

## Elektrochemie.

479. Elektrolyse. Die Zersetzung eines Elektrolyten umfaßt zwei verschiedene Erscheinungen; die Wanderung der Ionen zur Elektrode und die Entladung der Ionen. Infolge ihrer ungeheuren Ladungen, der starken elektrostatischen Anziehungen, die sie hervorrufen, können die Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, die von der elektrolytischen Dissoziation herrühren, sich von selbst nicht merkbar von einander entfernen. Wird aber ein elektrisches Feld im Elektrolyten gebildet, d. h. treten darin elektromotorische Kräfte auf, so werden die Ionen in der Richtung der Kraftlinien dieses Feldes beeinflusst. Das tritt ein, wenn man in den Elektrolyten leitende Platten von ungleichem Potential eintaucht, also Elektroden. Die positiven Ionen werden zur negativen Elektrode hingezogen, die negativen zur positiven Elektrode. Dort werden sie ihre elektrische Ladungen abgeben und in freie Atome umgewandelt. Die Schnelligkeit, mit der ihre Wanderung vor sich geht, wird der treibenden Kraft proportional sein, der elektromotorischen Kraft, die auf sie einwirkt; sie wird gleichfalls eine Funktion der inneren Reibung in der Lösung sein. Dann wird sie von der Temperatur abhängen und endlich von der besonderen Natur jedes Ions. Die Menge der an die Kathode geschafften positiven Elektrizität wird also der Geschwindigkeit  $c$ , der Zahl  $p$  der positiven Ionen und deren Ladung entsprechen; das gleiche gilt für die negative Elektrizität an der Anode. In der Einheit der Zeit wird die Kathode  $c \times p \times n$  positive Elektronen, die Anode  $a \times p' \times n'$  negative Elektronen erhalten, wobei  $a$  die Geschwindigkeit des negativen Ions,  $n$  und  $n'$  die Valenzen der beiden Ionen bedeuten. Selbstverständlich sind die Produkte  $np$  und  $n'p'$  gleich (vgl. 184) und besitzen für ein Grammion den Wert  $n \times 95770$  Coulombs ( $H = 1$ ) oder  $n \times 96540$  ( $O = 16$ ).

Die Menge der in der Zeiteinheit den Elektroden übermittelten Elektrizität d. h. die Intensität des den Elektrolyten durchfließenden Stromes ist die Leitfähigkeit dieses letzteren. Bekanntlich bezeichnet man die Intensität des Stromes, der einen Leiter von der Einheit der Länge und des Durchchnitts durchfließt, dessen Enden die Potentialdifferenz von einem Volt besitzen, als spezifische Leitfähigkeit dieses Leiters. Man bezeichnet sie mit dem Buchstaben  $s$ . Aber im Fall eines gelösten Elektrolyten kommt die Leitfähigkeit nur den ionisierten Molekülen des Elektrolyten zu. Wenn 1 ccm der Lösung  $q$  Gramme

gelösten Salzes vom Molekulargewicht  $m$  enthält, dann ist die spezifische Leitfähigkeit proportional

$$\frac{q}{m}$$

und dem Ionisationskoeffizienten. Man hat also

$$s = \frac{\alpha \times q}{m} \times k \dots \dots \dots (1)$$

$k$  ist eine Konstante, Funktion der Temperatur. Ist  $q = m$ , so ist

$$s_1 = k \alpha \dots \dots \dots (2)$$

$s_1$  ist also die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, die ein Grammolekül Salz im Kubikzentimeter enthalten würde. Man nennt sie die molekulare Leitfähigkeit des Elektrolyten und bezeichnet sie mit  $\mu$ . Ist  $\alpha = 1$ , d. h. der Elektrolyt vollkommen ionisiert, so ist

$$\mu = k$$

Dieser Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit wird mit  $\mu_\infty$  bezeichnet. Das Verhältnis

$$\frac{q}{m}$$

ist die Zahl der in der Volumeneinheit aufgelösten Moleküle, d. h. die Konzentration, die man auch durch

$$\frac{N}{V}$$

ausdrücken kann, wobei  $N$  die Zahl der im Volumen  $V$  aufgelösten Moleküle bedeutet. Ersetzt man

$$\frac{q}{m}$$

durch

$$\frac{N}{V}$$

in (1), so wird

$$s = \frac{N}{V} \alpha k = \frac{N}{V} \mu \text{ oder } \mu = \frac{sV}{N} \dots \dots \dots (3)$$

Man weiß, daß  $\alpha$  eine Funktion von  $V$  ist (vgl. 192), und daß die elektrolytische Dissoziation nur bei starken Verdünnungen vollständig ist. Für die Metallsalze wird  $\alpha = 1$  bei  $V = 10^7$ . Ist  $\alpha = 1$ , so ist

$$\frac{sV}{N} = k \dots \dots \dots (4)$$

d. h. das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit und dem Molekularvolumen wird konstant, welches auch der Wert von  $V$  sein mag, und ist gleich dem Grenzwert der Leitfähigkeit. Dieser ist also experimentellen

Messungen zugänglich. Tatsächlich beträgt die Leitfähigkeit  $C$  einer Lösung in irgendeinem elektrolytischen Element:

$$C = \frac{sSe}{l} \quad \text{oder} \quad s = \frac{Cl}{Se} \quad \dots \dots \dots (5)$$

also

$$k = \frac{CVl}{NSe} \quad \dots \dots \dots (6)$$

wobei  $s$  die spezifische Leitfähigkeit,  $S$  die Oberfläche der Elektroden,  $l$  ihre Entfernung voneinander und  $e$  ihre Potentialdifferenz bedeutet. Andererseits kann man experimentell erforschen, bei welcher Verdünnung die Ionisation vollständig ist, indem man die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt.

Die Verfahren zur Messung der Leitfähigkeit können hier nicht geschildert werden, für ihr Studium muß auf die Benutzung der Spezialwerke verwiesen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß zur Vermeidung der störenden Beeinflussung der Polarisierung der Elektroden Wechselströme verwendet werden, und daß man ein Telephon als Galvanometer verwendet (Methode Kohlrausch).

Tatsächlich mißt man nicht die Leitfähigkeit der Lösung, sondern ihren Widerstand, der von  $e$  unabhängig ist. Daher kann man eine beliebige Stromquelle verwenden, deren elektromotorische Kraft nicht einmal konstant zu sein braucht. Man vergleicht den Widerstand mit dem einer Lösung, deren spezifische Leitfähigkeit bekannt ist, z. B. dem einer  $\frac{1}{10}$  Chlorkaliumlösung, und kann so  $s$  bestimmen. Denn es ist

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{q}{r}$$

und darin bedeutet  $\sigma$  die spezifische Leitfähigkeit der Vergleichslösung,  $q$  den Widerstand dieser Lösung und  $r$  den Widerstand der untersuchten Lösung.

480. Die Konstante  $k$  hat eine andere Bedeutung als die eines Proportionalitätsfaktors. Sie mißt ebenso die Grenzleitfähigkeit des Elektrolyten. Außerdem besteht zwischen dieser Grenzleitfähigkeit und der Geschwindigkeit, mit der die Ionen wandern, eine höchst interessante Beziehung. In Formel (6) soll

$$N = 1 \quad \text{und} \quad \frac{S}{V} = \frac{1}{l} \quad \dots \dots \dots (7)$$

gesetzt werden, dann ist

$$C = \frac{ke}{l^2} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Was bedeutet Bedingung (7)?

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{l}$$

drückt aus, daß das Volumen  $V$  der Lösung der zwischen den Elektroden

befindlichen Flüssigkeitssäule gleich ist (Fig. 62 a).  $N = 1$  und  $\alpha = 1$  (4) setzen voraus, daß dieses Volumen ein Grammolekül des Elektrolyten enthält, wobei dieser vollständig ionisiert ist. Ist  $e = 1$  und  $l = 1$  (8), d. h. ist die Potentialdifferenz 1 Volt und die Entfernung der Elektroden 1 cm, dann ist

$$C = k$$

Bewegen sich unter diesen Bedingungen die beiden positiven und negativen Ionen des Moleküls mit der Geschwindigkeit von 1 cm in der Sekunde, dann wären alle nach einer Sekunde an den Elektroden angelangt, die eine Elektrizitätsmenge von  $n \times 95770$  Coulombs empfangen hätten, wobei  $n$  die Valenz der Ionen bedeutet

$$k = C = n \cdot 95770 \text{ Coulombs (9)}$$

Aber die Geschwindigkeit der Ionen ist weit geringer als 1, außerdem ist sie meistens ungleich für Kationen und Anionen. Sie ist eine Funktion der besonderen Natur des Ions, der inneren Reibung im Elektrolyten, der Temperatur und der treibenden d. h. der elektromotorischen Kraft. Es sei  $a$  die Schnelligkeit des Anions und  $c$  die des Kations, wenn die Potentialdifferenz ein Volt an den Enden einer Säule von 1 cm Länge beträgt bei der Temperatur  $t_0$  und in einem Lösungsmittel, das reines Wasser ist. Nach einer Sekunde wird in der elektrischen Zelle, die durch die Gleichungen (7) und (8) definiert ist, die Zahl der zur Anode geführten Anionen  $a$ , die Zahl der an der Kathode angelangten Kationen  $c$  betragen. Die anodische Region hat also  $c$  positive Ionen, die katholische Region  $a$  negative Ionen verloren. An der Anode wird also ein Überschuß von  $a + c$  negativer Ionen, an der Kathode von  $a + c$  positiver Ionen sein, und diese Ionen werden sich in Berührung mit den Elektroden entladen. Folglich wird die Menge der zu den Elektroden geförderten Elektrizität sein

$$C = (a + c) \times n \times 95770 = k \dots \dots \dots (10)$$

Die Konstante  $k$  ist also gleich der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Ionen multipliziert mit der elektrischen Ladung der Ionen. Da sie gleich dem Grenzwert der Leitfähigkeit ist, so kann man experimentell die Summe  $a + c$  bestimmen.

Andererseits kann man den Wert des Verhältnisses

$$\frac{a}{c}$$

bestimmen. Wäre  $Q$  die Zahl der positiven Ionen im Kathodenraum zu Beginn der Elektrolyse, so wäre die Zahl der negativen Ionen ihr natürlich gleich. Nach einer Sekunde beträgt die Zahl der Anionen  $Q - a$ . Die Menge des nicht zersetzten Elektrolyten, die durch seine Ionen dargestellt wird, ist also auf  $Q - a$  gesunken. Seine Konzentration wird gleich

$$\frac{Q - a}{v}$$

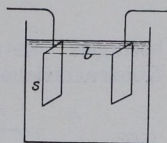


Fig. 62 a.

sein, wobei  $v$  das Volumen des Kathodenraumes bedeutet. Ebenso wird an der Anode die Konzentration des übrig bleibenden Elektrolyten

$$\frac{Q - c}{v}$$

betragen. In den zwischenliegenden Räumen I (Fig. 63) werden die Konzentrationen unverändert geblieben sein.

