

## I. Teil.

# Grundlagen der Elektrochemie.

### Erster Abschnitt.

### Das Faradaysche Gesetz.

#### Unterschied zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung.

Schickt man durch einen Eisenstab einen elektrischen Strom, so erwärmt sich der Stab; ist der Strom stark genug, dann kann die Temperatur so hoch steigen, daß das Eisen schmilzt und sogar verdampft. Es wird elektrische Energie in Wärmeenergie verwandelt.

Nehmen wir an, daß in den Eisenstab  $AB$  (Fig. 1) bei  $A$  ein Strom von 100 Ampère eintritt, so treten bei  $B$  wieder 100 Ampère aus, aber mit einer geringeren Spannung. Nehmen wir weiter an, der Spannungsverlust von  $A$  bis  $B$  betrage  $A$  —————  $B$

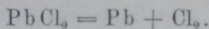
Fig. 1.

10 Volt, so werden dem Eisen während jeder Sekunde 1000 Watt zugeführt und in eine Wärmemenge verwandelt, die 2387 Gramm Wasser um  $1^{\circ}\text{C}$  erwärmen würde und welche die Temperatur der gleichen Gewichtsmenge Eisen um etwa  $30^{\circ}$  steigert.<sup>1)</sup> Diese Wirkungsweise des Stromes ist unabhängig davon, ob wir gleichgerichteten Strom oder Wechselstrom benutzen.

Wie beim Eisen, so wird bei jedem anderen Metalle durch den elektrischen Strom nur der physikalische Zustand geändert. Schickt man dagegen Gleichstrom etwa durch geschmolzenes Bleichlorid, so wird zwar auch hier elektrische Energie in Wärme umgewandelt, aber gleichzeitig wird die Schmelze chemisch

1) Volt ist die Einheit der Spannung, Ampère die der Stromstärke. Ein Strom von 1 Volt Spannung und 1 Ampère Stärke hat die Intensität 1 Watt. 1 Wattsekunde entspricht 0,2387 Grammkalorien. Die spezifische Wärme des Eisens ist etwa 30 mal kleiner als die des Wassers.

verändert: an der einen Zuführungsstelle des Stromes, an der positiven Elektrode oder der Anode, entsteht Chlorgas; an der negativen Elektrode, der Kathode, scheidet sich metallisches Blei ab. Mit dieser chemischen Zersetzung ist ein Spannungsabfall von ungefähr 1,3 Volt verknüpft, indem durch die abgetrennten Stoffe, Blei und Chlor, eine Gegenspannung in dieser Höhe erzeugt wird.<sup>1)</sup> Nehmen wir wieder eine Stromstärke von 100 Ampère und einen gesamten Spannungsabfall von 10 Volt zwischen Kathode und Anode an, so werden in diesem zweiten Falle nur  $(10 - 1,3)100 = 8700$  Watt jede Sekunde in Wärme verwandelt; die übrigen 1300 Watt zersetzen das Bleichlorid in seine Elemente Blei und Chlor gemäß der chemischen Gleichung:



Bei Wechselstrom würden wir keine solche Zersetzung bemerken, weil durch jeden folgenden entgegengesetzt gerichteten Stromstoß die chemische Wirkung des vorhergehenden rückgängig gemacht wird.

Der große englische Forscher Faraday gab der beschriebenen chemischen Wirkung des elektrischen Stromes den Namen „Elektrolyse“; er unterschied diese Art der Stromleitung, die mit chemischer Zersetzung verbunden ist, als elektrolytische Leitung von der metallischen Leitung und nannte diejenigen Stoffe, die den Strom unter chemischer Zersetzung leiten, Elektrolyte. Man bezeichnet sie auch als Leiter zweiter Klasse im Gegensatz zu den metallischen Leitern, den Leitern erster Klasse.<sup>2)</sup>

#### Faradaysches Gesetz.

Wieviel Blei und wieviel Chlor durch eine gegebene Stromstärke während einer bestimmten Zeit abgeschieden wird, läßt sich nach dem Faradayschen Gesetze berechnen. Dieses Grundgesetz der Elektrochemie besagt, daß die vom Strom abgeschiedene Gewichtsmenge eines Stoffes dem Produkte aus Stromstärke und Zeit proportional ist und daß eine bestimmte Strommenge von den verschiedenen Stoffen solche Gewichtsmengen abscheidet, die sich zu einander wie die chemischen Äquivalente der Stoffe verhalten,

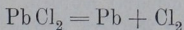
1) Wenn die Temperatur des geschmolzenen Bleichlorids 500° beträgt. Bei steigender Temperatur wird diese Gegenspannung kleiner.

