

Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure  $H_2SO_4$  wird an der Kathode Wasserstoff frei, die an der Anode entladene Gruppe  $SO_4$  dagegen setzt sich sofort mit Wasser um:



Wie im vorigen Beispiele  $KOH$ , so wird hier die zersetzte  $H_2SO_4$  immer wieder neu gebildet, so daß auch in diesem Falle das Endergebnis Wasserzersetzung ist. Für jedes durchgeleitete F werden je 1 Grammäquivalent Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden.

#### Gegenwart mehrerer Elektrolyte.

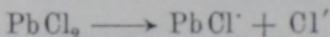
Sind mehrere Elektrolyte zugegen, so können sich alle an der Stromleitung beteiligen. Wie sich der Strom auf sie verteilt, hängt von den besonderen Umständen, Wanderungsgeschwindigkeit (siehe den folgenden Abschnitt), Konzentrationsverhältnissen usw. ab. Immer aber muß für die Summe der an den Elektroden abgeschiedenen Äquivalente das Faradaysche Gesetz erfüllt sein.

### Zweiter Abschnitt.

#### Ionentheorie.

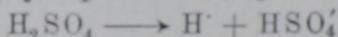
##### Art der elektrolytischen Spaltung.

Da die elektrolytische Stromleitung durch die Ionen besorgt wird, so sind in allen Lösungen, die den Strom leiten, Ionen anzunehmen. Nicht immer ist es aber leicht, anzugeben, welche Ionen vorhanden sind. Beim Bleichlorid ist z. B. auch die Spaltung:

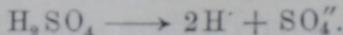


möglich.

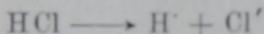
Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) kann in folgender Weise zerfallen:



oder



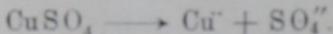
Sind die beiden Bestandteile des Elektrolyten einwertig oder beide zweiwertig, dann ist man dieser Zweifel überhoben: z. B. ist bei Salzsäure nur die Spaltung möglich:



bei Kochsalz:



und bei Kupfersulfat:



## Überführung der Ionen.

Ein sehr wichtiges Hilfsmittel, um die Art der Ionen, in die sich ein Elektrolyt spaltet, zu bestimmen, ist die Untersuchung der Veränderungen, die der Elektrolyt während des Stromdurchganges erfährt.

Elektrolysiert man z. B. Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden in einem U-Rohr, in dessen einen Schenkel die Kathode und in dessen anderen Schenkel die Anode taucht, so bemerkt man, daß allmählich die Lösung an der Kathode heller, an der Anode dunkler wird.

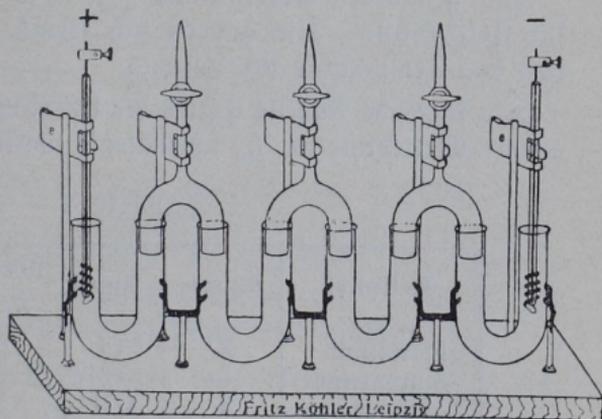


Fig. 4.

Um diese Verschiebung genau zu messen, ist es notwendig, den Anodenraum vom Kathodenraum möglichst zu trennen. Diese Trennung ist in dem obenstehenden Apparat (Fig. 4) durch eine Reihe von U-Röhren bewerkstelligt.