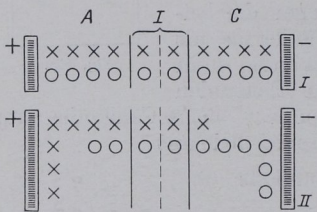


Fig. 63.

Die Verringerungen  $C$  der Konzentration des Elektrolyten in der Nähe der Elektroden verhalten sich also untereinander wie die Geschwindigkeiten der Ionen, deren elektrisches Vorzeichen entgegengesetzt dem der Elektroden ist, und diese Verringerungen können analytisch bestimmt werden.

$$\frac{a}{c} = \frac{C_{\text{cath.}}}{C_{\text{an.}}} \quad (11)$$

Aus den beiden Relationen 10 und 11 kann man die Werte von  $a$  und  $c$  entnehmen. In den schematischen Figuren 63, die die Erscheinung der Wanderung der Ionen versinnbildlichen, sind die positiven Ionen durch einen Kreis, die negativen durch ein Kreuz dargestellt. Fig. I stellt den Zustand des Elektrolyten vor dem Durchgang des Stromes dar, Fig. II diesen Zustand nach einer gewissen Dauer der Elektrolyse. 3 negative Ionen haben den Kathodenraum verlassen, 2 positive den Anodenraum. Bei jeder Elektrode sind 5 Ionen frei geworden. An der Kathode hat die Konzentration des Elektrolyten um 2 Moleküle abgenommen, an der Anode um 3. Man erkennt die Richtigkeit der Gleichung (11).

481. Ein den Versuchen von Hittorf entnommenes Beispiel wird die zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Ionen benutzte Methode verdeutlichen.

Eine verdünnte Lösung von Silbernitrat wurde elektrolysiert. An der Kathode schlug sich 0,3208 g Silber nieder. Da das elektrochemische Äquivalent des Silbers 107,93 ( $O = 16$ ) ist, betrug die Zahl der während der Elektrolyse überbrachten Coulombs

$$\frac{96540 \times 0,3208}{107,93}$$

Durch die Zeit dividiert, drückt diese Zahl die Leitfähigkeit  $C$  der Lösung aus. Also

$$C = \frac{N \times \alpha \times S \times e}{V \times l \times t} k = \frac{N \alpha Se}{V l} \cdot (a + c) = \frac{96540 \times 0,3208}{107,93 t}$$

oder

$$R \times (a + c) = \frac{0,3208}{107,93 t}$$

indem man durch  $R$  den Faktor

$$\frac{N \alpha Se}{96540 V l}$$

darstellt.

Vor der Elektrolyse enthielt ein gewisses Volumen  $v$  der Lösung 1,4756 g des Silbers, d. h.

$$\frac{1,4756}{107,93}$$

Grammäquivalent. Nach der Elektrolyse enthielt dasselbe Volumen nur mehr

$$\frac{1,3065}{107,93}$$

an der Kathode, die Verringerung der Kathodenkonzentration war also

$$\frac{0,1691}{107,93}$$

Diese Verringerung ist gleich dem Produkt der Geschwindigkeit  $a'$  des Anions  $\text{NO}_3'$  mit der Zeit. Es ist nun klar, daß  $a' = aR$ , folglich

$$\frac{0,1691}{107,93} = aRt$$

Indem man mit

$$R(a + c) = \frac{0,3208}{107,93}$$

vereinigt, findet man

$$cR = \frac{0,1517}{107,93t}$$

also

$$\frac{c}{a} = \frac{1517}{1691}$$

Die molekulare Leitfähigkeit einer Silbernitratlösung wird unabhängig von der Verdünnung für eine Konzentration  $n/1000$ . Dieser Grenzwert der Leitfähigkeit  $\mu_\infty$  ist 115,1 bei  $18^\circ$  oder

$$\mu_\infty = k = (a + c) \cdot n \times 96540$$

Ist für  $\text{AgNO}_3$   $n = 1$ , dann

$$a + c = \frac{115,1 \text{ cm}}{96540 \text{ sec.}} \quad \dots \quad (1)$$

In einer Lösung  $n/1000$  hat man gefunden, daß das Verhältnis

$$\frac{a}{c} = \frac{527}{473} \quad \dots \quad (2)$$

Aus 1 und 2 leitet man ab

$$c = 0,000577 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}; a = 0,00063 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}} \text{ bei } 18^\circ.$$

482. Das Produkt der Geschwindigkeit eines Ions mit seiner Ladung  $a \times 96500$ , ist die von dem Ion in der Einheit der Zeit beförderte Elektrizitätsmenge. Man bezeichnet sie als Wanderungsgeschwindigkeit des Ions. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden

Ionen ist gleich dem Grenzwert der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Der Grenzwert der Leitfähigkeit ist also eine Größe, die für eine gegebene Temperatur nur von den Wanderungsgeschwindigkeiten der das Molekül zusammensetzenden Ionen abhängt. Kennt man diese Wanderungsgeschwindigkeit, so kann er a priori festgestellt werden. Da die starken Säuren, die Alkalien, die Salze der Alkalimetalle und des Silbers vollständig ionisiert sind in Verdünnungen, die nicht so groß sind, daß die Messung der spezifischen Leitfähigkeit ungenau wird, so hat man direkt die Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen bestimmen können. Die nachstehende Tabelle gibt die Wanderungsgeschwindigkeiten einiger wichtiger Ionen bei 18° (O = 16).

|     |      |      |      |     |      |      |                   |
|-----|------|------|------|-----|------|------|-------------------|
| H'  | K'   | Na'  | Ag'  | OH' | Cl'  | Br'  | NO <sub>3</sub> ' |
| 318 | 65,3 | 44,4 | 55,7 | 174 | 65,9 | 66,7 | 60,3              |

Die Kenntnis dieser Größen gestattet die Berechnung des Grenzwertes der Leitfähigkeit, folglich auch des Koeffizienten der Ionisation eines wenig ionisierten Elektrolyten, bei dem eine experimentelle Messung dieser Größe unmöglich sein würde. Bei den außerordentlichen Verdünnungen, die man wählen müßte, würden die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit unsicher sein.

Es soll z. B. der Grenzwert der Leitfähigkeit der Essigsäure bestimmt werden. Bei der Konzentration  $\frac{n}{1}$  ist ihre molekulare Leitfähigkeit 1,2. Sie beträgt bei der Konzentration  $\frac{n}{1000}$  nur 38, ist also von ihrem Grenzwert noch weit entfernt, da dieser höher sein muß als 318, der Wanderungsgeschwindigkeit des Ions H'.

Aber bei einer Verdünnung  $\frac{n}{10000}$  ist das essigsäure Kalium vollständig ionisiert. Sein Grenzwert der Leitfähigkeit hat also gemessen werden können, er ist 93,5. Nun ist 93,5 gleich Wanderungsgeschwindigkeit des Ions K + Wanderungsgeschwindigkeit des Ions C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, und da die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions K = 65,3 ist, so ist also die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions Acetyl =

$$93,5 - 65,3 = 28,2$$

Der Grenzwert der Leitfähigkeit der Essigsäure wird also sein 28,2 + 318 (Wanderungsgeschwindigkeit des Ions H') = 346,2 und der Ionisationskoeffizient der Essigsäure in normaler Lösung beträgt

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{normal}}}{\mu_{\infty}} = \frac{1,2}{346,2} = 0,00359$$

483. Die Geschwindigkeit, mit der die Ionen wandern, ist außerordentlich gering, wenn man sie mit der der Gasmoleküle vergleicht. Die Widerstände gegen eine Platzänderung sind also sehr beträchtlich. Nur infolge des Vorhandenseins dieser Widerstände bleibt die Geschwindigkeit der Ionen unveränderlich, sonst müßte die Geschwindigkeit mit der Zeit variieren, da die Ionen einer gleichmässigen und fortwährenden elektromotrischen Kraft unterliegen. Die bei der Überwindung dieses Widerstandes geleistete Arbeit wird durch die Joule-Wärme ausgedrückt.

Die beim Durchgang eines Stroms entwickelte Wärme beträgt  $0,2387 R \cdot i^2 t$  Kalorien, wobei  $R$  den Widerstand des Elektrolyten,  $i$  die Intensität des Stromes und  $t$  die Zeit bedeutet. Für den Chemiker ist es am interessantesten, die bei der Elektrolyse eines Grammäquivalents eines Elektrolyten, d. h. die bei der Überbringung von 95 570 Coulombs erzeugte Joule-Wärme zu bestimmen. Ersetzt man in der Formel  $it$  durch 95 570, und berücksichtigt man die Beziehung

$$i = \frac{e}{R + r}$$

wobei  $R$  den Widerstand des Elektrolyten,  $r$  den des übrigen Stromkreises bedeuten, so findet man

$$(H = 1) q = 22810 \frac{eR}{R + r}; \quad q = 23030 \frac{eR}{R + r} \text{ Kalorien (O = 16)}$$

Die Joule-Wärme wird Null, wenn der Widerstand  $R$  gegenüber dem von  $r$  Null wird. Man kann also den Energieaufwand, der in Wärme übergeht, durch eine geeignete Anordnung der elektrolytischen Zelle nach Belieben verringern.

