

Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie. Abteilung Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung

von

Dr. Wilhelm Ostwald,

Professor an der Universität
in Leipzig.

Herausgegeben

von

Dr. Wilhelm Borchers,

Lehrer an der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule
in Duisburg.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 15.

1. Februar.

1895.

Die „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 7681), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S. entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Beiträge elektrochemischen Inhalts werden unter der Adresse: Dr. W. Borchers, Duisburg, Karlstrasse 55 erbeten. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Den Herren Mitarbeitern gewähren wir bis zu 50 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringen, wenn bei Einsendung der Manuskripte diesbezügl. Wünsche geäußert werden.

FORTSCHRITTE DER WISSENSCHAFTLICHEN ELEKTROCHEMIE. II.



Nachdem durch die Theorie der freien Ionen ein anschauliches Bild von der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten gewonnen war, drängte sich notwendigerweise die Frage nach den Vorgängen an der Grenzfläche von Elektrolyt und Elektrode in den Vordergrund. Innerhalb des Elektrolyten wird ja die Elektrizität nur von den wandernden Ionen von einer Elektrode nach der anderen transportiert, in den Elektroden und Leitungsdrähten dagegen findet die Elektrizitätsleitung „metallisch“, ohne Stofftransport statt. Es müssen daher, wenn ein dauernder Strom zustandekommen soll, notwendigerweise an der Grenze von Elektrolyt und Elektrode die herantretenden Ionen ihre Ladungen abgeben und in einen neuen, unelektrischen Zustand übergehen. Das Studium dieser Vorgänge, das Aufsuchen eventueller Gesetzmässigkeiten bot nicht nur vom wissenschaftlichen, sondern auch vom rein praktischen Standpunkt aus hohes Interesse: sind doch die Methoden der angewandten Elektrochemie — der Galvanoplastik, Elektrometallurgie u. s. f. — fast ausschliesslich gerade auf diesen Entladungsvorgängen, dem Übergange der Kationen in den Metallzustand begründet.

Das Verdienst, den letzten Schritt in der Erforschung der Gesetze der Elektrolyse gethan zu haben, gebührt Dr. Le Blanc. Durch eine Reihe von Abhandlungen (Ztschrft. physik. Chemie VIII. p. 299,

1891; XII. p. 333, 1893; XIII. p. 162, 1894), speziell durch die beiden letzten, in denen er, veranlasst durch gegenteilige Äusserungen von Arrhenius (ibid. Bd. XI. p. 705, 1893), seine Sätze in voller Klarheit und Schärfe ausspricht, ist dieses Gebiet soweit geklärt, dass es sich ebenbürtig in das übrige Gefüge der jetzigen elektrochemischen Theorie einreihet.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Elektrolyse an den Elektroden der Zersetzungszone elektromotorische Gegenkräfte auftreten, dass die Elektroden sich „polarisieren“. So lange man nach dem Maximum der Polarisation suchte, ergaben sich keine konstanten Resultate, erst als man viel richtiger nach dem Minimum, bei dem gerade sichtbare Zersetzung eintritt, forschte, traten regelmässige Beziehungen ein.

Es ist ein wesentliches Verdienst Le Blancs, dass er der erste war, der systematisch die Polarisationen an der Kathode und Anode einzeln mass und nicht, wie bisher meistens die Summe beider, die Gesamtpolarisation. Le Blanc fand bei der Elektrolyse von Schwermetallsalzen, dass eine ganz bestimmte Potentialdifferenz zwischen der Elektrode*)

*) Le Blancs Beobachtungen beziehen sich fast ausschliesslich auf die Kationen, also Metalle und Wasserstoff und deren Ausscheidung an der Kathode.

und der Flüssigkeit in der Zersetzungszone herrschen musste, um sichtbare Metallausscheidung zu bewirken. Blieb die Potentialdifferenz unterhalb dieses bestimmten Wertes, so schied sich kein Metall aus, war dagegen dieser Punkt erreicht, so konnte der Potentialsprung nicht mehr wesentlich vergrößert werden und durch Erhöhung der elektromotorischen Kraft der Primärbatterie wurde bloss eine vermehrte Ausscheidung des Metalls bewirkt, ohne dass der Potentialsprung sich wesentlich änderte.