## Beispiel.

Wir wollen den Apparat mit Kupfersulfatlösung füllen, einen mäßig starken Strom einige Stunden lang hindurchleiten, dann auseinandernehmen und die Flüssigkeiten in dem Kathodenrohr und dem Anodenrohr analysieren. Soll das Ergebnis brauchbar sein, so darf sich der Gehalt der Lösung in den mittleren U-Röhren während der Elektrolyse nicht geändert haben.

Der Einfachheit der Rechnung halber sei angenommen, daß in einem Versuche gerade 1 Grammäquivalent Kupfer an der Kathode abgeschieden sei. Wie die Analyse ergibt, ist die Flüssigkeit an der Kathode nicht um 1 Grammäquivalent, sondern nur um  $\frac{2}{3}$  dieser Menge Kupfer ärmer geworden;  $\frac{1}{3}$  Äquivalent Kupfer ist also zugewandert. Aus der kupfernen Anode ist 1 Äquivalent Kupfer in Lösung gegangen, durch Überführung nach der Kathode hat die Anodenflüssigkeit nur  $\frac{1}{3}$  Äquivalent Kupfer verloren, insgesamt hat sie also  $\frac{2}{3}$  Äquivalent Kupfer gewonnen. Die zu diesen  $\frac{2}{3}$  Cu<sup>++</sup> gehörigen  $\frac{2}{3}$  Äquivalent des Anions SO<sub>4</sub><sup>==</sup> sind

aus dem Kathodenraum nach der Anode zugewandert. Es sind demnach während der Elektrolyse im ganzen  $\frac{1}{3}$  Äquivalentgewicht Kupfer und  $\frac{2}{3}$  Äquivalentgewicht  $\text{SO}_4$  überführt worden. Das  $\text{Cu}^{++}$ -Ion wandert also nur etwa halb so rasch wie das Anion  $\text{SO}_4^{--}$ .

Die genaueren Überführungszahlen sind für  $\text{Cu}^{++}$  0,375 und für  $\text{SO}_4^{--}$  0,625. Sie ändern sich etwas mit der Konzentration und der Temperatur der Lösung.

Die folgende Tabelle 2 gibt die Überführungszahlen für einige andere Elektrolyte in  $\frac{1}{10}$  normaler<sup>1)</sup> wässriger Lösung.

Tabelle 2.

Elektrolyt	Kation	Anion	Überführungszahl des	
			Kations	Anions
Chlorkalium .	K'	Cl'	0,49	0,51
Chlornatrium .	Na'	Cl'	0,38	0,62
Kalilauge . . .	K'	OH'	0,26	0,74
Salzsäure . . .	H'	Cl'	0,83	0,17

Als der erste hat Hittorf 1853 in umfangreichen Untersuchungen für zahlreiche Elektrolyte die Überführungszahlen bestimmt.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Chansilber ( $\text{AgCy}$ ) in Chankalium ( $\text{KCy}$ ), wie sie zur galvanischen Verfüberung benutzt wird, fand er, daß das Silber nicht nach der Kathode, wie sonst die Metalle, sondern nach der Anode wanderte. Diese auffällige Beobachtung führte dazu, in dieser Lösung folgende Spaltung anzunehmen:



Daß dennoch Silber an der Kathode ausgefällt wird, beruht auf chemischer Umsetzung zwischen dem zuerst ausgeschiedenen Kalium und der silberhaltigen Lösung.

Ebenso bietet die Tatsache, daß in einer Lösung von „Natriumplatinchlorid“ Platin zur Anode wandert, den Beweis dafür, daß nicht, wie man früher annahm, das Doppelsalz  $2\text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4$  (das nur Chlorionen zur Anode senden würde), sondern ein Salz der Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  „Natriumchloroplatinat“ vorliegt (mit dem Anion  $\text{PtCl}_6^{--}$ ).

1) D. h.  $\frac{1}{10}$  Grammäquivalent in 1 Liter Lösung.

So kann die Elektrochemie der reinen Chemie wichtige Dienste leisten, wenn es gilt, den verwickelten Aufbau von manchen Salzen aufzuklären.

### Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Ebenso wie die metallischen Leiter setzen auch die Elektrolyte dem elektrischen Strom einen Widerstand entgegen, welcher  $r$  der Länge des durchflossenen Leiters direkt, seinem Querschnitt umgekehrt proportional ist.

Als spezifischen Widerstand einer Lösung bezeichnet man den Widerstand in Ohm, den ein Würfel von 1 cm Kantenlänge zwischen zwei gegenüberliegenden Würfelflächen dem Strome bietet. Nennen wir den spezifischen Widerstand  $w$ , so ist sein reziproker Wert  $1 : w = \kappa$  die spezifische Leitfähigkeit.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen wird in Gefäßen gemessen, die meist die von Arrhenius angegebene Form (Fig. 5) besitzen. Zwei Platinscheiben, die wagerecht übereinander angeordnet sind, bilden die Elektroden, denen der Strom von oben durch isolierte Drähte zugeführt wird. Damit sich keine

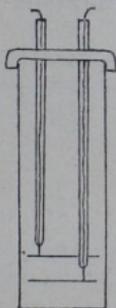


Fig. 5.

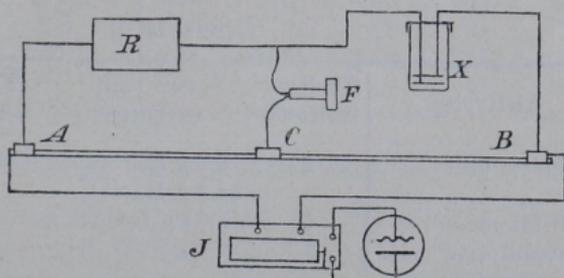


Fig. 6.

Zersetzungserzeugnisse aus dem Elektrolyten abscheiden und durch die auftretende Gegenspannung scheinbar den Widerstand erhöhen, leitet man nicht Gleichstrom, sondern Wechselstrom durch die Lösung. Beim Vergleich des zu messenden Flüssigkeitswiderstandes mit bekannten Normalwiderständen dient ein Telephon als Stromanzeiger. Fig. 6 zeigt den ganzen Meßapparat:  $X$  ist das Meßgefäß,  $J$  der von einem kleinen Akkumulator betriebene Induktionsapparat, der den Wechselstrom liefert,  $R$  der bekannte Vergleichswiderstand,  $AB$  ein über einer Teilung befestigter

Draht, der „Meßdraht“, auf dem ein schneidensförmiger Kontakt  $C$  gleitet. Das Telephon  $F$  ist in die Brücke zwischen den beiden Strombahnen  $ACB$  und  $ARXB$  eingeschaltet.<sup>1)</sup> Man verschiebt den Gleitkontakt  $C$  so lange, bis das Telephon möglichst leise summt. Dann verhalten sich der unbekannte Widerstand in  $X$  zu dem bekannten Widerstand  $R$  wie die Längen  $BC$  und  $AC$  des Drahtes.

Um ein scharfes Tonminimum zu erzielen, ist es nötig, die Platinelektroden des Leitfähigkeitsgefäßes mit sehr fein verteiltem Platin (Platinschwarz) zu bekleiden, indem man das Gefäß mit Platinchloridlösung beschickt, die eine Spur Blei enthält, einen mäßig starken Gleichstrom hindurchschickt und dabei bald die eine, bald die andere Elektrode als Kathode schaltet.

Um aus dem gemessenen Widerstande den spezifischen Widerstand und  $\kappa$  zu berechnen, ermittelt man durch einen Versuch mit einer Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit man genau kennt, die Zahl, mit der man den gefundenen Widerstand multiplizieren muß, um den spezifischen Widerstand zu erhalten. Als Eichflüssigkeit dient gewöhnlich  $\frac{1}{10}$  normale Chlorkaliumlösung.