484. Bei der Elektrolyse eines Grammäquivalents irgend eines Elektrolyten ist die Menge der beförderten Elektrizität gleichmäßig und gleich 95577 Coulombs (96540). Sie mag mit  $A$  dargestellt sein. Die entsprechende verbrauchte Energie ist  $e \cdot A$  Joules (1), wobei  $e$  die elektromotorische Kraft ist, die diese elektrischen Massen in Bewegung setzt. Aber  $e$  ist nicht die elektromotorische Kraft des Elektrizitätserzeugers (Element, Dynamo usw.). Sonst würde die bei der Elektrolyse äquivalenter Mengen verschiedener Salze, beispielsweise  $KCl$ ,  $CuCl_2$  verbrauchte Arbeit identisch werden, was unmöglich ist, da die zur Zerlegung dieser beiden Verbindungen aufzuwendende Energie verschieden sein muß. Tatsächlich findet man auch, wenn man ein Salz unter Benutzung unangreifbarer Elektroden, etwa von Platin oder Kohle, elektrolysiert, daß die Intensität des Stromes nur in den ersten Augenblicken der Elektrolyse durch die Formel gegeben ist

$$I = \frac{E}{R + r} \quad (2)$$

wobei  $E$  die elektromotorische Kraft an den Polklemmen bedeutet, aber sie nimmt sehr schnell ab, und kann sogar gleich Null werden. Da die Zusammensetzung des Elektrolyten in der sehr kurzen Zeit, in der die Intensität des Stromes normal ist, keine wesentliche Veränderung erleidet, so kann der Widerstand  $R$  nicht wesentlich zugenommen haben, also muß die elektromotorische Kraft abgenommen haben, so daß sie bis auf Null sinken kann. Da der Elektrizitätserzeuger eine konstante motorische Kraft besitzt, muß im Elektrolyten eine elektromotorische Kraft entgegengesetzten Vorzeichens entstehen, die sich dem Durchgang des Stroms widersetzt. Tatsächlich beobachtet man, daß der Strom die elektrolytische Zelle nicht durchwandert, daß eine ununterbrochene Elektrolyse nur dann möglich ist, wenn eine bestimmte Potentialdifferenz zwischen den Elektroden besteht. Die Zelle ist also während der Elek-



trolyse Sitz einer gegengerichteten elektromotorischen Kraft  $\varepsilon$ , die sich dem Durchgang des Stromes widersetzt, und die überwunden werden muß. Die bei der Überwindung dieser Kraft geleistete Arbeit beträgt  $\varepsilon A$  für ein Grammäquivalent eines zersetzten Elektrolyten. Da für die Intensität des Stromes der allgemeine Ausdruck gilt

$$I = \frac{\sum e}{\sum r}$$

so wird sie bei der Elektrolyse durch die Formel ausgedrückt

$$i = \frac{E - \varepsilon}{R + r}$$

Ist  $E > \varepsilon$  so geht der Strom durch, und die durch die Übertragung der Elektrizität geleistete Arbeit wird

$$(E - \varepsilon) A$$

d. h.

$$e = E - \varepsilon \quad (\text{vgl. Formel 1})$$

485. Wo ist nun der Sitz dieser entgegengerichteten elektromotorischen Kraft? Man kann die Berührungsfläche zwischen den leitenden Drähten und den Elektroden ausschließen; tatsächlich ist nachgewiesen, daß im Gegensatz zu einer lange gehegten Meinung einander berührende metallische Flächen, wenn sie sauber sind, nur außerordentliche kleine elektromotorische Kräfte beherbergen. Beispielsweise hat man gefunden, daß zwischen den Metallen Zink-Kupfer die Potentialdifferenz nur 0,006 Volt beträgt. Die gegengerichtete elektromotorische Kraft muß also ihren Sitz entweder im Elektrolyten oder an der Berührungsfläche zwischen Elektrolyten und Elektroden haben. Man kann das Auftreten elektromotorischer Kräfte in der Flüssigkeit nicht vollständig ausschließen. Sie treten infolge von Differenzen der Konzentration des Elektrolyten, die an den Elektroden von der Elektrolyse herrühren, auf.

Wenn S (Fig. 64) einen Querschnitt des Elektrolyten darstellt, M' und R' die Ionen, die er enthält, so werden die Ionen M', die flüssige Moleküle sind und infolgedessen eine Fortbewegung besitzen, diesen Querschnitt in beiden Richtungen durchschreiten, und wenn ihre Konzentration die gleiche in den beiden Teilen des Querschnittes ist, werden in einer gegebenen Zeit ebensoviel Ionen M von A nach B wie von B nach A wandern. Die tatsächliche elektrische Ladung der Räume A und B bleibt die gleiche. Eine ähnliche Überlegung trifft für die Ionen R' zu, folglich auch für die negative elektrische Ladung. Es wird also an der Trennungsfläche S keine Potentialdifferenz bestehen.

Wenn die Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$  nicht gleich sind, kann dem nicht so sein. Ist  $C_A > C_B$ ,  $c$  die Geschwindigkeit des Ions M' und  $a$  die des Ions R', dann werden in der Einheit der Zeit von A nach B eine Zahl von Ionen M' übergehen, die  $c$  und  $C_A$  proportional ist; von B nach A eine Zahl von Ionen, die proportional  $c$  und  $C_B$  ist. Der Überschuß an Ionen M', den B empfängt, ist gleich

$$m_1 = k(C_A - C_B)c$$

Ebenso wird der Überschuß  $m_2$  der Ionen  $R'$  sein

$$m_2 = k(C_A - C_B)a$$

wobei  $k$  eine Proportionalitätskonstante ist. Ist  $a = c$ , d. h. bewegen sich die Ionen  $R$  und  $M$  gleich schnell, so ist  $m_1 = m_2$ , Raum  $B$  wird eine gleiche Zahl von Ionen  $M$  und  $R$  erhalten, und die Diffusion wird keinen andern Effekt ausüben, als die Konzentrationen in den Räumen  $A$  und  $B$  gleich zu machen, wobei jeder dieser beiden neutral bleibt. Ist aber  $a$  verschieden von  $c$ , dann ist  $m_1 \neq m_2$ . Angenommen  $m_1 > m_2$ . Dann ist die Zahl der Ionen  $M'$ , die  $B$  empfängt, größer als die Zahl der Ionen  $R'$ .  $B$  wird elektropositiv,  $A$  negativ. Die mächtigen elektrischen Anziehungen der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens werden schnell den Einfluß der ungleichen Diffusion ausgleichen und eine beträchtlichere Trennung der Ionen  $M'$  und  $R'$  verhindern. Die getrennten Ionen werden sich nicht wesentlich entfernen können, und an der Trennungsfläche wird sich eine doppelte Schicht bilden, die der Sitz einer elektromotorischen Kraft ist (vgl. Fig. 65).

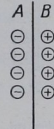


Fig. c5.

486. Da die Elektrolyse Konzentrationsdifferenzen in den verschiedenen Teilen der Elektrolytenschicht verursacht (vgl. 480), wird sie folglich in der Flüssigkeit das Auftreten elektromotorischer Kräfte verursachen. Aber diese elektromotorischen Kräfte sind immer unbedeutend, meistens erreichen sie nur einige Tausendstel Volt. Der Ursprung der starken entgegengerichteten elektromotorischen Kräfte, die dem Durchgang des Stromes Widerstand leisten, kann also nicht im Elektrolyten selbst gesucht werden, folglich müssen diese entgegengesetzt wirkenden elektromotorischen Kräfte ihren Sitz an der Trennungsfläche zwischen Elektrolyten und Elektroden haben. Es sei daran erinnert, daß diese elektromotorische Kraft vorher nicht existiert. Sie erscheint im Augenblick, in dem die Elektrolyse beginnt, nimmt schrittweise bis zu einem Maximum zu, das für einen Elektrolyten bei gegebener Konzentration und Temperatur konstant ist. Der Versuch zeigt, daß dieses Maximum erreicht ist, wenn die Elektroden mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten bedeckt sind. Die gegengerichtete elektromotorische Kraft strebt dahin, einen Strom zu erzeugen, der entgegengesetzt zu dem elektrolysierenden verläuft, und die mit den Produkten der Elektrolyse bedeckten Elektroden verhalten sich wie die Pole eines Elementes, das entgegengesetzt zur Elektrizitätsquelle geschaltet ist. Die Elektroden sind dann polarisiert, und die von diesem Zustand herrührende elektromotorische Kraft wird als die der Polarisation bezeichnet.

487. Um die Entstehung dieser Kraft zu erklären, sei die Frage aufgeworfen, was vorgeht, wenn ein Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, wie das der Fall ist, wenn auf einer Elektrode ein galvanischer Niederschlag entsteht. Das Metall strebt wie jeder feste Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit dahin, sich aufzulösen, zugleich auch in Ionen überzugehen. Die Ionen, die es in die Lösung entsendet, rühren aus der Verbindung von Atomen des Metalls mit den positiven Elektronen

her. Diese müssen durch die Neutronen geliefert werden (vgl. 186), und die frei gewordenen negativen Elektronen werden auf der Metallfläche bleiben, die sich so elektronegativer laden wird, während die Lösung, die einen Überschuß positiver Ionen enthält, elektropositiv wird.

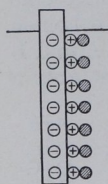
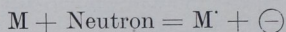


Fig. 66.

Die elektrostatischen Anziehungskräfte verhindern, daß dieser Überschuß positiver Ionen sich in der Flüssigkeit verbreitet, und halten sie in unmittelbarer Nachbarschaft des mit negativen Elektronen geladenen Metalls fest. So bildet sich an der Trennungsfäche des Metalls und des Elektrolyten eine doppelte elektrische Schicht (vgl. Fig. 66).

Man wird also eine Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metall beobachten, die bestrebt ist, sich dem Eindringen neuer positiver Ionen in die Flüssigkeit zu widersetzen. Infolge der enormen elektrostatischen Ladung der Ionen wird auch die von dem Metalle abgegebene Menge an Ionen immer minimal und praktisch unwägbar sein. Aber die Reaktion



ist reversibel und an die Gleichgewichtsbedingung geknüpft

$$C_{M'} = k C_M^n \dots \dots \dots (1)$$

wobei  $n$  die Zahl der Atome bedeutet, die das Molekül des Metalls zusammensetzt. Für alle Metalle, mit Ausnahme des Wasserstoffs ist  $n = 1$ .

Die Konzentration des Metalls, eines festen Körpers, ist unveränderlich für eine gegebene Temperatur. Enthält die Lösung bereits Metallionen  $M'$ , so wird die von dem Metall gelieferte Zahl der Ionen kleiner sein, als wenn die Flüssigkeit reines Wasser ist. Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyten wird sich also verringern, und bei einer bestimmten Konzentration des Ions  $M'$  wird das Metall kein Ion in die Lösung entsenden. Es wird also keine Potentialdifferenz entstehen. Überschreitet die Konzentration des Ions  $M'$  diesen Wert, ist

$$C_{M'} > k C_M^n,$$

dann wird man an Stelle eines Zuflusses von positiver Elektrizität zur Lösung eine Ablagerung von Metallionen auf dem Metall beobachten, das so elektropositiv werden wird, während der Elektrolyt, der dann einen Überschuß negativer Ionen enthält, elektronegativer wird.

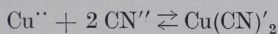
Der Sinn der elektromotorischen Kraft hängt also für ein gegebenes Metall von der Konzentration der Ionen im Elektrolyten ab. Die Konzentration, bei der es im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten ist, wechselt je nach der individuellen Natur des Metalls. Soll Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyten bestehen, so müssen die Ionen der starken Metalle, wie Magnesium und Zink, eine derartige Konzentration erreichen, wie sie sich nicht bewerkstelligen läßt. Die Salzlösungen nicht so positiver Metalle, wie Kupfer, Silber enthalten hingegen, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, eine Zahl von Metallionen,

die größer ist als die, die dem Gleichgewicht entspricht. Daher werden diese Metalle, in eine Lösung ihres Salzes eingetaucht, elektronegativer. Elektropositiv würden sie nur für so geringe Konzentrationen sein, daß man diese in den meisten Fällen nicht erhalten könnte (vgl. weiter unten).