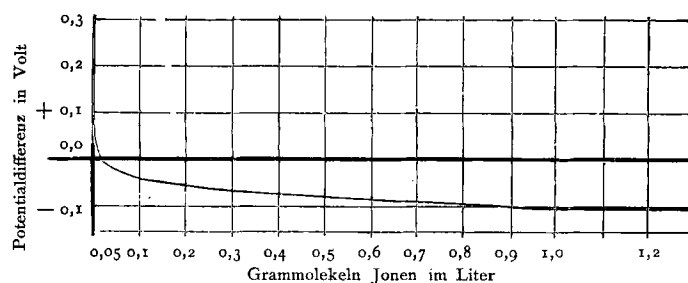
Le Blanc nannte diese für jedes Jon charakteristische Konstante das Entladungs- oder Ausscheidungspotential, oder auch — indem er jedem Jon eine spezifische Intensität, die Elektrizität festzuhalten, zuschrieb — Haftintensität. — Später fand er, dass diese Entladungspotentiale gleich sind den Potentialdifferenzen, welche von selbst an der Berührungsfläche eines Metalls mit seiner Salzlösung entstehen. Letztere enthalten das Metall in Form freier Ionen und man kann daher die obigen Gesetz-

nach den Versuchen von B. Neumann (Ztschrft. für physik. Chem. XIV, 193, 1894), und zum Vergleich die von Le Blanc gefundenen Entladungspotentiale angeführt.

Magnesium	+ 1,23 Volt	
Aluminium	+ 1,03 „	
Mangan	+ 0,82 „	
Zink	+ 0,51 „	+ 0,515
Kadmium	+ 0,17 „	+ 0,17
Thallium	+ 0,13 „	
Eisen	+ 0,09 „	
Kobalt	— 0,02 „	+ 0,17 (?)
Nickel	— 0,02 „	
Blei	— 0,10 „	
Wasserstoff unt. Atmosphärendruck	— 0,24 „	— 0,24
Kupfer	— 0,55 „	— 0,56
Quecksilber	— 1,00 „	
Silber	— 1,05 „	— 1,055
Palladium	— 1,06 „	

Unsicher sind Wismut — 0,4, Arsen — 0,55, Antimon — 0,38, Zinn — 0,09, Platin — 1,14, Gold — 1,36.

Das + Zeichen bedeutet, dass bei der Berührung die Flüssigkeit sich positiv, das Metall negativ ladet.



mässigkeiten auch dahin zusammenfassen, dass ein dauerndes Gleichgewicht von Metall und seinen Ionen an das Vorhandensein einer ganz bestimmten Potentialdifferenz an der Berührungsstelle gebunden ist. Versucht man diese Potentialdifferenz von auswärts zu ändern, so muss unbedingt, je nach dem Zeichen der Änderung, eine Ausscheidung d. h. ein Übergang aus dem Ionen- in den Metallzustand, oder der entgegengesetzte Übergang d. h. eine Auflösung, stattfinden. Die nähere Erörterung dieser Verhältnisse, die mit der wichtigsten Frage in der ganzen Elektrochemie, mit der Frage nach dem Entstehen der elektromotorischen Kräfte zusammenhängen, wird in einem der nächsten Referate gegeben werden.

Zur Orientierung seien die bisher beobachteten Zahlenwerte für diese Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren normalen*) Salzlösungen,

*) Die Potentialdifferenzen sind keine absoluten Konstanten, sondern von der Konzentration der Ionen in der Salzlösung abhängig. Für eine jedesmalige Verdünnung der

Je höher ein Metall in der Reihe steht, um so grösser ist seine Haftintensität, um so schwerer geht es aus dem Ionen- in den Metall-, um so leichter aus dem Metall- in den Ionenzustand über.

Elektrolysierte Le Blanc Lösungen, die Salze verschiedener Metalle enthielten, so schied sich zuerst das mit der kleinsten Haftintensität versehene Metall aus und der Polarisationswert der Kathode blieb konstant gleich dem Entladungspotential dieses Metalls. Erst wenn das Metall ganz ausgeschieden war, stieg der Polarisationswert bis zu dem nächst-

Lösung auf das doppelte Volum steigt die Potentialdifferenz nach der positiven Seite um den gleichen Wert von rund 0,018 V. Obenstehende Figur giebt ein Bild von dieser Abhängigkeit beim Blei.

Wie ersichtlich, besteht die Kurve aus zwei fast geradlinigen Ästen, die durch eine stark gekrümmte Kurve vereinigt werden. Für gewöhnlich beobachtet man nur Werte, die auf dem fast horizontalen Aste liegen, die also von der Konzentration praktisch unabhängig sind, und nur unter ganz bestimmten Umständen gelingt es, die übrigen Teile der Kurve experimentell zu verwirklichen.

kleinsten Entladungspotential und die Ausscheidung des betreffenden Metalls begann. *)

Eine gute Analogie mit den obigen Verhältnissen giebt ein Wasserreservoir, in dessen Wand in verschiedener Höhe weite, lange Rohre, die horizontal verlaufen, angebracht sind.

