

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

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

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

Dritter Abschnitt.

Theorie der galvanischen Ketten.

Umwandlung von chemischer in elektrische Energie.

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

Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlor

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

Konzentrationsketten.

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

Osmotische Theorie.

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

Druck einführt. Wie der Gasdruck das Bestreben eines Gases, einen möglichst großen Raum auszufüllen, darstellt, ist der osmotische Druck der Ausdruck dafür, daß die gelöste Substanz sich in einem möglichst großen Volumen des Lösungsmittels verteilen will. Dieser osmotische Druck steigt mit der Konzentration und ist schon bei mäßig konzentrierten Lösungen recht bedeutend, z. B. beträgt er in einer 3prozentigen Zuckerlösung etwa 2 Atmosphären.

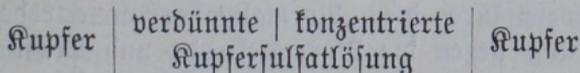
Lösungstension.

In reinem Wasser löst sich Zucker rascher als in einer Lösung, die schon Zucker enthält. Diese Tatsache können wir uns durch zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte darstellen, von denen die eine, die Lösungstension, den Zucker in die Lösung hineintreibt, während die andere, der osmotische Druck der Zuckerlösung, dieser Lösungstension widerstrebt, weil durch sie der Raum für die in der Lösung schon vorhandenen Zuckermoleküle beengt wird.

Elektrolytische Lösungstension.

Entsprechend kann man das Bestreben eines Stoffes, sich in Form von Ionen zu lösen, durch seine „elektrolytische Lösungstension“ darstellen. Sind in der Lösung schon die Ionen des betreffenden Stoffes vorhanden, so wirkt der osmotische Druck dieser Ionen der Lösungstension entgegen, und zwar um so stärker, je größer die Ionenkonzentration ist.

In der Kette:



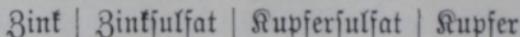
ist die Energie, mit der Kupferionen in die verdünnte Lösung übergehen, größer als gegenüber der konzentrierteren Kupferlösung; infolgedessen verläuft der Strom in dem Sinne, daß sich Kupfer in der verdünnten Lösung löst und aus der konzentrierten Lösung abscheidet. Die elektromotorische Kraft der Kette ist um so größer, je mehr die beiden Konzentrationen voneinander abweichen¹⁾.

Ketten mit zwei Metallen.

Während die Spannung solcher Konzentrationsketten meist sehr klein ist, erhalten wir bedeutende Spannungen, wenn wir

1) Auch in der Berührungsfläche der beiden Lösungen bildet sich eine kleine elektrische Spannung aus, deren Größe und Richtung von dem Unterschiede in der Beweglichkeit beider Ionen beeinflusst wird.

zwei Metalle von sehr verschiedener Lösungstension gegeneinander schalten, z. B. Kupfer und Zink. In dem altbekannten Daniel-Element¹⁾



ist die Energie, mit der sich Zinkionen bilden, bedeutend größer als die, mit der sich Kupferionen bilden würden. Während der Stromentnahme geht deshalb Zink in Lösung, und Kupfer scheidet sich ab. Die Spannung des Daniel-Elements beträgt etwa 1 Volt; sie ist um so größer, je verdünnter die Zinksulfatlösung und je konzentrierter die Kupfersulfatlösung ist.

Gasketten.

Auch zwei Gase kann man zu einer galvanischen Kette vereinigen, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, indem man zwei Platinbleche in verdünnte Schwefelsäure tauchen, das eine Blech von Wasserstoff und das andere von Sauerstoff umspülen läßt. Bei der Entladung dieser sogenannten Knallgaskette²⁾ bildet sich Wasser; ihre Spannung beträgt etwa 1,1 Volt, wenn die beiden Gase unter Atmosphärendruck stehen.

Normalwasserstoffelektrode.