Die nachfolgende Tabelle gibt die Größenordnung der Konzentrationen, bei denen ein Metall im elektrischen Gleichgewicht mit einer Lösung seiner Salze, d. h. bei denen diese Lösung mit Ionen gegenüber dem Metall gesättigt ist.

|                                   |                                    |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| K . . . . = + 10 <sup>50</sup>    | H . . . . = + 10 <sup>-4,8</sup>   |
| Mg . . . . = + 10 <sup>78</sup>   | Pb . . . . = + 10 <sup>-4,5</sup>  |
| Zn . . . . = + 10 <sup>17</sup>   | Cu . . . . = + 10 <sup>-20</sup>   |
| Fe (2wertig) = + 10 <sup>2</sup>  | Ag . . . . = + 10 <sup>-18</sup>   |
| Ni . . . . = + 10 <sup>-1,7</sup> | Pt (4wertig) = + 10 <sup>-80</sup> |

Eine Zinksalzlösung müßte also mehr als 10<sup>17</sup> g-Ionen Zinks im Liter enthalten, d. h. 6 Trillionen Tonnen, damit ein in die Flüssigkeit getauchter Zinkstab elektropositiv wird. Selbstverständlich läßt sich et was derartiges nicht durchführen. Kupfer hingegen kann nur in n/10<sup>20</sup>-Lösung elektronegativer sein, daher verhält sich das Metall auch in sehr verdünnten Lösungen der Kupfersalze elektropositiv. Fügt man hingegen Cyankalium zu einer Kupfersalzlösung, so verbindet sich das Ion Cu<sup>++</sup> mit 2 Ionen CN<sup>'</sup>



und die Reaktion, obgleich reversibel, verursacht eine solche Verringerung in der Konzentration der Kupferionen, daß eine in die Flüssigkeit getauchte Kupferplatte darin elektronegativer wird. In diesem besonderen Fall kann man das Vorzeichen der elektrischen Ladung des Kupfers umkehren.

488. Wenn das Element, dessen Potential man gegenüber seinen Ionen bestimmen will, gasförmig ist, wie etwa der Wasserstoff, so bedient man sich der Gaselektroden. Diese bestehen aus einer Platinplatte, die mit porösem Platin bedeckt ist (platinierter Elektrode). Dieser Streifen, der zum Teil in den Elektrolyten eintaucht, ragt mit seinem oberen Teil in eine Atmosphäre des zu untersuchenden Gases hinein. Das poröse Platin löst dies auf und sättigt sich damit auf der ganzen Oberfläche. Es ist nachgewiesen, daß derartige Elektroden sich so verhalten, als ob sie nur aus dem Gas in leitendem Zustande beständen. Tatsächlich ist die elektromotorische Kraft, die sie entwickeln, unabhängig von der Natur des Metalles. Eine Palladiumelektrode, die mit Wasserstoff gesättigt ist, besitzt die gleiche elektromotorische Kraft wie eine Platinelektrode, die gleichfalls mit diesem Gas gesättigt ist.

Es ist klar, daß das Gas sich nicht allein in dem porösen Platin auflöst, sondern auch in der Flüssigkeit, und daß die beiden Lösungen, die im Gleichgewicht mit der sie bedeckenden Atmosphäre sind, sich auch untereinander im Gleichgewicht befinden. Es ist darauf zu achten, daß die Konzentration der Elektrode unter diesen Bedingungen keine konstante Größe mehr ist. Die Konzentration des Gases auf dem

porösen Platin ist in der Tat um so stärker, je höher der Druck ist, unter dem es in der Atmosphäre steht. Sie kann also zwischen Null und sehr hohen Werten schwanken.

Unter Benutzung von Gaselektroden hat man ebenso das Potential des Chlors, des Sauerstoffs und anderer gasförmiger Metalloide ihren Salzen gegenüber bestimmt, denn es ist klar, daß die eben für ein Metall beschriebene Erscheinung auch für ein Metalloid gelten muß. Dieses bildet in Lösung negative Elektronen, die Lösung wird elektronegativer, während sich die Elektrode, an der sich ein Überschuß von positiven Elektronen bildet, positiv ladet.

489. Die Potentialdifferenzen eines Elementes und seiner Ionen kann man nur soweit bestimmen, als das Element nicht das Wasser angreift. Wird das Wasser durch das Metall zersetzt, so ist die Potentialdifferenz die des Systems  $H_2/H$ . Ebenso ist, wenn das Metalloid auf das Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff einwirkt, die Potentialdifferenz die der Sauerstoffelektrode. In der nachstehenden Tabelle sind einige Potentialdifferenzen zwischen den hauptsächlichsten Elementen und einer Lösung, die 1 Grammion des Elements im Liter enthält, aufgeführt. Für die Körper, die das Wasser angreifen K, Na, Fl, sind diese Potentiale berechnet. Bei dem Sauerstoff bezieht sich der gegebene Wert auf eine Normalsäurelösung.

|    |        |                 |         |                 |        |
|----|--------|-----------------|---------|-----------------|--------|
| K  | + 2,92 | Pb              | - 0,13  | Fl <sub>2</sub> | - 2,24 |
| Na | + 2,54 | H <sub>2</sub>  | - 0,277 | Cl <sub>2</sub> | - 1,69 |
| Ca | + 2,28 | Cu              | - 0,6   | Br <sub>2</sub> | - 1,27 |
| Mg | + 2,26 | Hg <sub>2</sub> | - 1,03  | J <sub>2</sub>  | - 0,79 |
| Al | + 1,00 | Ag              | - 1,05  | O <sub>2</sub>  | - 1,39 |
| Zn | + 0,49 |                 |         |                 |        |
| Fe | + 0,06 |                 |         |                 |        |
| Ni | + 0,05 |                 |         |                 |        |

Die Differenzen werden positiv gezählt, wenn das Element elektro-negativ und die Lösung elektro-positiv ist. Zwischen einem Zinkstab und einer Lösung, die im Liter 1 Grammion Zink enthält, besteht also eine Potentialdifferenz von 0,49 Volt. Diese elektromotorische Kraft strebt danach, positive Ladungen nach der Lösung zurückzusenden. Man zählt sie positiv.

490. Die Kenntnis der elektromotorischen Kräfte zwischen Elektrolyt und den polarisierten Elektroden gestattet eine Berechnung der zur Zerlegung eines Elektrolyten zu leistenden elektrischen Arbeit.

Es soll beispielsweise eine Lösung von Chlorzink unter Benutzung von Platinelektroden der Elektrolyse unterworfen werden. Die  $Zn^{++}$ -Ionen wandern im Sinne des Stromes, d. h. zur negativen Elektrode. Die ersten Ionen, die sich in Berührung mit der Elektrode entladen, bedecken diese mit einem Überzug von metallischem Zink. Ist dieser hergestellt, so verhält sich die Elektrode wie eine Zinkplatte und zwischen ihr und dem Elektrolyten wird sich eine elektromotorische Kraft  $\varepsilon_1$  entwickeln, die dahin strebt, positive Ionen in die Flüssigkeit zurückzutreiben, und sich folglich der Elektrolyse widersetzt. Dieser Kraft muß also eine wenigstens gleiche, vom Elektrizitätserzeuger gelieferte,

elektromotorische Kraft das Gleichgewicht halten; die Ablagerung von 1 Grammion Zink auf der Elektrode wird also einen Aufwand von elektrischer Arbeit von  $\varepsilon_1 \times 2 \times 95770$  Coulombs erfordern, da 1 Grammion Zink  $2 \times 95770$  Coulombs befördert. Nun ist  $\varepsilon_1 = 0,49$ . Der Arbeitsaufwand an der Kathode beträgt also

$$0,49 \times 2 \times 95770 \text{ Joules.}$$

An der Anode hingegen strömen die negativen Chlorionen zu, und wenn sich die Gaselektrode des Chlors gebildet hat, wird sie Sitz einer elektromotorischen Kraft  $\varepsilon_2 = -1,69$  Volts, die die Chlorionen in den Elektrolyten zurücktreibt. Das Freiwerden eines Moleküls Chlors wird nur dann möglich, wenn die Stromquelle eine gleiche elektromotorische Kraft, aber entgegengesetzten Vorzeichens liefert. Folglich wird an der Anode eine elektrische Arbeit von  $-1,69 \times 2 \times -95770$  Joules geleistet (die Ladung eines Chlorions beträgt  $-95770$  Coulombs). Die gesamte Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird durch das folgende Schema (Fig. 67) dargestellt.

Der Elektrolyt verhält sich positiv gegenüber der Zink-, negativ gegenüber der Chlorelektrode, die elektromotorische Kraft, die zu überwinden ist, um eine positive elektrische Ladung von Chlor zum Zink zu bringen, ist  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ , und der Aufwand an elektrischer Energie, der zur Elektrolyse eines Grammoleküls Chlorzink benötigt wird, beträgt, wenn man von der aufgewendeten Arbeit zur Überwindung des Widerstands des Elektrolyten (Joule-Wärme) absieht,

$$[0,49 - (-1,69)] \times 2 \times 95770 \text{ Joules}$$

Eine dauernde Elektrolyse ist also nur möglich, wenn zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz von wenigstens

$$0,49 + 1,69 = 2,18 \text{ Volts}$$

besteht.

Wenn man, anstatt Chlorzink zu elektrolysieren, eine Lösung der Elektrolyse unterwirft, die im Liter ein Grammolekül von Kupferchlorid  $\text{CuCl}_2$  enthält, dann wäre an der Anode dieselbe elektrische Arbeit von  $-1,69 \times 2 \times (-95770)$  Coulombs zu leisten. Aber an der Kathode ist die elektrische Kraft der Polarisation negativ, die Kupferionen werden zur Elektrode mit einer elektromotorischen Kraft von 0,6 Volts getrieben. Statt einen Arbeitsaufwand von  $\varepsilon \times 2 \times 95770$  Coulombs zu beanspruchen, wird die Ablagerung eines Grammions Kupfer diese elektrische Arbeit liefern, die dann von der durch die Stromquelle zu liefernden Energie abgeht. Folglich wird die Arbeit der Elektrolyse betragen  $[-0,6 - (-1,69)] \times 2 \times 95770$  Joules, und wird an den Elektroden eine Potentialdifferenz von  $-0,6 + 1,69$  oder 1,09 Volt beanspruchen.

