

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 Nickelsuperoxyd, 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.

Ebenso wie bei den galvanischen Ketten kann man auch bei der Elektrolyse die an den Polen auftretenden Potentiale einzeln bestimmen. Aus der Messung solcher Einzelpotentiale stellte Le Blanc fest, daß das Potential, das zur Abscheidung eines Stoffes, z. B. eines Metalls, aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, dem Potential gleichkommt, welches dieses Metall dieser Lösung gegenüber von selbst annimmt. Z. B. beträgt an einer Kathode aus Platin bei eben beginnendem Stromdurchgang in normaler Cadmiumsulfatlösung das Potential $+ 0,439$ Volt; dieselbe Zahl war schon in Tabelle 6 auf Seite 25 als Potential des Cadmiums gegen die gleiche Lösung aufgeführt.

Am einfachsten bestimmt man die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten, indem man als Elektroden zwei kurze Platindrähte benutzt und an sie eine allmählich zu steigende Spannung anlegt. Solange die angelegte Spannung noch nicht zur Leistung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an.¹⁾ Sobald aber die Zersetzungsspannung nur wenig überschritten ist, geht dauernd Strom durch das Bad, dessen Stärke mit der weiter gesteigerten Spannung rasch wächst. Auf diese Weise wurden folgende Zersetzungsspannungen bei normalen Lösungen gefunden:

Tabelle 7.

Zinksulfat	$ZnSO_4$	2,35 Volt
Schwefelsäure	H_2SO_4	1,67 "
Salzsäure	HCl	1,31 "
Silbernitrat	$AgNO_3$	0,70 "

Badspannung.

Schickt man einen stärkeren Strom durch eine Lösung, so steigt ihre Gegenspannung gewöhnlich nicht unbedeutend an. Diese Zunahme hängt damit zusammen, daß der Elektrolyt in der Nähe der Elektrode an den Zonen, die entladen werden, verarmt, zumal dann, wenn die betreffenden Zonen nur langsam wandern. Dadurch steigt das Potential der Elektrode entsprechend der vergrößerten Lösungstension des an ihr abgeschiedenen Stoffes.

1) Häufig wird infolge von Nebenvorgängen schon unterhalb der Zersetzungsspannung etwas Strom durchgelassen; manchmal ist diese Störung so erheblich, daß der Zersetzungspunkt nicht mehr genau bestimmt werden kann.

Durch kräftiges Rühren der Badflüssigkeit kann dieser schädliche Einfluß, der auch einen Energieverlust bedeutet, vermindert werden.

Zu dieser wirklichen Gegenspannung kommt, wie schon auf S. 7 erwähnt, noch die Spannung, die aufgewandt werden muß, um den Widerstand im Bade zu überwinden, die Summe dieser Spannungen ist die an den Klemmen der Elektrolysezelle abgelesene Badspannung.

Gemische verschiedener Elektrolyte.

Sind mehrere Arten von Kationen, bzw. Anionen im Bade vorhanden, so werden die mit dem geringsten Potential abcheid-

baren Ionen zunächst entladen. So kann man auf Grund ihres verschiedenen Potentials z. B. Silber von Kupfer trennen, indem man das Gemisch ihrer Sulfate mit einer Spannung elektrolysiert, die unter der Zersetzungsspannung des Kupfersulfats liegt. In den meisten Fällen gelingt aber die Trennung nur dann leicht, wenn die beiden Potentiale weit auseinander liegen.

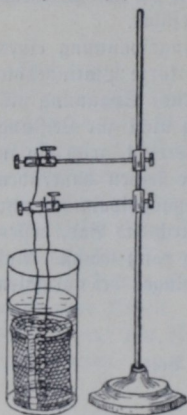


Fig. 7.

Elektroanalyse.

In der analytischen Chemie wird die Elektrolyse angewandt, um Kupfer, Nickel, Blei und andere Metalle ihrer Gewichtsmenge nach zu bestimmen. Um z. B. die Zusammensetzung einer Nickelmünze (25% Ni; 75% Cu) zu finden, löst man einen gewogenen Bruchteil der Münze in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, taucht in die Lösung als Kathode einen gewogenen Zylinder aus Platindrahtnetz und inmitten dieses Zylinders eine Platindrahtspirale als Anode (Fig. 7). Nachdem ein Strom von 0,3 — 1 Amp. genügend lange hindurchgegangen ist und sich alles Kupfer abgeschieden hat, hebt man den Zylinder heraus, spült ihn ab, trocknet und wägt ihn; seine Gewichtszunahme ergibt das in der Münze enthaltene Kupfer. Das Nickel, das aus einer stark sauren Lösung nicht ausfällt, wird aus ammoniakalischer Lösung in gleicher Weise abgeschieden und gewogen. Zuvor muß man aber durch Abdampfen mit Schwefelsäure die Salpetersäure aus der Flüssigkeit gänzlich verjagen, da ihre Gegenwart der Abscheidung des Nickels hinderlich ist.