In zweifach normaler Schwefelsäure haben die Wasserstoffionen sehr nahe die Konzentration 1. Ein von Wasserstoff unter normalem Druck umgebenes Platinblech bildet in Berührung mit dieser Schwefelsäure die „Normalwasserstoffelektrode“. Durch Gegenschaltung gegen die Normalelektrode und Messung der erhaltenen Spannung erhält man für alle möglichen Elektrodenwerte, die untereinander vergleichbar sind. Vereinigt man z. B. Zink, das in normale Zinksulfatlösung taucht, mit dieser Wasserstoffelektrode zu einer Kette, so zeigt sich die Spannung 0,8 Volt. Man bezeichnet diesen Wert mit ϵ_A und nennt ihn das Potential des Zinks.³⁾

1) Siehe auch Bd. 168, S. 18.

2) Das Gemisch von 2 Raumteilen Wasserstoff mit 1 Teil Sauerstoff nennt man Knallgas, weil es beim Anzünden mit heftigem Knall explodiert.

3) In der Laboratoriumspraxis mißt man meist die Potentiale gegen die handlichere „Kalomelnormalelektrode“, die aus Quecksilber besteht, das mit Kalomel (Quecksilberchlorür HgCl_2) und $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumchloridlösung überschichtet ist. Das Potential ϵ_A der Kalomel-elektrode ist — 0,283 Volt.

Tabelle der Potentiale ϵ_h .

Die folgende Tafel gibt einige der wichtigsten Potentiale in Volt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode:

Tabelle 6.

Zusammenstellung	ϵ_h
Magnesium in 1,0-normal $MgSO_4$	+ 1,508
Zink " 1,0= " $ZnSO_4$	+ 0,801
Kadmium " 1,0= " $CdSO_4$	+ 0,439
Eisen " 1,0= " $FeSO_4$	+ 0,66
Nickel " 1,0= " $NiSO_4$	+ 0,60
Wasserstoff " 2,0= " H_2SO_4	0,000
Kupfer " 1,0= " $CuSO_4$	- 0,308
Silber " 1,0= " $AgNO_3$	- 0,771

Weitere Bedeutung der Tabelle 6.

Diese Tabelle ist auch für chemische Reaktionen von Bedeutung: Das Metall mit dem höheren Potential verdrängt ein schwächeres Metall aus seinen Salzen, z. B. wird Kupfer aus Kupfersulfatlösung durch Eisen ausgehoben. Es ist ja bekannt, daß z. B. ein eiserner Nagel sich, in Kupfervitriollösung getaucht, mit Kupfer überzieht; dabei geht Eisen in Lösung. Man kann diesen Vorgang auch so ausdrücken: das Metall mit der größeren Lösungstension fällt das andere Metall aus. In ϵ_h haben wir ein relatives Maß der Lösungstension.

Die in Tabelle 6 zuletzt aufgeführten beiden Metalle zeigen ein negatives „Potential“, d. h. sie bilden, gegen die Normalwasserstoffelektrode geschaltet, den negativen Pol der Kette.

Aus der Tabelle 6 lassen sich auch die Spannungen einer Reihe von Ketten ableiten, z. B. können wir aus den Werten von ϵ_h für Zink und für Kupfer die Spannung der Daniellschen Kette berechnen; sie ist nämlich gleich der Differenz dieser beiden Einzelpotentiale:

$$+ 0,801 - (- 0,308) = 0,801 + 0,308 = 1,109 \text{ Volt.}$$

Oxydations- und Reduktionsketten.

Als Wasserstoff-, bzw. Sauerstoffelektroden lassen sich Platinbleche ansehen, die in die Lösung eines Reduktionsmittels, bzw.