**491. Polarisationsstrom.** Nachdem die Elektrolyse des Chlorzinks lange genug gedauert hat, um die Elektroden vollständig zu polarisieren, kann die Elektrolyse unterbrochen und können die Elektroden in leitende Verbindung gebracht werden. Der Leiter wird dann von einem Strom durchflossen, der als Polarisationsstrom bezeichnet wird, und der um-

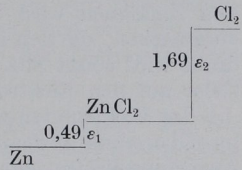


Fig. 67.

gekehrt wie der Strom der Elektrolyse verläuft (Fig. 68). Tatsächlich vereinen sich die positiven Elektronen der Anode mit den negativen Elektronen der Kathode, was dem Zink die Möglichkeit gibt, von neuem negative Metallionen in die Lösung zu entsenden, da die negativen Elektronen die die doppelte Schicht bildeten, verschwunden sind. Dieselbe Erscheinung tritt an der Anode ein, wo sich freies Chlor in Chlorionen umwandelt. Aber die Bildung dieser neuen Chlor-

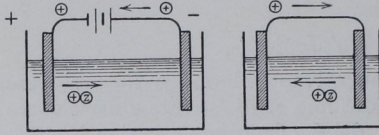


Fig. 68. Polarisationsstrom.

und Zinkionen wird neue elektrische Ladungen auf den Elektroden verursachen, die sich ihrerseits neutralisieren werden, und der Leitungsdraht wird somit Sitz eines Stromes sein, solange sich freies Zink und Chlor auf den Elektroden befinden.

Im Elektrolyten wandern die in der Umgebung der Elektrode Zink im Überschuß vorhandenen Zink-Ionen, infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte, zur Chlorelektrode, die von einem Überschuß von Chlor-Ionen umgeben ist. In der Lösung entsteht also ein vom Zink zum Chlor gerichteter Strom, der so lange dauern wird, bis die Verteilung der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Zn}^{++}$ -Ionen in der Flüssigkeit gleich geworden ist. Das tritt erst dann ein, wenn alles freie Zink und Chlor von der Oberfläche der Elektroden verschwunden sind.

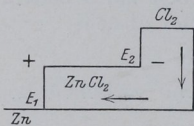


Fig. 68 a.

Die elektromotorische Kraft dieses Stromes ist natürlich gleich der algebraischen elektromotorischen Summe der Kräfte, die Chlor und Zink im Ionenzustand in den Elektrolyten zurücktreiben, d. h. gleich der gesamten elektromotorischen Kraft der Polarisation (vgl. Fig. 68 a).

Eine gleiche Überlegung ist auf zwei polarisierte Elektroden in einer Lösung von Kupferchlorid anzuwenden. Allerdings scheint es, als ob, da die  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen ein ausgesprochenes Bestreben haben, sich in metallischem Zustand auf der Elektrode abzusecheiden, die Unterdrückung des elektrolysierenden Elementes diese Ausfällung begünstigen müsse. Dem ist jedoch nicht so. Im Augenblick, in dem die Elektrolyse unterbrochen wird, hat die Elektrode Chlor das Potential + 1,69, die Elektrode Kupfer das Potential + 0,61. Verbindet man sie metallisch miteinander, so streben ihre Potentiale danach, sich auszugleichen, das Potential des Kupfers wird also ansteigen. Dann ist aber kein Gleichgewicht mehr zwischen dem Metall und seinen Ionen vorhanden, da die Potentialdifferenz  $\text{Cu}/\text{Cu}^{++}$  nicht höher als 0,6 Volt sein kann. Das Kupfer wird also einen Teil seiner positiven Ladung zugunsten des Elektrolyten einbüßen, was nur geschehen kann, wenn es in Ionen übergeht, d. h. sich auflöst. Die Chlorelektrode verhält sich ebenso wie in dem Fall des Chlorzinks. Sie entsendet also ständig Chlorionen in die Lösung, während sie positive Elektronen auf das Kupfer entsendet, und dieses auf einem so hohen Potential erhält, daß seine Auflösung fort dauern kann. Die elektromotorische

Kraft des Polarisationsstroms wird also  $+ 1,69 - 0,6 = 1,09$  Volts betragen.

Wenn man zwischen die polarisierten Elektroden nicht einen Draht einschaltet sondern ein Element, dessen elektromotorische Kraft geringer als die der Polarisation  $\varepsilon$  ist, wird die Elektrizität im Sinne des Polarisationsstromes kreisen, die Elektroden werden sich auflösen. Ist hingegen  $e < \varepsilon$ , so wird eine Elektrolyse eintreten. Ist  $e = \varepsilon$ , so besteht Gleichgewicht. Dann braucht man nur  $e$  um eine unendlich kleine Größe  $\mathcal{A}e$  zu vergrößern oder zu verkleinern, um entweder eine Elektrolyse oder einen Polarisationsstrom zu erhalten. Dann ist die Erscheinung reversibel geworden. Ist  $\mathcal{A}e$  positiv, so wird der elektrolysierende Apparat seine größte Ausbeute liefern, und man kann zu ihrer Berechnung die früher studierten Begriffe der Thermodynamik benutzen.

492. Elektrische und chemische Energie. Unter der Bedingung der Reversibilität und isothermisch soll ein Grammolekül eines Salzes in einer derartigen Menge des Elektrolyten elektrolysiert werden, daß das Verschwinden eines Grammoleküls des Elektrolyten keine merkbare Änderung der Konzentration verursacht. An der Kathode leistet man eine elektrische Arbeit von  $\varepsilon_1 \times n \times A$  Joules ( $A = 95770$  Coulombs). An der Anode eine Arbeit von  $\varepsilon_2 \times n \times A$  Joules.  $n$  ist die Wertigkeit des Metalles. Tritt eine Volumänderung des Systems ein, beispielsweise infolge einer Gasentwicklung, so wird der äußere Druck eine Arbeit  $PV$  leisten. Die Summe dieser Arbeit ist gleich der Vermehrung der freien Energie in der elektrolytischen Zelle. An der Kathode ist also

$$\varepsilon_1 n A + PV = F_B - F_A \dots \dots \dots (1)$$

oder

$$F_B - F_A = - \left( RT \ln K + RT \sum 1 \frac{C'_\nu}{C_n} \right) \text{ (v. 443)} \dots \dots \dots (2)$$

In diesem Ausdruck ist  $K$  die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{Ion} \rightarrow \text{Metall}$ . Sie hat also den reziproken Wert der Konstanten  $k$  der Gleichung (1) (vgl. 487).  $C_n$  ist die Konzentration des Reaktionsproduktes, d. h. des auf der Elektrode abgelagerten Metalles,  $n$  also = 1 (vgl. 487).  $C'_\nu$  ist die Konzentration des Ions im Elektrolyten,  $\nu$  ist auch = 1. Ersetzt man  $K$  durch

$$\frac{1}{k}$$

in (2) und vereinigt man mit (1) so erhält man:

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{nA} \cdot 1 \frac{kC}{C'} \dots \dots \dots (3)$$

denn die äußere Arbeit, die durch das Niederschlagen des Metalls auf der Elektrode verursacht wird, kann man vernachlässigen. Ist  $T = 291$  ( $t = 18^\circ$ ), verwandelt man die natürlichen Logarithmen in Briggs'sche und berücksichtigt man, daß

$$R = 1,985 \text{ Kalorien} = 1,985 \times 4,183 \text{ Joules,}$$



so wird

$$\varepsilon = 0,0577 \lg k \frac{C^v}{C^a}$$

bei gewöhnlicher Temperatur.

An der Anode kann man, selbst in dem Fall, daß das frei gewordene Metalloid gasförmig ist, bei konstantem Volumen arbeiten, indem man das Gas zwingt, sich in einem Raum von konstantem Volumen zu verbreiten. Die äußere Arbeit ist also gleich Null. Ist der Raum groß genug, so wird die durch das Gas erzeugte Veränderung des Druckes zu vernachlässigen sein, und die Konzentration auf der Elektrode und im Elektrolyten kann als konstant angesehen werden. Der Gewinn an freier Energie des Systems an der Anode kann aus Formel (2) berechnet werden, und man findet so für die Anode, daß

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nA} \lg \frac{kC}{C'}, \quad \varepsilon_2 = 0,0577 \lg \frac{kC}{C'} \quad (T = 291)$$

493. Die elektromotorische Kraft einer Elektrode ist also durch die Formel gegeben

$$\varepsilon = \frac{RT}{nA} \lg \frac{kC}{C'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nernst hat als Ausdruck der elektromotorischen Kraft einer Elektrode die analoge Formel aufgestellt

$$\varepsilon = \frac{RT}{nA} \lg \frac{P}{p},$$

in der  $p$  den osmotischen Druck des im Gleichgewicht mit der Elektrode befindlichen Ions bedeutet. Vergleicht man diese Formel mit der eben gefundenen, so sieht man, daß

$$\frac{kC}{C'} = \frac{P}{p} \quad \text{oder} \quad \frac{kC}{P} = \frac{C'}{p}$$

Der Ausdruck  $P$  muß natürlich ein Druck sein. Nernst hat ihn als *Pression* oder *Lösungstension* bezeichnet. Es ist die Kraft, die das Metall oder das Metalloid antreibt, sich im Elektrolyt in Form von Ionen aufzulösen.

Formel (3), die den Wert der elektromotorischen Kraft an einer Elektrode bedeutet, zeigt ebenso, daß diese Potentialdifferenz nicht wesentlich durch leichte Veränderungen der Konzentration des Elektrolyten beeinflusst wird, da sie sich umgekehrt zum Logarithmus dieser Konzentration ändert. Aus dieser logarithmischen Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Konzentration geht hervor, daß, wenn die Elektrolyse nicht so lange fortgesetzt wird, um wahrnehmbare Veränderungen in der Konzentration des Elektrolyten zu verursachen, die elektromotorische Kraft als konstant angesehen werden kann.

Mit Hilfe von Formel (3) stellt man durch Messung der elektromotorischen Kräfte  $\varepsilon$  den Wert der Konstanten  $kC$  fest (vgl. 487).