Die folgende Tabelle 3 gibt für einige Elektrolyte den Widerstand  $w$  eines cm-Würfels und die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ :

Tabelle 3.

Elektrolyt	Konzentration <sup>2)</sup>	100 cm enthalten:	Temperatur	$w$	$\kappa$
Schwefelsäure . .	1	4,9 g $H_2SO_4$	18°	5,0	0,20
„ . . . . .	5	24,5 g $H_2SO_4$	„	1,47	0,68
Kalilauge . . . .	1	5,61 g $KOH$	„	5,41	0,185
Natronlauge . . .	1	4,0 g $NaOH$	„	6,67	0,15
Natriumchlorid (Kochsalz) . . .	1	5,85 g $NaCl$	„	13,5	0,074
Natriumcarbonat (Soda) . . . . .	2	10,61 g $Na_2CO_3$	„	12,66	0,079
Kupferjulfat . . .	1	12,48 g $CuSO_4$ + 5 $H_2O$	„	40,0	0,025
Geschmolzenes Natriumchlorid	25,5	150 g $NaCl$	900	0,27	3,66
Geschmolzenes Silberchlorid . .	—	—	550	0,23	4,34

1) Man nennt diese Anordnung „Wheatstonesche Brücke.“

2) Die Konzentration wird in der wissenschaftlichen Elektrochemie stets in Grammäquivalenten auf den Liter Lösung angegeben.

Zum Vergleich mit den metallischen Leitern sei angeführt, daß Quecksilber bei 18° die Leitfähigkeit  $\kappa = 10438$  hat.

### Änderung von $A$ mit der Verdünnung.

Teilt man die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration (in Grammäquivalenten!), so erhält man die Äquivalentleitfähigkeit. Um nicht zu kleine Zahlen für diese Größe zu erhalten, pflegt man nach dem Vorgange von Kohlrausch noch mit 1000 zu multiplizieren; so gelangt man zu der Äquivalentleitfähigkeit  $A$ . Es ist also

$$A = \frac{1000 \kappa}{\text{Konzentration}}$$

Die folgende Tabelle 4 gibt für einige Elektrolyte die Werte von  $A$  bei verschiedenen Konzentrationen der wässrigen Lösung:

Tabelle 4.

Elektrolyt	Formel des Äquivalents	Konzentration				
		1	0,1	0,01	0,001	0,0001
Chlorkalium . . .	KCl	98,3	112	122	127	129
Kupfersulfat . . .	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	25,8	45	72	102	113
Kalilauge . . .	KOH	184	213	228	234	—
Ammoniak . . .	$\text{NH}_3$	0,9	3,3	10	28	66
Salzsäure . . .	HCl	301	351	370	377	—
Essigsäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,3	4,6	14	41	107

### Berechnung des Dissoziationsgrades.

Da bei der elektrolytischen Leitung die Elektrizität durch die Ionen transportiert wird, so wird eine Lösung um so besser leiten, je mehr Ionen sie in der Raumeinheit enthält und je rascher die Ionen wandern. Aus Tabelle 4 ersehen wir, daß die Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung erheblich ansteigt. Nimmt man an, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Konzentration unabhängig sei, so folgt aus der Zunahme von  $A$ , daß die Ionenkonzentration langsamer als die Äquivalentkonzentration abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß mit wachsender Verdünnung die relative Zahl der Ionen größer wird, d. h. die elektrolytische Dissoziation zunimmt. Chlorkalium würde also mit wachsender Verdünnung immer mehr in seine Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zerfallen. Je größer die Verdünnung, um so kleiner ist der

