

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 abscheid-

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.

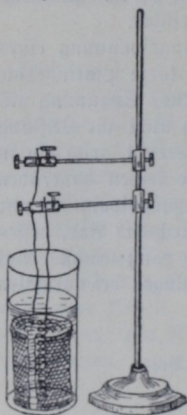


Fig. 7.

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 matten Platin- oder 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-