

Überführung der Ionen.

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

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

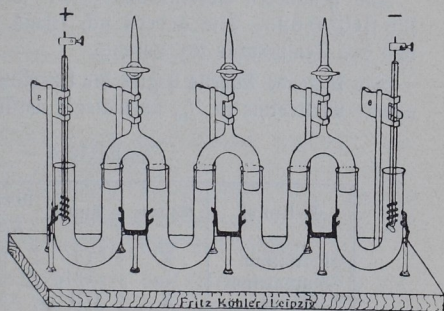


Fig. 4.

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

Beispiel.

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

Der Einfachheit der Rechnung halber sei angenommen, daß in einem Versuche gerade 1 Grammäquivalent Kupfer an der Kathode abgeschieden sei. Wie die Analyse ergibt, ist die Flüssigkeit an der Kathode nicht um 1 Grammäquivalent, sondern nur um $\frac{2}{3}$ dieser Menge Kupfer ärmer geworden; $\frac{1}{3}$ Äquivalent Kupfer ist also zugewandert. Aus der kupfernen Anode ist 1 Äquivalent Kupfer in Lösung gegangen, durch Überführung nach der Kathode hat die Anodenflüssigkeit nur $\frac{1}{3}$ Äquivalent Kupfer verloren, insgesamt hat sie also $\frac{2}{3}$ Äquivalent Kupfer gewonnen. Die zu diesen $\frac{2}{3}$ Cu⁺⁺ gehörigen $\frac{2}{3}$ Äquivalent des Anions SO₄⁼⁼ sind

aus dem Kathodenraum nach der Anode zugewandert. Es sind demnach während der Elektrolyse im ganzen $\frac{1}{3}$ Äquivalentgewicht Kupfer und $\frac{2}{3}$ Äquivalentgewicht SO_4 überführt worden. Das Cu^{++} -Ion wandert also nur etwa halb so rasch wie das Anion SO_4^{--} .

Die genaueren Überführungszahlen sind für Cu^{++} 0,375 und für SO_4^{--} 0,625. Sie ändern sich etwas mit der Konzentration und der Temperatur der Lösung.

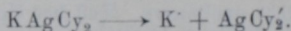
Die folgende Tabelle 2 gibt die Überführungszahlen für einige andere Elektrolyte in $\frac{1}{10}$ normaler¹⁾ wässriger Lösung.

Tabelle 2.

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

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

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



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

Ebenso bietet die Tatsache, daß in einer Lösung von „Natriumplatinchlorid“ Platin zur Anode wandert, den Beweis dafür, daß nicht, wie man früher annahm, das Doppelsalz $2\text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4$ (das nur Chlorionen zur Anode senden würde), sondern ein Salz der Platinchlorwasserstoffsäure Na_2PtCl_6 „Natriumchloroplatinat“ vorliegt (mit dem Anion PtCl_6^{--}).

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

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

Leitfähigkeit der Elektrolyte.

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

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

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

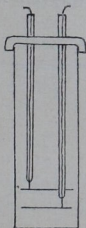


Fig. 5.

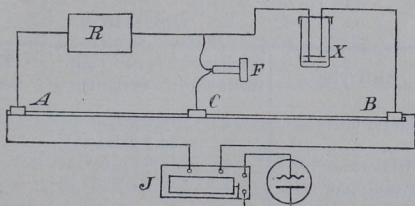


Fig. 6.

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