Zuwachs von  $A$ ; (von 0,001 bis 0,0001 beträgt er bei Chlorkalium nur noch 2 Einheiten).  $A$  strebt sichtlich einem Grenzwerte zu, der bei unendlich großer Verdünnung erreicht würde. Dieser Grenzwert  $A_\infty$  würde für Chlorkalium etwa 130 sein. Arrhenius hat 1886 aus dieser Beobachtung den wichtigen Schluß gezogen, daß bei unendlicher Verdünnung das Chlorkalium vollständig in seine Ionen gespalten ist. Unter dieser Voraussetzung und der oben gemachten Annahme, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Verdünnung unabhängig sei, ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  eines Elektrolyten bei einer bestimmten Konzentration gleich dem Quotienten aus seinem Leitvermögen  $A$  bei dieser Konzentration, geteilt durch  $A_\infty$ :

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty}.$$

Für eine Chlorkaliumlösung von der Konzentration 1 ist  $A = 98,3$ ; hier ist  $\alpha = 98,3 : 130 = 0,76$ ; bei dieser Verdünnung ist also das Chlorkalium zu 76% in Ionen gespalten.

#### Gesetz von Kohlrausch.

Zu der Leitfähigkeit tragen die Kationen und die Anionen, jedes nach Maßgabe seiner Wanderungsgeschwindigkeit bei. Bezeichnen wir die Beweglichkeit des Kations mit  $l_K$  und die des Anions mit  $l_A$ , so gilt nach dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen<sup>1)</sup>:

$$A_\infty = l_K + l_A$$

Das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten ist durch die Überführungszahlen bekannt. In Tabelle 2 (S. 14) finden wir für Chlorkalium als Überführungszahl von  $K^+$  0,49 und von  $Cl^-$  0,51; diese Werte gelten für die Konzentration 0,1; für große Verdünnung sind die Werte 0,497 bzw. 0,503 gefunden worden; es ist also hier zu setzen:

$$l_K : l_{Cl} = 0,497 : 0,503.$$

Aus dieser und der vorigen Gleichung ergibt sich, da hier  $A_\infty = 130$ :

$$l_K = 64,7 \quad l_{Cl} = 65,4$$

#### Tabelle der Beweglichkeiten.

Tabelle 5 gibt für eine Reihe von Ionen die Beweglichkeiten bei 18°.

1) Dies Gesetz hat F. Kohlrausch 1879 aufgestellt.

Tabelle 5.

Kationen		Anionen	
K'	64,7	Cl'	65,4
Na'	43,6	NO <sub>3</sub> '	62
NH <sub>4</sub> '	64	ClO <sub>3</sub> '	55
Ag'	54	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> '	35
H'	318	OH'	174
$\frac{1}{2}$ Cu'	47	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> '	69

Aus den Zahlen der Tabelle 5 können wir z. B. berechnen, daß für Chlornatrium sein soll:

$$A_{\infty} = 43,6 + 65,4 = 109.$$

Der gleiche Zahlenwert ergibt sich, wenn man die Leitfähigkeit des Chlornatriums direkt mißt.

#### Absolute Wanderungsgeschwindigkeit.

Die absolute Geschwindigkeit der Ionen, d. h. wieviel Zentimeter das Ion in der Sekunde zurücklegt, wenn das Spannungsgesälle 1 Volt auf den Zentimeter beträgt, wird aus den Zahlen der Tabelle 5 erhalten, wenn sie durch 96540 dividiert werden. So erhält man z. B. für die absolute Geschwindigkeit von K' den Wert  $0,00066 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ .

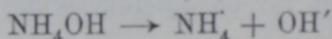
#### Leitfähigkeit und Temperatur.

Mit steigender Temperatur wächst die Leitfähigkeit der Lösungen beträchtlich, und zwar für je 1° C um etwa 1—2%. Da der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nur sehr wenig durch die Temperatur beeinflusst wird, so ist diese Zunahme der Leitfähigkeit der größeren Beweglichkeit der Ionen zu danken. Bei 25° ist z. B. die Beweglichkeit des Kaliumions schon auf 74,5 gestiegen, während sie laut Tabelle 5 bei 18° 64,7 war. Wegen dieses großen Einflusses der Temperatur muß man bei Leitfähigkeitsmessungen das Meßgefäß in ein Wasserbad einsenken, das durch einen „Thermostat“ auf konstanter Temperatur gehalten wird.