2) Zu den metallischen Leitern gehört auch Kohle. Von Faraday stammen ebenfalls die Bezeichnungen „Elektroden“, „Kathode“ und „Anode“.

d. h. wie die Atomgewichte, geteilt durch ihre Wertigkeit. Da Blei das Atomgewicht  $Pb = 207$  und die Wertigkeit 2 besitzt, während dem Chlor das Atomgewicht  $Cl = 35,5$  und die Wertigkeit 1 zukommt, so verhalten sich die abgeschiedenen Gewichtsmengen Blei und Chlor wie  $\frac{207}{2}$  zu  $\frac{35,5}{1}$  oder ungefähr wie 3 zu 1.

So treten uns gleich bei der Begründung der wissenschaftlichen Elektrochemie die chemischen Grundbegriffe „Atomgewicht“ und „Wertigkeit“ entgegen, die damals kaum erst Gemeingut der Chemiker geworden waren. 1808 hatte Dalton in einer genialen Schrift gezeigt, daß gewisse Verhältniszahlen in den Gewichtsmengen, mit denen sich chemische Stoffe verbinden, bei allen Verbindungen wiederkehren und daß sich für jeden nicht weiter zersetzbaren Stoff, für jedes „Element“, eine bestimmte Zahl angeben läßt, die ihm eigentümlich ist, in welche Verbindungen er auch eintreten mag. Dalton legte diese relativen Gewichte den aller-kleinsten Teilen der Elemente, den Atomen, selber bei und schuf den Begriff „Atomgewicht“. Der große schwedische Chemiker Berzelius hat dann in vieljähriger Arbeit für alle bekannten Elemente die Atomgewichte bestimmt und sie auf das relative Gewicht des reaktionsfähigsten Elementes, Sauerstoff, = 100 bezogen. Gegenwärtig legt man dem Sauerstoff das Atomgewicht 16 bei; dann wird das kleinste bekannte Atomgewicht, das des Wasserstoffes, ungefähr = 1.

Berzelius schuf auch die heutige chemische Zeichensprache, die mit wenigen Buchstaben vieles sagt. Z. B. bedeutet das Zeichen  $Pb$  nicht nur Blei schlechthin, sondern ein Atom Blei, d. h. 206,9 (oder rund 207) Gewichtsteile Blei,  $Cl_2$  zwei Atomgewichte, d. h.  $2 \times 35,45$  Gewichtsteile Chlor, so daß wir aus der Gleichung



mit Kenntnis der Atomgewichte herauslesen, daß 277,8 Gewichtsteile Bleichlorid bei der Zersetzung 206,9 Teile Blei und 70,9 Teile Chlor ergeben.

Wie im Bleichlorid 2 Atome Chlor mit 1 Atom Blei verbunden sind, so treten oft mehrere Atome eines Elementes in Verbindung mit nur einem Atom eines anderen Grundstoffes; z. B. vereinigen sich mit einem Atom Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff zu Wasser. Indem man nun Wasserstoff als „einwertig“ betrachtet, nennt man Sauerstoff, der zwei einwertige Atome zu binden ver-

mag, zweiwertig. Chlor bindet nur 1 Atom Wasserstoff (zu Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$ ), ist also einwertig; Blei bindet 2 Chloratome, ist also zweiwertig.

Nicht wenige Elemente zeigen, je nach der Verbindung, in die sie eintreten, verschiedene Wertigkeiten; z. B. kann Kupfer nicht nur zweiwertig (z. B. in  $\text{CuCl}_2$ , Kupferchlorid), sondern auch einwertig sein (z. B. in  $\text{CuCl}$ , Kupferchlorür).

Die Gewichtsmenge Blei, die 1 Atomgewicht Chlor = 35,45 Teile Chlor bindet, ist das halbe Atomgewicht von Blei  $\frac{207}{2} = 103,5$ ; man bezeichnet diese Gewichtsmenge als Äquivalentgewicht. Bei einem Element, das dreiwertig ist, d. h. 3 Atome Chlor oder eines anderen einwertigen Elementes zu binden vermag (z. B. Aluminium), ist das Äquivalentgewicht der dritte Teil des Atomgewichtes. So erhalten wir allgemein das Äquivalentgewicht, indem wir das Atomgewicht durch die Wertigkeit teilen:

$$\text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Wertigkeit}}$$

Nur bei einwertigen Elementen ist das Äquivalentgewicht gleich dem Atomgewicht.

Indem wir ferner das Äquivalentgewicht auf die Gewichtseinheit 1 Gramm beziehen, gelangen wir schließlich zu dem Begriffe Grammäquivalent, der für die Elektrochemie von der größten Wichtigkeit ist.

