



Der Graetz für Alle

Graetz, Leo

Stuttgart, 1929

Achtes Kapitel. Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-83225](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-83225)

ACHTES KAPITEL

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

Vielseitiger als alle anderen Naturkräfte steht die Elektrizität mit allen in Verbindung. Ebenso leicht wie der elektrische Strom Licht und Wärme, magnetische und mechanische Wirkungen erzeugt, ebenso leicht bringt er auch chemische Wirkungen hervor, Wirkungen, die sowohl für die wissenschaftliche Erforschung der Elektrizität als für die praktische Benutzung derselben von der größten Wichtigkeit geworden sind.

Die Leiter des elektrischen Stromes sind von zweierlei Art, Leiter erster und zweiter Klasse. Zu der ersten Klasse gehören alle Metalle, ferner Kohle und Selen. Zu den Leitern zweiter Klasse gehören alle zusammengesetzten Flüssigkeiten, die den Strom überhaupt leiten. Diese beiden Klassen von Leitern unterscheiden sich wesentlich voneinander. In den Metallen, den Leitern erster Klasse, erzeugt der Strom nur Wärme; wenn er dagegen durch einen Leiter zweiter Klasse, durch eine leitende zusammengesetzte Flüssigkeit hindurchgeht, so verursacht er *immer* eine chemische Zersetzung dieser Flüssigkeit, eine chemische Zersetzung, die nach ganz bestimmten Gesetzen vor sich geht. Man nennt die Leiter zweiter Klasse deshalb auch *Elektrolyte* (von dem griechischen λύειν, lyein, lösen, zersetzen), weil sie durch Elektrizität zersetzt werden. Den Vorgang der Zersetzung nennt man *Elektrolyse*. Will man den elektrischen Strom von einer Stromquelle (Batterie oder Dynamomaschine) durch eine Flüssigkeit gehen lassen, so muß man in diese Flüssigkeit zwei Platten oder Drähte aus Metall eintauchen, von denen die eine Platte mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung ist. Diese Platten oder Drähte nennt man die *Elektroden* (von ὁδός, hodos, Weg, Bahn). Zur Unterscheidung bezeichnet man die mit dem positiven Pol verbundene als *Anode*, die mit dem negativen Pol (Zinkpol der Batterie) verbundene Elektrode als *Kathode* (das eine von ἀν', an', hin, das andere von κατ', kat', weg, also „hinführende Bahn“ und „wegführende Bahn“).

Taucht man also zwei Elektroden von gleichem Metall, z. B. zwei Platinelektroden, in eine leitende Flüssigkeit, etwa verdünnte Schwefelsäure, und schickt man durch sie einen elektrischen Strom, so wird die Flüssigkeit stets in ihre Bestandteile zerlegt, es findet stets eine Zersetzung der Flüssigkeit statt. Aber diese Zersetzung geht scheinbar nicht überall in der ganzen Flüssigkeit vor sich, sondern *nur an den Elektroden selbst*. Man sieht in der Flüssigkeit (hier der verdünnten Schwefelsäure) zwischen den Elektroden gar nichts Besonderes, aber an den Elektroden selbst sieht man Gasblasen aufsteigen, und wenn man

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

diese Gase näher untersucht, so erkennt man, daß an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entsteht.

Leitende Flüssigkeiten sind im allgemeinen die *Lösungen* von Säuren oder Basen in Wasser, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Natronlauge, Kalilauge, und die *Lösungen* von Salzen in Wasser, wie Kochsalz, Kupfervitriol, Silbernitrat usw. Auch die *geschmolzenen Salze* sind leitende Flüssigkeiten. Ein jedes Salz, z. B. schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol), enthält als einen Bestandteil ein Metall, hier Kupfer, der andere Bestandteil ist eine Säure oder Sauerstoff oder Chlor, oder ein anderer nichtmetallischer Stoff, hier ist er Schwefelsäure. Läßt man nun eine Salzlösung elektrolysieren, so *scheidet sich immer das Metall an der negativen Elektrode ab*, der Rest des Salzes tritt an der positiven Elektrode auf. Also in unserem Beispiel, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol zersetzt, tritt das reine metallische Kupfer an der negativen Elektrode auf, bei Zinkvitriol scheidet sich das Zink, bei salpetersaurem Silber das Silber, bei Goldchlorid das Gold in reinem metallischem Zustand an der Kathode ab. Man erkennt schon daraus die Wichtigkeit dieser Wirkung des elektrischen Stromes; denn es ist ja dadurch möglich, Metalle aus den Lösungen ihrer Salze in reinem Zustande auszuscheiden. Der andere Bestandteil des Salzes scheidet sich also an der positiven Elektrode ab. Man nennt die beiden Bestandteile eines Elektrolyten, in welche er durch den Strom zerlegt wird, seine *Ionen* (von $\iota\acute{o}\nu$, i-on, das Wandernde) und bezeichnet auch nach Faradays Vorgang den an der positiven Elektrode (Anode) auftretenden Bestandteil als *Anion*, den an der negativen (Kathode) auftretenden als *Kation*. Wir haben daher den Satz:

Bei jeder elektrolytischen Zersetzung scheidet sich das Metall an der Kathode ab, das Metall ist immer Kation.