#### Säuren und Basen.

Durch überaus große Beweglichkeit zeichnen sich vor allen anderen Ionen das Wasserstoffion H' und das Hydroxylion OH'

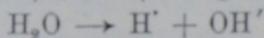
aus. Beide Ionen sind auch in chemischer Hinsicht von besonderer Bedeutung. Das Wasserstoffion ist nämlich das Kennzeichen der Säuren, das Hydroxylion das der Basen. Ursprünglich unterschied der Chemiker die einander entgegengesetzten Eigenschaften „sauer“ und „basisch“ durch den „sauren“ oder den „laughaften“ Geschmack und durch die Wirkung auf den Lackmusharbstoff, der durch Säuren rot, durch Basen blau gefärbt wird. Nach der Ionentheorie beruht dies verschiedene Verhalten auf der Gegenwart von Wasserstoffionen oder von Hydroxylionen. Eine Lösung ist um so stärker sauer, je mehr Wasserstoffionen sie in der Raumeinheit enthält, und andererseits um so stärker basisch, je größer der Gehalt an Hydroxylionen ist. Salzsäure ist schon bei mäßiger Verdünnung sehr stark in ihre Ionen ( $H'$  und  $Cl'$ ) gespalten, ebenso Salpetersäure ( $H'$  und  $NO_3'$ ) und Schwefelsäure, wenn sie nicht zu konzentriert sind; Essigsäure dagegen enthält, wie auch schon ihre verhältnismäßig schlechte Leitfähigkeit zeigt, ziemlich wenig  $H'$ -Ionen. Auf dieser Verschiedenheit des Gehaltes an  $H'$  beruht die altbekannte Tatsache, daß Essigsäure eine schwache Säure ist, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen starke Säuren sind. Kalilauge und Natronlauge sind starke Basen, weil sie weitgehend  $OH'$  abspalten, Salmiakgeist dagegen, die wässrige Lösung von Ammoniak, ist nur wenig nach der Formel



gespalten und daher nur eine schwache Base.

#### Dissoziation des Wassers.

Das Wasser enthält sowohl Wasserstoff- wie Hydroxylionen; indessen ist seine elektrolytische Spaltung

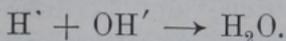


nur sehr gering, da reines Wasser trotz der großen Geschwindigkeit seiner Ionen nur überaus wenig leitet. Trotz ihrer Winzigkeit hat man doch die Leitfähigkeit des Wassers genau bestimmt und daraus berechnet, daß erst in 13000 Litern reinen Wassers 1 Milligramm Ionen vorhanden sind.

#### Neutralisationsvorgang.

Zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Teile eines jeden Elektrolyten besteht ein Gleichgewicht. Beim Wasser liegt, wie wir eben gesehen haben, dieses Gleichgewicht für die Ionen

sehr ungünstig. Mischen wir nun äquivalente Mengen einer Säure und einer Base, z. B. Salzsäure und Kalilauge, bringen wir also eine große Anzahl  $H'$ -Ionen und  $OH'$ -Ionen zusammen, so können diese vielen  $H'$  und  $OH'$  nicht frei nebeneinander bestehen, sondern vereinigen sich fast alle zu Wasser.

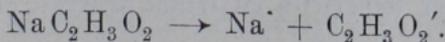


Durch diesen Vorgang wird aber das Gleichgewicht, das zwischen dem nicht gespaltenen Anteil der Salzsäure und ihren Ionen bestand, gestört; für die verschwundenen  $H'$  bilden sich durch weitere Spaltung von  $HCl$  neue Wasserstoffionen; das entsprechende gilt für  $KOH$ . Diese Verschiebung dauert so lange, bis alles  $HCl$  und  $KOH$  aufgespalten ist und nur die Ionen  $Cl'$  und  $K'$  übrig geblieben sind (neben nicht gespaltenem  $KCl$ ). Da praktisch keine  $H'$  und  $OH'$  mehr in der Lösung vorhanden sind, so reagiert die Lösung weder sauer noch basisch: sie ist neutral.