Es ist durch genaue Messungen festgestellt worden, daß 1 Gramm äquivalent (im obigen Falle 103,5 Gramm Blei und 35,5 Gramm Chlor) durch 96 540 Ampère-Sekunden abgeschieden wird. Man pflegt die wichtige Größe 96 540 Ampère-Sekunden kurz mit dem Buchstaben  $F$  zu bezeichnen; dieser Buchstabe ist zu Ehren von Faraday gewählt worden. Der im obigen Beispiel benutzte Strom von 100 Ampère würde 1 Grammäquivalent in 965,4 Sekunden oder etwa 16 Minuten abscheiden.

Auf Seite 11 wird eine Tabelle mitgeteilt werden, die für verschiedene Stoffe die Menge angibt, die in einer Stunde durch einen Strom von 1 Ampère abgeschieden wird.

#### Arbeit bei der Zersetzung.

Die Arbeit, die bei der chemischen Zersetzung durch den elektrischen Strom geleistet wird, ist durch das Produkt Volt mal Ampère mal Sekunden gegeben. Da nach dem Faradayschen

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

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

### Elektrolyse mit löslicher Anode.

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

### Wesen der elektrolytischen Spaltung.

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

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

#### Wesen der elektrolytischen Leitung.

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

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

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

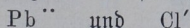
Neuerdings legt man auch der Elektrizität atomistischen Aufbau bei; man nennt ihre Atome Elektronen. Das Bleiion wäre danach als die Verbindung eines Bleiatomes mit zwei positiven Elektronen aufzufassen und das Chlorion als die Verbindung eines Chloratomes mit einem negativen Elektron.

1) D. h. die Wandernden.

Der Unterschied zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung bestände nach dieser Auffassung darin, daß bei den Metallen die freien Elektronen die Stromleitung besorgen, während bei den Elektrolyten die Elektronen an Massenteilchen gebunden sind, die von ihnen mitgeschleppt werden.

### Schreibung der Ionen.

Von dem ungeladenen Chloratom Cl unterscheiden wir das negativ geladene Chlorion durch die Schreibweise  $\overline{\text{Cl}}$ ; das zwei positive Ladungen tragende Bleiion wird entsprechend  $\text{Pb}^{++}$  geschrieben. Mit Rücksicht auf die Wünsche des Buchdruckers wird gewöhnlich die weniger Raum fordernde Schreibart



gewählt, der wir im folgenden treu bleiben wollen.

### Elektrolyse wässriger Lösungen.

Ganz ähnlich wie beim geschmolzenen Bleichlorid verläuft die Elektrolyse von Bleichlorid, das in Wasser gelöst ist: an der Kathode scheidet sich Blei und an der Anode Chlor ab. Entsprechendes gilt für alle Lösungen von Elektrolyten in Wasser oder anderen Lösungsmitteln.

Elektrolysiert man z. B. eine wässrige Lösung von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ), welche die Ionen  $\text{Cu}''$  und  $\text{SO}_4''$  enthält, zwischen Kupferelektroden, so wird gemäß dem Faradayschen Gesetze für jede 96540 Ampère-Sekunden, die durch die Lösung gehen, 1 Grammäquivalent =  $63,6 : 2 = 31,8$  Gramm Kupfer an der Kathode abgeschieden, an der Anode gelöst.

Umgekehrt können wir aus der Gewichtszunahme der Kathode berechnen, wieviel Ampère-Sekunden durch die Flüssigkeit gegangen sind, vorausgesetzt, daß nicht durch Nebenvorgänge die Ablagerung des Kupfers beeinflusst wurde. Störungen können z. B. dadurch verursacht werden, daß bei allzu rascher Kupferabscheidung Kupferteilchen von der Kathode abfallen.

### Coulometer.

Solche Vorrichtungen, die zur Ermittlung der Anzahl Ampère-Sekunden, die durch einen Stromkreis gegangen sind, dienen, werden Voltmeter oder treffender (indem man die kürzere Bezeichnung „Coulomb“ für Ampère-Sekunde benutzt) Coulometer genannt.

Fig. 2 zeigt eine einfache Form des Kupfercoulometers: in einem viereckigen Glästrog ist zwischen zwei Kupferplatten, die untereinander leitend verbunden sind, ein genau gewogenes dünnes Kupferblech eingehängt. Die Lösung hat zweckmäßig die von Ottel angegebene Zusammensetzung, mit der besonders brauchbare Kupferniederschläge erhalten werden; sie enthält im Liter 125 g Kupfervitriol, 50 g Schwefelsäure und 50 g Alkohol. Der Trog wird in den Kreis des zu messenden Stromes so eingeschaltet, daß das gewogene Kupferblech Kathode wird. Nach Beendigung des Versuches wird das Blech heraus-

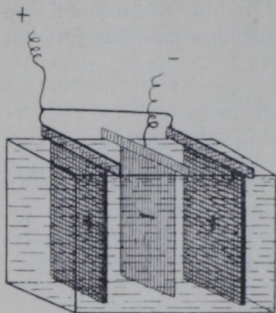
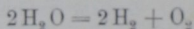