Um einen gut wägbaren Metallniederschlag zu erhalten, darf

man die Stromstärke nicht zu hoch wählen, da sonst die entladenen Metallionen durch die Diffusion nicht rasch genug nachgeliefert werden, die Lösung an der Kathode verarmt, Wasserstoff sich entwickelt und das Metall schwammig ausfällt. Indem man die Flüssigkeit durch einen rasch rotierenden Rührer ständig durchmischt, kann man dieser Verarmung entgegenarbeiten, auch mit starkem Strom gut wägbare Niederschläge erhalten, das zu bestimmende Metall in einer Viertelstunde schon vollständig ausfällen und so die Zeit der Analyse wesentlich verkürzen.

Während sich außer Kupfer und Nickel auch Zinn, Silber, Quecksilber, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch Eisen, Zink und Antimon, als Metalle an der Kathode quantitativ (d. h. vollständig) niederschlagen lassen, wird Blei und Mangan zur Gewichtsbestimmung an der Anode als Superoxyd (PbO_2 und MnO_2) abgeschieden. Da diese sammetartigen Überzüge nicht so gut auf der Unterlage haften wie die glatten Metallniederschläge, so pflegt man sie auf der Innenfläche einer mattierten Platinschale abzuscheiden. Weil außerdem Wasser an das ausgefallte Superoxyd chemisch gebunden ist, muß man schließlich noch stark (beim Mangansuperoxyd bis zum Glühen) erhitzen, um wirklich einen der Formel entsprechend zusammengesetzten Niederschlag zu erhalten.

Überspannung.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist sowohl bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wie bei Kalilauge das Endergebnis Wasserzersehung. Tatsächlich findet man auch in beiden Fällen die gleiche Zersehungsspannung, und zwar 1,68 Volt, wenn beide Lösungen normal sind und wenn außerdem als Elektroden Platindrähte dienen. Benutzt man aber als Kathode andere Metalle, so ist das Abscheidungs-potential des Wasserstoffs höher, und zwar an Blei um etwa 0,6 Volt und an Quecksilber sogar um 0,8 Volt. Die Ursache dieser merkwürdigen „Überspannung“ ist noch nicht ganz aufgeklärt. Auch der Sauerstoff zeigt oft eine erhebliche Überspannung, und zwar besonders an einer Platinanode mit glatter Oberfläche. Diese Überspannung des Sauerstoffs ist daran Schuld, daß die Zersehungsspannung des Wassers (1,68) höher ist als die elektromotorische Kraft der Knallgaskette (1,1).

Unterspannung.

Während die Abscheidung von Wasserstoff an einer Quecksilberkathode einen höheren Energieaufwand verlangt, als dem nor-

malen Entladungspotential entspricht, wird umgekehrt die Abscheidung von Metallen durch eine Quecksilberkathode erleichtert. Natrium, dessen Potential so bedeutend über dem des Wasserstoffs liegt, daß für gewöhnlich an seiner Stelle Wasserstoff an der Kathode frei wird, kann sich an Quecksilber abscheiden, indem es sich in ihm zu einem Amalgam löst.

Anodisches Verhalten der Metalle.

Während an der Kathode Metalle abgeschieden werden, gehen sie an der Anode in Lösung. Indessen ist das Verhalten der verschiedenen Metalle an der Anode verschieden. Auch einund dasselbe Metall kann je nach den Umständen sich lösen oder „passiv“ sein, z. B. Eisen. Eine Eisenanode, die in Schwefelsäure taucht, nimmt mit steigender Stromstärke bald den „passiven“ Zustand an; es löst sich kein Eisen, sondern es entwickelt sich Sauerstoff an der Anode. Auch in Natronlauge werden Anoden aus Eisen und Nickel nicht gelöst.

Anoden aus Gold und Platin werden in den meisten Elektrolyten nicht angegriffen; sogar bei der Elektrolyse von Chloridlösungen wird das mit 10% Iridium legierte Platin kaum merklich abgenutzt.

Statt des kostspieligen Platins kann man vielfach Anoden aus Kohle oder noch besser aus künstlichem Graphit anwenden; sie sind gegen Chlor recht widerstandsfähig, werden aber von Sauerstoff bald zerstört.

Mittelleiter.

Bringt man zwischen die Elektroden eine isolierte Metallplatte, so verhält sich deren eine Seite, die der Kathode zugekehrt ist, wie eine Anode und deren andere, der Anode zugewandte Seite wie eine Kathode; man bezeichnet eine so angeordnete Platte als „Mittelleiter“. An einer Kupferplatte z. B., die in eine Kupfersulfatlösung als Mittelleiter taucht, wird auf der Seite, die der Anode zugekehrt ist, Kupfer niedergeschlagen, während auf der anderen Seite Kupfer in Lösung geht. Das Gewicht der Platte bleibt in diesem Falle ungeändert.

Füllt der Mittelleiter den Querschnitt des Bades nicht aus, so gehen an ihm Stromlinien vorbei, die direkt von der Kathode zur Anode ihren Weg nehmen. Dann steht natürlich der Vorgang am Mittelleiter in keiner einfachen quantitativen Beziehung zu der das Bad durchfließenden Strommenge.