Vorläufig sei nur ein Rohr geöffnet. Wir giessen ununterbrochen Wasser in das Reservoir, das Niveau kann aber nie über das geöffnete Rohr hinweg steigen, denn in dem Masse, als wir Wasser zugiessen, wird es in das Rohr abfliessen. Erst wenn es vollgelaufen ist, steigt das Niveau. (Elektrolytische Ausscheidung.) Versuchen wir jetzt das Niveau durch Auspumpen zu senken, so wird uns das ebensowenig gelingen, denn in dem Masse, wie wir auspumpen, wird das Wasser aus dem Rohre nachfliessen. Erst wenn das Rohr sich vollständig entleert hat, wird das Niveau sinken. (Anodische Auflösung.) Öffnen wir gleichzeitig zwei halbgefüllte Rohre und lassen im übrigen das Reservoir in Ruhe, so wird das Wasser aus dem höheren Rohr in das Reservoir und von hier in das untere Rohr strömen. (Verdrängung eines Metalles aus seiner Lösung durch ein positiveres.) Öffnen wir zwei Rohre gleichzeitig und giessen ununterbrochen Wasser in das Reservoir, so wird der Abfluss nur in das untere Rohr stattfinden und das Niveau wird so lange konstant bleiben. Erst wenn dieses Rohr vollgelaufen ist, steigt das Niveau bis zum nächsten Rohre und dieses beginnt sich zu füllen. (Elektrolyse gemischter Elektrolyte, Elektrolytische Trennung durch bemessene elektromotorische Kräfte.) Unter besonderen Umständen, wenn wir das Wasser in solchen Mengen zufließen lassen, dass die Öffnung des unteren Rohres allein den Zufluss nicht bewältigen kann, kann das Niveau bis zur nächstfolgenden Öffnung steigen, so dass auch dieses Rohr sich füllt. (Gleichzeitige elektrolytische Ausfällung mehrerer Metalle durch grosse Stromdichte, z. B. Darstellung von Messing auf elektrolytischem Wege.)

Eine eigentümliche Ausnahme von diesen Gesetzmässigkeiten bilden gasförmige Ausscheidungsprodukte. Wasserstoff z. B. steht in der elektromotorischen Reihe zwischen Blei und Kupfer. Seine Haftintensität ist weit geringer als etwa die des Zinks. Trotzdem scheidet sich bei der Elektrolyse eines Gemenges von Zinksulfat- und Schwefelsäure-

lösung, die also sowohl Zink, wie Wasserstoffjonen enthält, an einer glatten Platinkathode nicht, wie zu erwarten ist, ausschliesslich Wasserstoff, sondern auch Zink aus. Der Polarisationswert der Kathode ist dabei gleich dem Entladungspotential des Zinks. Wendet man dagegen mit Platinmohr bedeckte Kathoden an, so steigt der Potentialsprung nicht über das Entladungspotential des Wasserstoffs hinaus und es entwickelt sich ausschliesslich Wasserstoff.

Eine ganz ähnliche Erscheinung finden wir bei der Bildung der ersten Dampfblasen in einer erhitzten Flüssigkeit vor. Es entstehen unter Umständen sogen. Siedeverzüge, welche die Siedetemperatur weit höher, den Dampfdruck weit geringer erscheinen lassen, als sie de facto sind. Hier, wie oben, spielt die Natur der Oberfläche eine wesentliche Rolle, und zwar erleichtern hier wie dort raue Oberflächen die Gasbildung, während glatte sie erschweren. Wenn wir z. B. in einem Gefäss, das Quecksilber und Wasser enthält, den Druck allmählich verringern, so wird, sobald der Dampfdruck des Wassers erreicht ist, dieses zu kochen anfangen. Es ist aber wohl denkbar, dass wir durch geeignete Wahl der Versuchsumstände so grosse Siedeverzüge bei dem Wasser zu Stande bringen, dass bei sehr starkem Auspumpen das Quecksilber früher als das Wasser siedet. Ganz analog können wir durch Änderung der Kathodenoberfläche den normalen Polarisationswert des Wasserstoffs fast beliebig weit nach der Zinkseite hinaus verschieben. Dass der an platinirten Platinelektroden bei nicht zu grossen Stromdichten — denn sonst treten auch hier Ausscheidungsverzüge ein — gemessene Wert für das Entladungspotential des Wasserstoffs der normale ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung mit dem Neumannschen Werte für die Potentialdifferenz zwischen Wasserstoff und Schwefelsäure.

Auch in einer anderen Hinsicht ist die elektrolytische Wasserstoffentwicklung interessant. Wasser — und fast alle bisherigen Versuche beziehen sich auf wässrige Lösungen — ist zu einem wenn auch sehr geringen Teil in seine Ionen $O\bar{H}$ und \bar{H}^+ gespalten. *) Diese stets vorhandenen \bar{H} Ionen werden

*) Von diesem Prinzip hat Freudenberg (Ztschrft. phys. Chem. XII, 97, 1893), auf Veranlassung von Dr. Le Blanc, zur quantitativen Trennung von Metallen Gebrauch gemacht.