Oxydationemittels¹⁾ tauchen, indem man annimmt, daß das Platin durch das Reduktionsmittel mit Wasserstoff, durch das Oxydationsmittel mit Sauerstoff beladen wird. Die für das Elektrodenpotential in Frage kommenden Drucke des Wasserstoffs und des Sauerstoffs hängen von der Natur und der Konzentration des Reduktions- und des Oxydationsmittels ab. Stellen wir eine Kette aus einem Reduktionsmittel und einem Oxydationsmittel zusammen, so ist der positive Pol beim Oxydationsmittel; während der Stromentnahme wird das Oxydationsmittel reduziert, das Reduktionsmittel oxydiert. Die Spannung der Kette ist durch die Differenz der beiden Einzelpotentiale gegeben. Oxydationsmittel wie Reduktionsmittel können feste, flüssige oder gasförmige Körper sein. Ein festes Oxydationsmittel ist z. B. Bleisuperoxyd PbO_2 .

Ein Reduktionsmittel von sehr hohem Reduktionspotential ist metallisches Zink, ein Oxydationsmittel von hohem Oxydationspotential konzentrierte Salpetersäure; beide sind in dem Bunsenelement kombiniert, dessen Spannung etwa 1,8 Volt beträgt. Im Chromsäureelement ist an Stelle der bei ihrer Reduktion unangenehme Dämpfe entwickelnden Salpetersäure Chromsäure getreten; hier beträgt die Spannung sogar 2 Volt.

Die Stromstärke, die man einem galvanischen Element zumuten darf, ist durch die Geschwindigkeit bedingt, mit der sich die den Strom liefernden elektrochemischen Umsetzungen vollziehen; ein Element wird ferner um so stärkere Ströme dauernd liefern, je rascher die an den Elektroden verbrauchten Stoffe aus dem Vorrat ersetzt und die entstandenen Stoffe von den Elektroden entfernt werden. In dieser Beziehung ist das Bunsenelement dem Chromsäureelement überlegen.

1) Reduktionsmittel sind solche Stoffe, die Sauerstoffverbindungen Sauerstoff entziehen, z. B. reduziert Wasserstoff Bleioxyd zu metallischem Blei nach der Gleichung:



Oxydationsmittel sind solche Stoffe, die an andere Substanzen Sauerstoff anlagern. z. B. ist die Vereinigung von Blei mit Sauerstoff zu Bleioxyd:



eine Oxydation. Auch der Übergang eines Ions von niederer zu höherer Wertigkeit, z. B. von Fe^{++} zu Fe^{+++} , wird als Oxydation und der umgekehrte Übergang, z. B. Fe^{+++} zu Fe^{++} , als Reduktion bezeichnet.

Bleiakkumulator.

Die technisch wichtigste galvanische Kette ist der Bleiakku-
mulator. Die negative Elektrode eines geladenen Akkumulators
besteht aus fein verteiltem metallischem Blei, die positive Platte
aus braunem Bleisuperoxyd PbO_2 ; der Elektrolyt ist 20 prozentige
Schwefelsäure. Bei der Entladung entsendet die Bleielektrode
zweiwertige Bleiionen Pb^{++} in den Elektrolyten; da die Pb^{++} -Ionen
neben SO_4^{--} -Ionen nur in geringer Konzentration bestehen können¹⁾,
so scheidet sich festes Bleisulfat $PbSO_4$ auf der negativen Platte aus.

Die positive mit PbO_2 bekleidete Platte entsendet vierwertige
 Pb^{++++} -Ionen in den Elektrolyten, die zu Pb^{++} reduziert werden
und mit SO_4^{--} -Ionen Bleisulfat bilden. Beide Platten werden
also bei der Entladung mit Bleisulfat bedeckt.

Bei der Ladung des Sammlers werden an der negativen
Platte Pb^{++} -Ionen entladen und in metallisches Blei übergeführt;
an der positiven Platte werden Pb^{++} -Ionen zu Pb^{++++} aufgeladen, die
sich ihrerseits mit dem Elektrolyten zu festem Bleisuperoxyd um-
setzen. Die verschwundenen Pb^{++} -Ionen werden von dem aus den
Platten sich auflösenden $PbSO_4$ nachgeliefert. Ist alles $PbSO_4$
verbraucht, so entwickelt sich an der negativen Platte Wasserstoff,
an der positiven Platte Sauerstoff: der Sammler „kocht“, ein
Zeichen, daß die Ladung beendet ist.