494. Oben wurde angenommen, daß in dieser Formel  $C$  eine konstante Größe ist, was nur solange gilt, als das auf der Elektrode abge-

setzte Element flüssig oder fest ist. Ferner hat man erkannt, daß die Konzentration eines verteilten Metalles verschieden von der eines kompakten sein kann. Beide Formen besitzen gegenüber dem Elektrolyten ein verschiedenes Potential. Ist die Elektrode gasförmig, wie dies für Wasserstoff und Sauerstoff zutrifft, so kann ihre Konzentration von Null bis zu sehr hohen Werten schwanken. Wenn

$$\frac{kC}{C'} = 1, \text{ so ist } \varepsilon = 0,$$

d. h. die Elektrolyse beansprucht keine Arbeit. Das würde beispielsweise für das Wasser zutreffen, wenn die Drucke des Sauerstoffs und Wasserstoffs bei einer reversibeln Elektrolyse die würden, die dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur Genüge leisten. Bei noch schwächeren Drucken würde die elektrolytische Zersetzung des Wassers, statt elektrische Energie zu verbrauchen, solche frei machen. Die zur Elektrolyse nötige Arbeit wird also um so größer sein, je höher der Druck des Gases auf den Elektrolyten ist. Der Versuch hat diesen Schluß bestätigt. Man dürfte nun aus dieser Tatsache nicht die paradoxe Behauptung ableiten, daß das Prinzip von der Erhaltung der Energie durchbrochen wird. Denn wenn es tatsächlich gelingen würde, die Zersetzung des Wassers bei einem genügend kleinen Druck des Sauerstoff und Wasserstoff vorzunehmen, so daß die Zerlegung ohne Arbeitsaufwand vor sich ginge, dann hätte man, um den Endzustand  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$  unter Atmosphärendruck zu erzielen, eine Arbeit des Zusammendrückens zu leisten, die genau gleich ist der elektrischen Arbeit, die zur Zerlegung des Wassers unter atmosphärischem Druck notwendig ist.

495. Damit reversible Elektrolyse stattfindet, muß die elektromotorische Kraft der Elektrizitätsquelle um  $\Delta e$  größer sein, als die der Polarisation. Ist sie um  $\Delta e$  kleiner, so kreist der Strom im umgekehrten Sinne, die die Elektroden bildenden Elemente verschwinden. Im ersten Fall gibt die bei der Elektrolyse verbrauchte elektrische Energie

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)nA$$

den Elementen der Verbindung die freie Energie zurück, die sie bei ihrer Verbindung verloren hatten, d. h. ihre chemische Energie. Im zweiten Fall wird diese zur Lieferung der elektrischen Energie benutzt.

Wie früher schon dargelegt wurde, mißt, wenn eine chemische Reaktion dazu dient, ein reversibles Element zu betreiben, die elektrische Ausbeute dieses Elementes, ausgedrückt durch  $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)nA$ , die chemische Energie, die bei der Reaktion entwickelt wird.

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)nA = \text{chemische Energie.}$$

Wir sahen früher (440), daß der Verlust an freier Energie, wenn ein Grammkül des Reaktionsproduktes entsteht, gleich ist der Affinität, die die Umsetzung verursacht. Kann diese Affinität dazu dienen, ein umkehrbares Element zu betreiben, so hat sie den Wert

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)nA \text{ oder } EnA,$$

worin E die elektromotorische Kraft der Zelle bedeutet.

Ist  $n = 1$ , d. h. beträgt die Umsetzung ein Grammäquivalent

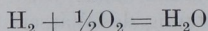
$$\text{Affinität} = EA,$$

worin  $A$  konstant ist, so können wir daraus schließen, daß das Maß der Affinität die elektromotorische Kraft  $E$  ist, und können den folgenden Satz aussprechen:

Von mehreren ohne Zufuhr äußerer Energie möglichen Umsetzungen wird die vor sich gehen, die in einem reversiblen Element die größte elektromotorische Kraft erzeugt.

Den Vorgängen der Thermodynamik entsprechend umgeformt, ist das absolut das gleiche Prinzip wie das der maximalen Arbeit von Berthelot.

496. Es wurde eben vom Element gesprochen. Zwei Elektroden, die in einen Elektrolyt tauchen, dessen Bestandteile sie ausmachen, bilden tatsächlich ein Element. So hat man jetzt auch mit Hilfe der beiden Gaselektroden Wasserstoff und Sauerstoff das Knallgaselement hergestellt. Durch Messung der elektromotorischen Kraft dieses Elementes hat man das Maximum der Energieausbeute der Reaktion



festgestellt, und das Ergebnis dieser Untersuchung hat sich mit den Ergebnissen, die die in 443 gegebene Rechnung geliefert hat in sehr befriedigender Übereinstimmung befunden.

497. Die gewöhnlichen Elemente sind aber anderer Art. In allen löst sich ein Metall, gewöhnlich Zink, am negativen Pol unter Übergang in den Ionenzustand auf. Am positiven Pol scheidet sich in einer dem aufgelösten Metall äquivalenten Menge entweder Wasserstoff wie in der Voltaschen Säule oder ein anderes Metall ab, das immer weniger metallisch ist als das aufgelöste Metall. Im Daniellelement ist es Kupfer, im Clarkeelement Quecksilber.

Manche Elemente wie das Daniellsche können sich in einer reversiblen Art entwickeln (vgl. 425), wenn die der ihrigen entgegengerichtete elektromotorische Kraft sich von dieser nur um einen unendlich kleinen Betrag unterscheidet. Andere Elemente sind hingegen irreversibel, vor allem das Bunsenelement. Denn am positiven Pol wird der freigewordene Wasserstoff durch Salpetersäure oxydiert, und diese Reaktion ist irreversibel. In den reversiblen Elementen bewahren die Elektroden in chemischer Hinsicht ihre Zusammensetzung; in den irreversiblen Elementen kann sich die positive Elektrode ändern: die Phase positive Elektrode kann ihre Natur ändern. Das geht in dem Voltaschen Element vor sich, dessen Kupferplatten sich mit Wasserstoff bedeckt. Als Folge davon tritt eine elektromotorische Kraft auf, das Element ist polarisierbar.

In manchen irreversiblen Elementen vermeidet man die Änderung der positiven Elektrode dadurch, daß man einen Depolarisator einschaltet, der das sich auf der Anode niederschlagende Metall zerstört. In den Bunsen- und Grove-Elementen beispielsweise taucht der

positive Pol in Salpetersäure, die den durch die chemische Reaktion, die Quelle der elektrischen Energie, entstandenen Wasserstoff oxydiert.

498. In theoretischer Hinsicht sind die reversiblen Elemente die bei weitem interessantesten, außerdem liefert ihre Ausbeute ein Maximum (vgl. 427) und kann durch thermodynamische Methoden berechnet werden. Eines der bekanntesten, das Daniellelement, soll eingehender besprochen werden. Bekanntlich besteht es aus einer Zinkelektrode, die in Zinksulfatlösung, und einer Kupferelektrode, die in eine Kupfersulfatlösung eintaucht. Beide Flüssigkeiten sind durch ein Diaphragma getrennt. Zuerst sei das Element im offenen Kreis betrachtet. Das Zink wird elektronegativer, und zwischen ihm und der Zinksulfatlösung entsteht eine Potentialdifferenz

$$\epsilon_{Zn} = \frac{RT}{2A} \ln \frac{kC_{Zn}}{C_{Zn}} \quad (\text{v. 491}).$$

Da der Elektrolyt elektropositiv wird, versteht man diese elektromotorische Kraft mit dem Vorzeichen +. Das Kupfer wird elektropositiv (vgl. 487); zwischen ihm und der Lösung entsteht eine Potentialdifferenz

$$\epsilon_{Cu} = \frac{RT}{2A} \ln \frac{kC_{Cu}}{C_{Cu}}$$

Da der Elektrolyt elektronegativer wird, erhält die elektromotorische Kraft das Vorzeichen —. Vernachlässigt man die unbedeutende Potentialdifferenz zwischen der Kupfer- und Zinksulfatlösung, so hat man nur die Potentialdifferenz  $\epsilon_{Zn}$  und  $\epsilon_{Cu}$  zu berücksichtigen. Diese beiden Differenzen addieren sich, wie es das nebenstehende Schema (Fig. 69) zeigt, in dem die positiven Potentialdifferenzen als Ordinaten aufgetragen sind; die gesamte elektromotorische Kraft beträgt also:

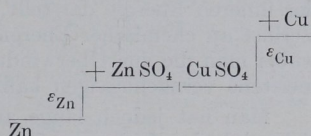


Fig. 69.

$$\epsilon_{Zn} - (-\epsilon_{Cu}) = 0,49 - (-0,60) = 1,09 \text{ Volts.}$$

Wenn man den Kreis schließt, so suchen die entgegengesetzten Ladungen beider Metalle einander durch den Schlußleiter zu neutralisieren, infolgedessen können neue Zinkmoleküle in den Ionenzustand übergehen, neue Kupferionen sich als Metall abscheiden. Die Menge des gelösten Zinkes muß der des niedergeschlagenen Kupfers äquivalent sein, da für jedes neu sich bildende Zinkion zwei negative Elektronen an der Zinkelektrode verschwinden müssen. Sie können nur durch zwei vom Kupfer gelieferte positive Elektronen neutralisiert werden. Also muß ein Kupferion in den Metallzustand übergehen, damit ein Zinkatom sich ionisiert.

Die in der Kupfersulfatlösung im Überschuß vorhandenen  $SO_4^{--}$ -Ionen müssen sich infolge der elektrischen Anziehungen zu den Zinkionen bewegen, die in der Zinksulfatlösung sich befinden, der Elektrolyt wird also Sitz eines dem äußeren Strom entgegengesetzten sein,

wie Fig. 70 zeigt, in der die Pfeile den Weg, der positiven Elektronen zeigen. Dank dieser Zirkulation der positiven und negativen Elektronen im Elektrolyten wird dieser gleichmäßig, mit Ausnahme der in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden stehenden Doppelschicht, die gleiche Zahl positiver und negativer Elektronen enthalten und folglich elektrisch neutral bleiben. Die Elektrolyse wird nichts anderes verursachen, als die Konzentration der Zinksulfatlösung zu vergrößern, die der Kupfersulfatlösung zu verringern. Da die elektromotorische Kraft nur mäßig mit der Konzentration der Elektrolyten

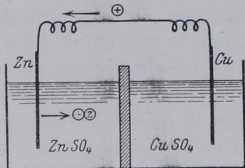
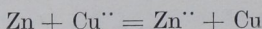


Fig. 70.

wechselt (vgl. 492), verringert sich die elektromotorische Kraft der Zelle nur langsam. Sie bleibt unveränderlich, wenn die Lösungen gesättigt sind und bleiben, so wie man es praktisch durchführt, indem man Kupfersulfatkristalle in den Anodenraum bringt.