*) Von 100 Millionen Molekeln Wasser sind rund 2 in Ionen gespalten. 1 cbcm Wasser enthält ca. 10^{15} \bar{H}^+ und ebensoviel $O\bar{H}$ Ionen. Die Konzentration der \bar{H}^+ Ionen in Wasser ist rund 1 Million mal geringer als in normaler Salzsäure.

nach obigem verhindern, dass die Polarisierung der Kathode über das Entladungspotential des Wasserstoffs steigen kann, andererseits geht der Ersatz der entladenen Wasserstoffjonen durch Neuzerfall von H_2O Molekeln zu H^+ und OH^- Jonen so rasch vor sich, dass nur sehr schwer Mangel an ihnen eintreten kann. Unter normalen Umständen gelingt es daher nie, die Metalle, deren Haftintensität grösser als die des Wasserstoffs ist, aus ihren wässrigen Lösungen auszuscheiden und nur, wenn wir das Entladungspotential des Wasserstoffs durch sehr glatte Oberflächen (Quecksilberkathoden) stark in die Höhe drücken können, hilft die Anwendung sehr grosser Stromdichten und wir können die Ausscheidung von Erdalkali- und Alkalimetallen erzwingen.

An der Elektrizitätsleitung innerhalb der Lösung haben die aus dem Wasser stammenden H^+ und OH^- Jonen wegen ihrer geringen Anzahl nur einen verschwindend geringen Anteil; an der Elektrode dagegen verhindern sie durch ihre stetige Anwesenheit die Entladung anderer, mit grösserer

Haftintensität versehenen Jonen. Bei der Elektrolyse etwa einer wässrigen Salpeterlösung, wo sowohl das Entladungspotential des Ka^+ höher als das des H^+ , wie das des NO_3^- Jons höher als das des OH^- liegt, werden sich an den Elektroden nur die H^+ und OH^- Jonen entladen, während die Zuleitung der Elektrizität fast ausschliesslich von den K^+ und NO_3^- Jonen besorgt wird. Es ist also das Wasser, welches primär durch den Strom zerlegt wird und nicht das Kaliumnitrat, wie das wohl jetzt allgemein angenommen wird. Es ist eigentümlich, wie man von einem ganz neuen Ausgangspunkt wieder zur Annahme einer „Zersetzung von Wasser, welches durch Zusatz von Salz leitend gemacht ist“, gelangt ist. R. Luther.

*) OH^- geht bei der Entladung unter Abgabe zweier negativer Elektrizitätsmengen in entladene O und H^+ (Jon) über.



STUDIEN ÜBER DIE BILDUNG VON ÜBERSCHWEFELSÄURE.

Von K. Elbs und O. Schönherr.

(Schluss.)



ine interessante Erscheinung zeigte sich, als versucht wurde, die Säure vom spez. Gew. 1,65 mit einer Stromdichte von 100 A. zu elektrolysieren. Während bei einer Stromdichte von 50 A. die Badspannung 4,5 Volt betrug, ging bei einer Steigerung der Spannung überhaupt kein Strom mehr durch die Zelle, selbst dann nicht, als die Badspannung auf 12 Volt gesteigert wurde. Die gleiche Erscheinung trat bei einer Säure von 1,7 spez. Gew. ein, hier konnte jedoch schon die Stromdichte von 50 A. mit 12 Volt Spannung nicht mehr erreicht werden.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass in einem durch Eis gekühlten Glasschälchen Schwefelsäure verschiedener Konzentration unter Anwendung eines Platinbleches von 7 qcm Oberfläche als Kathode und eines Platindrahtes von 0,4 qcm Oberfläche als Anode elektrolysiert wurde. Bei gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure von 1,83 spez. Gew. war bei 28 Volt Spannung an den

Elektroden nur ganz schwache Gasentwicklung zu sehen, das Ampèremeter zeigte auf Null. Bei Steigerung der Spannung auf 30 Volt begann fast momentan eine äusserst lebhafteste Zersetzung und die Stromstärke überschritt sofort 3 A. Dieser Elektrolyse-Verzug — wenn wir den Vorgang so nennen dürfen — trat aber nur ein, wenn man mit geringer Spannung (z. B. 14 V.) anfang und dieselbe allmählich steigerte; er trat nicht ein, wenn man sofort die Spannung von 28 V. auf die gekühlte Säure wirken liess.

Durch Erwärmen der Säure wurde dieser Verzug aufgehoben. Hielt man aber während des Erwärmens den Stromkreis geschlossen, so trat jedesmal erst bei verhältnismässig hoher Temperatur plötzlich ein starker Strom auf. Säure von 1,55 spez. Gew., die bei einer Stromdichte von 100 A. nur 5,1 V. Badspannung erfordert hatte, konnte unter Anwendung der Anode von 0,4 qcm mit 14 V. noch nicht elektrolysiert werden. Erwärmte man