

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.<sup>1)</sup> 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 abscheidbaren 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.

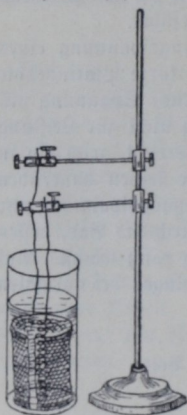


Fig. 7.

#### 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