499. Die chemische Reaktion, deren Sitz das Daniellelement ist, kann man so formulieren:

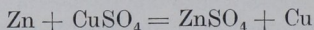


Jede chemische Reaktion ist von einer Änderung der inneren Energie des Systems begleitet. Ist diese Umsetzung eine freiwillige, so nimmt die chemische Energie ab, die nur einen mehr oder minder großen Anteil der inneren Energie darstellt. In einem reversiblen Element ist dieser Verlust an chemischer Energie gleich der erzeugten elektrischen Arbeit, wobei man die zur Überwindung des äußeren Druckes geleistete Arbeit meistens vernachlässigen kann.

Man hat jedoch lange angenommen, daß diese elektrische Arbeit sich nach der Änderung der inneren Energie bemißt. Da diese gleich ist der bei der Reaktion entwickelten Wärme, wenn sie ohne Erzeugung mechanischer oder elektrischer Arbeit vor sich geht, so nahm man an, daß

$$q = eA$$

Der Satz, der diese Gleichung wiedergibt, wird als Thomsonsche Regel bezeichnet. Wendet man sie auf das Daniellelement an, so findet man eine sehr befriedigende Bestätigung. Die Reaktion



entwickelt 50 130 Kalorien ( $O = 16$ ), also

$$\frac{50130}{0,2387}$$

Joules. Da die elektrische Arbeit  $e \times 2 \times 96540$  Coulombs ( $O = 16$ ) beträgt, so findet man für  $e$

$$\frac{50310}{2 \times 96540 \times 0,2387} = 1,085 \text{ Volts}$$

während die direkte Messung 1,095 Volts ergibt.

Der Unterschied zwischen dem Ergebnis der Rechnung und dem des Versuchs ist sehr klein und war experimentellen Fehlern zugeschrieben worden.

Man hat jedoch seitdem erkannt, daß die Regel von Thomson, die im ganzen mit dem Prinzip der maximalen Arbeit zusammenfällt, nur einen annähernden Ausdruck der Wahrheit liefert; eine große Zahl von Elementen gehorchen ihr nicht, vor allem nicht das Clark- und das Knallgaselement. Man hat sogar Elemente gefunden (Bugarszky), die dank einer endothermischen Reaktion funktionieren, was unmöglich sein würde, wenn die Regel von Thomson genau wäre.

Die Annahme kann nicht streng richtig sein; die in Form elektrischer Energie nutzbare Energie ist in der Tat mit einer Einbuße an innerer Energie verknüpft nach der Beziehung

$$F = q + \frac{dF}{dT} T \quad (\text{v. 430}),$$

wenn die Zelle bei der konstanten Temperatur  $T$  arbeitet.

$F$  ist nun gleich  $enA$ , folglich

$$e = \frac{q}{nA} + \frac{de}{dT} T \quad (1) \quad \text{oder} \quad q = enA - nA \frac{de}{dT} T$$

Drückt man  $A$  in Kalorien aus, so ist, da ein Joule 0,2387 Kalorien bedeutet und  $A = 95770$  Coulombs ist,  $enA = 22879e$  Kalorien ( $H = 1$ ). Für  $O = 16$  ist  $enA = 23063e$  Kalorien. Da die Bildungswärmen gewöhnlich mit  $O = 16$  als Basis des Atomgewichts angegeben werden, so sei der letzte Wert für die bei einer chemischen Reaktion geleistete elektrische Arbeit vorgezogen. Formel (1) wird dann

$$e = \frac{q}{n \times 23063} + \frac{de}{dT} T$$

Diese Formel stammt von Helmholtz.

Man sieht, die Regel von Thomson ist nicht genau; die elektromotorische Kraft wird nur dann ausschließlich durch die Reaktionswärme bestimmt, wenn der Ausdruck

$$\frac{de}{dT} T$$

Null ist, d. h. bei dem absoluten Nullpunkt, oder besser, wenn der Differentialquotient

$$\frac{de}{dT}$$

gleich Null ist. Diese letzte Bedingung setzt voraus, daß die elektromotorische Kraft von der Temperatur unabhängig ist.

$$\frac{de}{dT}$$

ist tatsächlich der thermische Koeffizient der Zelle. Dieser Koeffizient

kann leicht experimentell festgestellt werden. Für die Daniell-Zelle beträgt er 0,000034, bei 18° also

$$e = \frac{50130}{23063} + 0,000034 \times 291 = 1,0942$$

während die direkte Messung 1,095 gibt; die Übereinstimmung ist also, wie man sieht, höchst befriedigend.

In der Zelle von Bugarszky besitzt der Wert

$$\frac{de}{dT} T$$

einen sehr hohen positiven Wert, der den negativen Wert des Ausdrucks

$$\frac{q}{23063}$$

überkompensiert.

Wenn der thermische Koeffizient der Zelle sehr gering ist, so ist das Produkt  $e \cdot 23063$  ziemlich gleich  $q$ . Das trifft für die Daniell-Zelle zu. Wechselt die elektromotorische Kraft jedoch stark mit der Temperatur, dann wird die Thomsonsche Regel gar nicht zutreffen.

500. Bezeichnet man den thermischen Koeffizienten der Zelle mit  $\eta$ , so ist die Formel, die die höchste Arbeitsleistung der Zelle angibt,

$$e = \frac{q}{n \cdot 23063} + \eta T \dots \dots \dots (2)$$

Wie man sieht, ist, wenn  $\eta$  positiv, die durch die Zelle gelieferte elektrische Arbeit höher als die Reaktionswärme; sie ist niedriger, wenn  $\eta$  negativ ist. Da  $q$  den Verlust an innerer Energie d. h. an der Gesamtenergie der Körper, die in der Zelle aufeinander einwirken, bedeutet, wenn  $\eta$  positiv ist, so muß das Element der Umgebung Wärme entziehen, wenn es als Quelle der elektrischen Energie funktioniert; ist  $\eta$  negativ, so ist die entwickelte Wärme höher als die gelieferte elektrische Arbeit, das Element gibt Wärme ab. Es handelt sich hier wohlverstanden nicht um die Wärme, die dem Aufwand einer gewissen Menge elektrischer Energie zur Überwindung des Widerstandes des Elektrolyten d. h. dem Jouleeffekt ihre Entstehung verdankt; alle Überlegungen beziehen sich auf Elemente, deren innerer Widerstand neben dem äußeren Widerstand vernachlässigt werden kann (vgl. 484).

501. Die elektromotorische Kraft ist die Summe zweier Faktoren  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , der elektromotorischen Kräfte der Berührung zwischen Elektrolyt und Elektroden; jeder dieser beiden Werte muß die Form haben

$$\epsilon = \frac{q}{n \cdot 23063} + \eta T \dots \dots \dots (2)$$

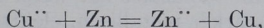
In diesem Ausdruck bedeutet  $q$  die durch die Umwandlung des Metalls in Ionen an der Kathode, durch die der Ionen in Metall an

der Anode entwickelte Wärme; es ist also die Ionisationswärme, entweder als solche oder mit umgekehrten Vorzeichen (vgl. 191).

$\eta$  ist der thermische Koeffizient der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyten. Kennt man die Potentialdifferenz zwischen einem Element und einer Lösung seiner Ionen ebenso wie den thermischen Koeffizienten dieser Potentialdifferenz, so kann man den Verlust an innerer Energie bestimmen, der die Umwandlung eines Metalles in Ionen begleitet. Damit hat man die Ionisationswärme des Kupfers festgestellt. Der thermische Koeffizient der Elektrode ist 0,00076; die Potentialdifferenz  $\text{Cu}/\text{Cu}^{++} = 0,60$  bei  $291^\circ$  absolut. Da das Ion Kupfer zweiwertig ist, findet man

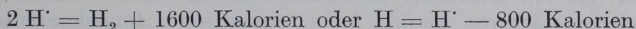
$$-0,60 \times 2 \times 96540 - 0,00076 \times 291 = -17500 \text{ Kalorien}$$

Also muß man einem Grammatom Kupfer ( $O = 16$ ) 17500 Kalorien zuführen, um es in Ionen zu verwandeln. Kennt man die Ionisationswärme des Kupfers, so kann man daraus die aller anderen Elemente ableiten. So liefert die Reaktion  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ , die, auf die reagierenden Körper zurückgeführt, sich so darstellt



50100 Kalorien. Die Umsetzung  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}$  liefert 17500 Kalorien, also  $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 32600$  Kalorien.

Aus diesem Ergebnis kann man die Ionisationswärme des Wasserstoffs ableiten. Die Einwirkung des Zinks auf eine Säure wandelt 2 H'-Ionen in  $\text{H}_2$ , ein Zinkatom in das Ion  $\text{Zn}^{++}$  um und entwickelt 34200 Kalorien, also



In ähnlicher Weise sind die (191) aufgeführten Ionisationswärmen berechnet.

**502. Elektroaffinität.** Die Arbeit, die an einer Elektrode während der Elektrolyse vor sich geht, und die als Maß das Produkt aus der elektromotorischen Kraft und der elektrischen Ladung hat, kann als mit Überwindung eines Widerstands, den das Ion seiner Entladung entgegensetzt, ausgeführt angesehen werden. Da das Ion ein Atom in Verbindung mit einem Elektron darstellt, wird dieses mit einer gewissen Kraft zurückgehalten, die bei der Elektrolyse überwunden werden muß, die im Gegenteil eine elektrische Arbeit leistet, wenn das Element sich ionisiert. Die Kraft ist die Elektroaffinität (vgl. 186), ein Ausdruck, der keine Erläuterung benötigt. Sie bemißt sich durch die Potentialdifferenz zwischen Element und seinen Ionen. Sie ist keine konstante Größe, da sie von der Ionenkonzentration im Elektrolyten abhängt. Es ist bereits bekannt, daß das Kupfer ebensogut elektropositiv wie elektronegativ sein (vgl. 486), also negative oder positive Elektroaffinität besitzen kann.