Wir sehen also, daß die Neutralisation einer Base durch eine Säure auf Wasserbildung hinausläuft. Wie beschaffen das Anion der Säure und das Kation der Base ist, das erscheint für das Wesen des Vorganges gleichgültig. In der Tat ist die Wärmemenge, die bei der Neutralisation entwickelt wird, für alle Säuren und Basen gleich; sie ist ja die Wärme, die bei der Vereinigung von  $H'$  mit  $OH'$  frei wird. Daneben ist aber naturgemäß die Wärme zu berücksichtigen, die bei der Aufspaltung der nicht dissoziierten Anteile von Säure und Base umgesetzt wird. Dieses Korrektionsglied ist bei starken Säuren und Basen sehr klein, da diese schon bei mäßiger Verdünnung sehr weit dissoziiert sind.

#### Verdrängung einer schwachen durch eine starke Säure.

Die altbekannte Tatsache, daß schwache Säuren aus ihren Salzen durch starke Säuren verdrängt werden, beruht auf einer ähnlichen Verschiebung des Ionengleichgewichtes. Als Beispiel nehmen wir essigsaures Natrium und Salzsäure. Das essigsaure Natrium ist als Salz einer starken Base weitgehend dissoziiert:



Werden nun durch das Ansäuern zahlreiche  $H'$  in die Lösung eingeführt, so verbinden sich diese zum größten Teile mit dem Anion  $C_2H_3O_2'$  zu nicht dissoziierter Essigsäure.

Auf einer entsprechenden Gleichgewichtseinstellung beruht es,

wenn eine schwache Base durch eine starke Base aus einem Salze verdrängt wird.

Auf Verschiebungen, an denen sich die Ionen des Wassers beteiligen, beruht die Erscheinung, daß neutrale Salze schwacher Säuren mit starker Base, z. B. kohlen-saures Natron, in wässriger Lösung alkalisch reagieren, also merkliche Mengen von Hydroxylionen enthalten, während umgekehrt Salze starker Säuren mit schwachen Basen, z. B. Zinkchlorid, Lackmuspapier, röten, also Wasserstoffionen aufweisen.

Durch die Messung derartiger Gleichgewichte hat man in viele chemische Vorgänge einen tieferen Einblick erhalten.

### Dritter Abschnitt.

#### Theorie der galvanischen Ketten.

##### Umwandlung von chemischer in elektrische Energie.

Umgekehrt wie der elektrische Strom chemische Wirkungen hervorbringt, können auch chemische Vorgänge elektrischen Strom liefern. Hatten wir durch Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid metallisches Blei und gasförmiges Chlor erhalten, so gibt diese Zusammenstellung

Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlor

ihrerseits einen elektrischen Strom, der in umgekehrter Richtung fließt. Waren vorher Bleiionen und Chlorionen entladen worden, so gehen nunmehr an einem Pole Blei, am anderen Chlor in Lösung. Die Spannung dieser Kette ist nach der Theorie gleich der Gegenspannung, die während der Elektrolyse zu überwinden war.

##### Konzentrationsketten.

Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden (siehe S. 13) änderte sich die Konzentration des Elektrolyten, sie fiel an der Kathode und stieg an der Anode. Durch die Ausbildung dieses Konzentrationsunterschiedes wird ein Energievorrat aufgespeichert, der seinerseits elektrische Energie liefern kann.

##### Osmotische Theorie.

Die Energiemengen, die bei Konzentrationsänderungen umgesetzt werden, kann man allgemein der Berechnung zugänglich machen, wenn man entsprechend dem Gasdruck den osmotischen