Bei der Entladung wird durch das entstehende Bleisulfat dem
Elektrolyten Schwefelsäure entzogen; es sinkt also die Konzen-
tration der Akkumulatorsäure andauernd, wie mit dem Aräometer
leicht aus der abnehmenden Dichte der Flüssigkeit erkannt werden
kann. Bei der Ladung wird umgekehrt durch die Zersetzung des
Bleisulfats die Säuredichte erhöht.

Je konzentrierter die Schwefelsäure, um so größer ist die
Spannung des Akkumulators. Während der Entladung wird
also die Spannung sinken, während der Ladung steigen. Da sich
die Konzentrationsänderungen des Elektrolyten vornehmlich in
den Poren der Platten vollziehen und der Ausgleich durch Dif-
fusion eine gewisse Zeit beansprucht, so wird die mit dem Aräo-
meter gemessene Säuredichte der für die Spannung maßgebenden
Dichte in den Platten immer nachhinken, und zwar um so mehr,
je stärker der Akkumulator mit Strom belastet ist.

Bei rascher Entladung werden namentlich die tiefer liegenden

1) Weil Bleisulfat $PbSO_4$ schwer löslich ist.

Teile „der aktiven Masse“ an Schwefelsäure so stark verarmen, daß die Umsetzung unvollständig bleibt. Überläßt man den Sammler nun einige Zeit der Ruhe, so diffundiert Schwefelsäure nach, der Sammler erholt sich und kann von neuem Strom liefern.

Es ist unzweckmäßig, die Entladung so weit zu treiben, daß alles Bleisuperoxyd reduziert wird; vielmehr soll das in der positiven Platte abgelagerte, nicht leitende Bleisulfat noch mit dem gut leitenden Superoxyd durchsetzt bleiben. Man muß deshalb die Entladung unterbrechen, wenn die Spannung unter 1,8 Volt sinkt.

Nickel-Eisen-Akkumulator.

Bei dem Jungner-Edison-Akkumulator besteht die positive Platte aus Nickelhydroxyd, die negative aus fein verteiltem Eisen; diese wirksamen Massen sind unter hohem Drucke in flache, vielfach durchlochte Taschen aus vernickeltem Stahlblech eingepreßt; der Elektrolyt ist Kalilauge; bei der Entladung wird Nickelhydroxyd und Eisenhydroxyd gebildet. Die Spannung beträgt im Mittel 1,26 Volt. Das Gewicht dieses Akkumulators ist bei gleicher Leistung etwas kleiner als das des Bleisammlers, aber sein Nuh-effekt, d. h. das Verhältnis von hineingeladener zu herauszunehmender Arbeit, viel ungünstiger. Die großen Erwartungen, die man auf den Nickel-Eisen-Sammler setzte, sind bis jetzt nicht erfüllt worden.

Vierter Abschnitt.

Elektrolyse.

Zersetzungsspannung.

Wie wir schon auf Seite 4 sahen, wird durch die Elektrolyse in der Zersetzungszelle eine elektromotorische Gegenkraft hervorgerufen, die z. B. bei der Zersetzung des Bleichlorids durch das an der Kathode abgeschiedene Blei und das an der Anode entwickelte Chlor erzeugt wird. Die geringste Spannung, mit der die Elektrolyse durchgeführt werden kann, bezeichnet man als die Zersetzungsspannung des betreffenden Elektrolyten.

Diese Zersetzungsspannung kann man messen, indem man den elektrolysierenden Strom unterbricht und sofort die Spannung der Zersetzungszelle an einem Voltmeter abliest. Am besten benutzt man zu dieser Umschaltung einen schnellschwingenden Stimmgabelunterbrecher.