**503. Substitution von Metallen oder Metalloiden.** Taucht man einen Zinkstreifen in eine Lösung von Kupferchlorid, so beobachtet man, daß das Kupfer sich metallisch abscheidet, während aus Zink



Chlorzink wird, es sich also ionisiert. Ebenso wird, wenn Chlor auf eine gelöste Bromverbindung einwirkt, Brom frei, und es treten Chlorionen auf. Diese chemischen Reaktionen treten ein, da sie eine Verringerung der freien Energie des Systems herbeiführen, die gleich ist:

$$\varepsilon_{\text{Zn}} - \varepsilon_{\text{Cu}} \text{ oder } \varepsilon_{\text{Cl}} - \varepsilon_{\text{Br}}$$

Da  $\varepsilon$  eine Funktion der Ionenkonzentration ist, so verringern sich  $\varepsilon_{\text{Zn}}$  oder  $\varepsilon_{\text{Cl}}$ , während  $\varepsilon_{\text{Cu}}$  oder  $\varepsilon_{\text{Br}}$  wachsen, und es tritt ein Augenblick ein, in dem

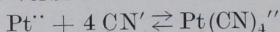
$$\varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Cu}} \text{ oder } \varepsilon_{\text{Cl}} = \varepsilon_{\text{Br}}$$

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn

$$1 \frac{K C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}'}} = 1 \frac{K' C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}'}} \text{ oder } 1 \frac{K C_{\text{Br}_2}}{C_{\text{Br}'}} = 1 \frac{K' C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}'}}$$

In diesem Augenblick wird die Substitution aufhören. Allerdings kann die Ionenkonzentration des in Freiheit gesetzten Elements einen so geringen Wert annehmen, daß es praktisch völlig verdrängt wird. Das trifft vor allem für die Goldsalze zu, wenn man Zink hineintaucht. Man sagt ein Metall ist stärker metallisch, elektropositiver oder weniger edel als ein anderes, wenn es ihm seine elektrischen Ladungen entreißt; ebenso ist ein Metalloid um so stärker, um so elektronegativer, eine je größere Elektroaffinität es zu den negativen Elektronen besitzt. Da aber das Bestreben eines Elementes, in den Ionenzustand überzugehen, um so deutlicher ausgesprochen ist, je weniger zahlreich seine Ionen sind, so begreift man, daß der Metall- oder Metalloidecharakter veränderlich ist, und daß ein schwächer metallisches Metall stärker metallisch als ein anderes stärkeres werden kann, wenn seine Ionenkonzentration schwach genug wird. Das Kupfer wird dem Zink gegenüber elektropositiv, geht in Ionen über, während Zink sich abscheidet, wenn in einer Daniellzelle der Zinkstreifen in die Lösung eines Doppelcyanids von Kupfer und Kalium eintaucht (vgl. 486). Andere Metalle wie das Kupfer können so in der elektrochemischen Reihe beträchtlich ansteigen, wenn sie mit Lösungen zusammenkommen, die ihre Ionen nur in äußerst geringer Konzentration enthalten. Das sind vor allem Gold und Platin, die wenigstens metallischen Metalle. Unter passenden Bedingungen kann jedoch Platin metallischer als Wasserstoff werden.

Man verwirklicht am häufigsten diese Verringerung der Konzentration, die nötig ist, um den metallischen Charakter eines Elementes zu steigern, indem man seine Ionen in ein komplexes Ion einführt. Das trifft vor allem für Kupfer und Platin zu, deren Ionen man mit den Ionen der Cyangruppe verbindet. Die Reaktion:



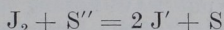
ist so weit vollständig, daß die Konzentration der Platinionen außerordentlich klein wird.

504. Verdrängt ein Metall ein anderes, so reduziert es das letztere. Die Reduktion in wässriger Lösung besteht also in einer Entziehung positiver Elektronen (vgl. 210). Die Metallsubstitution ist andererseits

eine Oxydation des substituierenden Metalles, da dieses bei der Auflösung, im potentiellen Zustande wenigstens, eine Verbindung mit einem Metalloid oder einem metalloidschen Radikal eingeht, und da die Bindung einer negativen Gruppe, also des Äquivalents des Sauerstoffs, eine Oxydationserscheinung ist, dieser Begriff natürlich allgemein gefaßt.

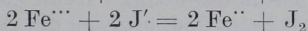
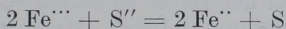
Die Oxydation eines Metalles bedeutet also eine Bindung positiver Elektronen.

Aber eine Oxydation kann auch eine Entziehung negativer Elektronen sein, die durch den oxydierenden Körper bewirkt wird. Wenn Jod den Schwefel bei seiner Einwirkung auf Schwefelwasserstoff ersetzt (vgl. 210), entzieht es den Schwefelionen ihre negativen Ladungen, um selbst in Ionen überzugehen:



Ist das Schwefelion oxydiert, so ist umgekehrt das Jod unter Aufnahme von zwei negativen Elektronen reduziert.

505. Wenn ein Ion wechselnde Valenz besitzt, so kann es einen Teil der Elektronen, mit denen es geladen ist, verlieren, falls es gesättigt ist, dagegen Elektronen binden, wenn es noch über freie Valenzen verfügt. So läßt sich das dreiwertige Ferriion  $Fe'''$  zu dem zweiwertigen Ferroion unter Abgabe eines der drei Elektronen reduzieren, wenn dieses von einem Metallatom gebunden wird oder sich mit einem negativen Elektron vereinigt, das mit einem mittelstarken elektronegativen Ion vereinigt ist. So oxydiert das Ferriion das Jod- oder Schwefelion:



Die letzte Reaktion ist reversibel. Ist die Konzentration der Ferriionen beträchtlich gegenüber der der  $Fe''$ -Ionen, so ist ihr Entladungspotential

$$\varepsilon = RTl \frac{K C_{Fe'''} }{C_{Fe''}}$$

höher als das Potential des freien Jods gegenüber seinen Ionen, wenn diese sich in relativ konzentrierter Lösung befinden. Ist im Gegenteil die Konzentration der  $Fe''$ -Ionen beträchtlich, so wird das Ferroion durch das freie Jod oxydiert. Will man also Jod durch Oxydation mit einem Ferrisalz freimachen, so muß man einen großen Überschuß des letzteren anwenden. Im Gegenteil dazu kann man Jod durch eine konzentrierte Ferrosulfatlösung absorbieren.

Dagegen wird das Ferroion praktisch vollkommen in Ferriion durch Chlor verwandelt, dessen Verlust an freier Energie, wenn es in das Ion  $Cl'$  übergeht, 1,69 A Joules beträgt und viel höher als die durch die Oxydation des Ferroions verbrauchte Arbeit ist, die ungefähr  $0,8 \cdot A$  Joules beträgt.

Häufig beobachtet man, daß, wenn ein Element eine wechselnde Valenz besitzt, es nicht alle Elektronen mit der gleichen Festigkeit bindet. So entwickelt die Umwandlung des Ferri- in das Ferro-

ion-Energie, während die Reduktion des Ferroion zu Fe-Metall solche absorbiert.

506. Die eben besprochenen Austauschungen von Elektronen gehen in unmittelbarer Berührung der reagierenden Körper vor sich, können aber auch in einer beliebigen Entfernung entstehen dank einer leitenden Verbindung. Die in Fig. 71 dargestellte Anordnung erlaubt diese Bedingungen zu verwirklichen. Am Boden der beiden Gefäße A und B sind zwei Platinelektroden befestigt, die leitend mit einem zwischengeschalteten Galvanometer verbunden sind. Gefäß A enthält eine Lösung von Ferrichlorid, Gefäß B eine solche von Chlornatrium.

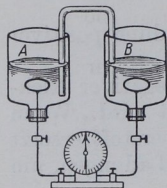


Fig. 71.

Ein mit NaCl-Lösung gefüllter Heber schließt den Kreis. Auf die Platinelektrode von B legt man ein Stück Eisen; sofort zeigt sich im Draht ein elektrischer Strom in der Richtung von A nach B; Eisen löst sich in B auf, während in A Ferrochlorid entsteht. Das Ferriion verliert eines seiner Elektronen, das durch den Draht zum metallischen Eisen wandert, das zu Ferroion wird. Die in A frei gewordenen Cl<sup>-</sup>-Ionen wandern durch den Heber nach B. So verursacht man die Reduktion des Ferrisalzes durch Eisen, ohne daß die beiden Substanzen in Berührung treten, und durch Austausch von Elektronen erzeugt man einen elektrischen Strom, den diese Umsetzung bedingt.

Mit derselben Anordnung kann man die Ionisation des freien Broms erzeugen. Gefäß A und der Heber enthalten eine Lösung von Chlorkalium, Gefäß B eine solche des Jodid. Wenn man in A freies Brom zusetzt, so entsteht in B freies Jod, obgleich die Flüssigkeit des Hebers farblos bleibt; in dem Galvanometer entsteht ein von A nach B gerichteter Strom. Das Jodion gibt seine negativen Ladungen an das Brom ab.

Die gewöhnlichen elektrischen Elemente sind nichts anderes als Apparate, in denen man einen Austausch von Elektronen auf Entfernung erzeugt, d. h. einen elektrischen Strom mit Hilfe eines geschlossenen Kreislaufes. An der Kathode geht die Oxydation eines Metalles, meistens von Zink vor sich, das sich durch Zufuhr positiver von der Anode gelieferter Elektrizität ionisiert. Diese positiven Ionen werden an der Anode frei, sei es durch ein anderes Metall, das als solches frei wird (Kupfer im Daniellelement, Quecksilber im Clark-element, Wasserstoff im Voltaelement), sei es infolge der Ionisation eines Metalloids, das sich an der Anode negativ ladet und so positive Elektronen verfügbar macht, die durch den leitenden Draht zur Kathode wandern. Dieser zweite Fall tritt hauptsächlich im Knallgas-element auf.

In den depolarisierenden Elementen ist die bestimmende Ursache des Stromes wiederum ein Austausch von Elektronen. Im Leclanché-Element beispielsweise ist es das vierwertige Mn<sup>IV</sup>, das in dem Mangansuperoxyd vorhanden ist, das an der positiven Elektrode zum Manganion wird. In den Bunsen- und Grove-Elementen neutralisiert sich

das Ion Wasserstoff an der Anode und gibt seine positiven Elektronen an das Zink ab. Die Salpetersäure oxydiert den in Freiheit gesetzten Wasserstoff und verhindert die Polarisation der Platin- oder Kohlen-  
elektrode.

507. Elektrochemische Reihe. Die Tatsache, daß ein Element ein anderes seiner Elektronen beraubt, gestattet, alle Metalle in eine Reihe einzuordnen, derart daß jedes Metall schwächer elektropositiv als das vorhergehende und stärker als das folgende ist. Der Platz, den jedes Element einnimmt, wird quantitativ bestimmt durch das Entladungspotential seiner Ionen. Eine gleiche Reihe könnte für die Metalloide aufgestellt werden, wenigstens für die, die als negative Ionen bestehen können. Aber schon früher wurde darauf hingewiesen, daß das Entladungspotential eines Ions keine konstante Größe darstellt und von der Konzentration dieses Ions abhängt. Ein Element  $M_1$  wird metallischer als ein anderes  $M_2$  sein, wenn

$$\frac{KC_{M_1}}{C_{M_1}} > \frac{KC_{M_2}}{C_{M_2}}$$

Um die Elemente untereinander in elektrochemischer Hinsicht vergleichen zu können, muß man der Konzentration ihrer Ionen gleichen Wert geben, beispielsweise gleich der Einheit. Ihre Stellung in der Reihe wird dann durch die Potentialdifferenz gegeben, wie sie die Tabelle auf Seite 410 bringt.