Fig. 2.

gehoben, mit reinem Wasser abgespült und rasch getrocknet. Ist das Gewicht der Kathode um 1,186 g gewachsen, so war gerade 1 Ampère-Stunde durch den Stromkreis gegangen.<sup>1)</sup>

Statt des Kupfercoulometers kann man auch ein Silbercoulometer<sup>2)</sup> verwenden, das noch genauer ist, oder ein Knallgas-coulometer, das auf der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff:



beruht. Fig. 3 zeigt ein solches Knallgas-coulometer, bei dem beide Gase gemeinsam in einer Glasröhre mit

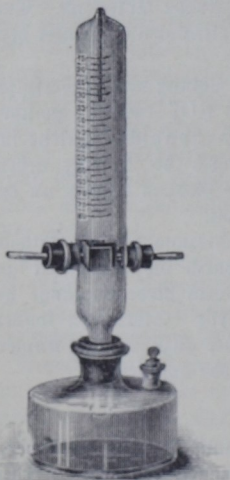


Fig. 3.

1) Damit die Messung richtig sei, soll auf den qcm der beiderseitigen Kathodenfläche nicht mehr als 0,03 und nicht weniger als 0,005 Ampère kommen. Wird die obere Grenze überschritten, so scheidet sich das Kupfer locker und schlecht wägbare ab; unterhalb der unteren Stromgrenze wird weniger Kupfer abgeschieden, als das Faradaysche Gesetz erfordert.

2) Ein Silbercoulometer ist in Band 168 dieser Sammlung, S. 95, abgebildet und beschrieben.



Kubikzentimeterteilung aufgefangen werden. Da das Volumen der Gase sehr vom äußeren Drucke und der Temperatur abhängt, so bedürfen die Ablesungen an diesem Meßinstrument einer Umrechnung auf 0° und 760 mm Druck. 1 Ampère-Minute gibt 10,44 ccm Knallgas.

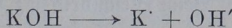
Folgende kleine Tabelle gibt für eine Anzahl Stoffe die durch 1 Ampère-Stunde nach dem Faradayschen Gesetze abgeschiedene Gewichtsmenge an:

Tabelle 1.

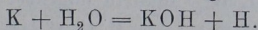
Name	Zon	Abgeschiedene Menge
Kupfer . . . . .	Cu <sup>..</sup>	1,186 g
Silber . . . . .	Ag <sup>'</sup>	4,025
Nickel . . . . .	Ni <sup>..</sup>	1,094
Magnesium . . . . .	Mg <sup>..</sup>	0,454
Aluminium . . . . .	Al <sup>..</sup>	0,337
Kalzium . . . . .	Ca <sup>..</sup>	0,746
Wasserstoff . . . . .	H <sup>'</sup>	0,037
Chlor . . . . .	Cl <sup>'</sup>	1,322
Sauerstoff . . . . .		0,298

#### Nebenreaktionen an den Elektroden.

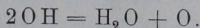
Oft erscheint an der Elektrode anstatt der entladenen Zonen eine andere Substanz, die durch chemische Reaktion von dem ursprünglich abgeschiedenen Stoffe in Freiheit gesetzt ist. Elektrolysiert man z. B. Kalilauge KOH, welche nach dem Schema



in Zonen gespalten ist, so zerfällt das an der Kathode abgeschiedene Kalium sofort Wasser nach der Gleichung:

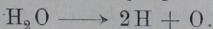


Es wird anstatt des Kaliums Wasserstoffgas an der Kathode entwickelt, und zwar, da die Umsetzung zwischen Kalium und Wasser vollständig ist, für jedes Grammäquivalent Kalium 1 Grammäquivalent Wasserstoff. Auch das an der Anode entladene Ion OH', das den Namen Hydroxyl führt, zerfällt sich sofort weiter:



Für je zwei Hydroxyl wird also ein Sauerstoff frei.

Faßt man diese Gleichungen zusammen, so erscheint die Elektrolyse der Kalilauge als Wasserzersetzung:



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.

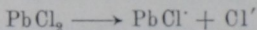
Sind mehrere Elektrolyte zugegen, so können sich alle an der Stromleitung beteiligen. Wie sich der Strom auf sie verteilt, hängt von den besonderen Umständen, Wanderungsgeschwindigkeit (siehe den folgenden Abschnitt), Konzentrationsverhältnissen usw. ab. Immer aber muß für die Summe der an den Elektroden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

### Zweiter Abschnitt.

#### Ionentheorie.

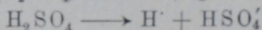
##### Art der elektrolytischen Spaltung.

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:

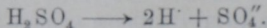


möglich.

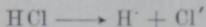
Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) kann in folgender Weise zerfallen:



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:

