ja schon im Augenblick des Stromschlusses an der Kathode metallisches Blei auftritt, während doch zur Durchwanderung der Strecke zwischen den Elektroden eine gewisse Zeit gehört. Es ist auch hier richtige Elektrolyse vorhanden, obwohl an den Elektroden keine neuen Stoffe erscheinen.

Wesen der elektrolytischen Spaltung.

Bei Benutzung einer Bleianode tritt keine elektromotorische Gegenkraft auf; es ist also keine elektrische Arbeit nötig, um die Moleküle des geschmolzenen Salzes zu spalten. Durch Wärmemessungen ist andererseits festgestellt, daß bei der Vereinigung von Blei und Chlor eine große Wärmemenge entwickelt wird; die gleiche Energiemenge müßte zur Trennung aufgewandt werden. Dieser Widerspruch führt uns zu der Annahme, daß in dem geschmolzenen Salze die Spaltung nicht erst durch den elektrischen Strom vollzogen wird, sondern daß schon von vornherein freie

Bleiatome und Chloratome vorhanden sind, die während der Elektrolyse zu den Elektroden wandern. Auf Grund der Erfahrung, die man bei der Reibungselektrizität erworben hat, daß sich entgegengesetzte Elektrizitäten anziehen, schreibt man den Teilchen, die zum negativen Pol, der Kathode, wandern, den Kationen, positive elektrische Ladung zu und nimmt bei den zur Anode wandernden Anionen negative Ladung an; beide Arten bezeichnet man mit gemeinsamem Namen als Ionen.¹⁾ Nicht nur einzelne Atome, sondern auch Atomgruppen können als Ionen auftreten.

Wesen der elektrolytischen Leitung.

Bei der Elektrolyse des Bleichlorids wandern die Bleiionen zur Kathode; durch die dort eintretende negative Elektrizität des Stromes wird ihre positive Ladung neutralisiert und die unelektrisch gewordenen Bleiatome treten nun als metallisches Blei auf; an der Anode entladen sich die negativ elektrischen Chlorionen und verwandeln sich in Chlorgas (wenn sie sich nicht mit dem Material der Anode chemisch verbinden).

Um mit dem Faradayschen Gesetze in Einklang zu kommen, nach welchem zur Abscheidung eines zweiwertigen Atoms die doppelte Elektrizitätsmenge erforderlich ist wie bei einem einwertigen Atom (bzw. Atomgruppe), nehmen wir weiter an, daß die Ladung eines jeden zweiwertigen Ions (z. B. des Bleiions) doppelt so groß ist wie die eines jeden einwertigen Ions (z. B. des Chlorions). Ein dreiwertiges Ion würde entsprechend 3 Einheiten freier Elektrizität (positiver oder negativer Elektrizität) tragen. Jedes Grammäquivalent enthält die Ladung 1F (96540 Am-père-Sekunden).

Solange kein Strom durch den Elektrolyten geht, machen sich die elektrischen Ladungen nach außen hin nicht bemerkbar, da an jeder Stelle des Elektrolyten gleichviel positive wie negative Ladungen vorhanden sind, die sich das Gleichgewicht halten.

Neuerdings legt man auch der Elektrizität atomistischen Aufbau bei; man nennt ihre Atome Elektronen. Das Bleiion wäre danach als die Verbindung eines Bleiatomes mit zwei positiven Elektronen aufzufassen und das Chlorion als die Verbindung eines Chloratoms mit einem negativen Elektron.

1) D. h. die Wandernden.