Zu den Metallen gehört in diesem Satze auch der *Wasserstoff*, z. B. in der Schwefelsäure (SO_4H_2) ist Wasserstoff (H_2) das Kation und der Rest (SO_4) das Anion.

Dieser allgemein gültige Satz, daß die beiden Bestandteile eines Elektrolyten frei, der eine an der Anode, der andere an der Kathode auftreten, wird jedoch häufig verdeckt, so daß er scheinbar nicht richtig ist.

Es ist nämlich von vornherein einzusehen, daß, wenn eine Flüssigkeit in ihre Bestandteile zerlegt wird, diese Bestandteile, falls sie überhaupt die Fähigkeit dazu haben, wieder chemisch auf die Flüssigkeit oder auf die Elektroden wirken können. Man erhält deshalb sehr häufig bei der Elektrolyse nicht die wirklichen Produkte der Zersetzung, nicht die beiden Bestandteile des Elektrolyten selbst, sondern diejenigen Produkte, die durch die rein chemische Einwirkung der Ionen auf die Flüssigkeit oder die Elektroden entstehen. Die elektrolytisch abgeschiedenen Bestandteile gehen, wie man sagt, *sekundäre Prozesse* ein. Schickt man z. B. den Strom zwischen Platinelektroden durch eine Lösung von Glaubersalz (Na_2SO_4) in Wasser, so sollte an der positiven Elektrode SO_4 , an der negativen Natrium entstehen. Das Natrium (Na_2) aber wirkt, im Moment seines

ACHTES KAPITEL

Entstehens, sofort auf das Wasser zersetzend und bildet Ätznatron (2NaOH) und Wasserstoff (H_2). Aber auch der Rest (SO_4) tritt nicht frei auf, sondern verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Schwefelsäure (SO_4H_2), während Sauerstoff (O) frei auftritt. Statt Na_2 und SO_4 sieht man also H_2 und O (Wasserstoff und Sauerstoff) durch sekundäre Prozesse auftreten. Namentlich das Anion, welches gewöhnlich eine Säure oder Chlor oder ein anderer sehr reaktionsfähiger Stoff ist, tritt fast immer in chemische Verbindung mit dem Elektrodenmetall oder mit der Flüssigkeit, und von den Kationen sind es namentlich die Alkalimetalle, Kalium und Natrium, welche stets auf das vorhandene Wasser der Lösung zersetzend einwirken, sich mit diesem zu Ätzkali resp. Ätznatron verbinden und Wasserstoff frei auftreten lassen.

Gewöhnliches Brunnenwasser, das den Strom einigermaßen gut leitet, enthält immer eine Reihe von Salzen in mehr oder minder großen Quantitäten aufgelöst, namentlich von Natron und Kalisalzen. Durch den Strom werden *nur* diese Salze zersetzt, und die auftretenden Metalle an der negativen Elektrode zersetzen das Wasser und lassen den Wasserstoff frei werden, während der Rest der Salze sich an der positiven Elektrode mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und Sauerstoff frei werden läßt. So treten bei dem Durchgang des Stromes durch (nicht reines) Wasser immer Wasserstoff und Sauerstoff, die Bestandteile des Wassers, auf, aber nicht durch direkte Elektrolyse, sondern durch sekundäre Prozesse. Man bezeichnet aber trotzdem kurz diesen Vorgang als *Wasserzersetzung*, obwohl man weiß, daß zunächst nicht das Wasser zersetzt wird.

Die genaue quantitative Untersuchung der elektrolytischen Erscheinungen und die Auffindung der Gesetze, nach denen sie vor sich gehen, verdankt die Wissenschaft hauptsächlich wiederum dem Genie *Faradays*. Man nennt daher auch die zu besprechenden Gesetze die *Faradayschen Gesetze der Elektrolyse*.

Die erste Frage ist offenbar folgende: *Wenn eine bestimmte Verbindung, z. B. Zinkchlorid (ZnCl_2), durch den Strom zersetzt wird, wieviel Chlor und wieviel Zink tritt dann gleichzeitig an den Elektroden auf?*

Diese Frage beantwortet sich folgendermaßen: Die relativen Gewichtsmengen der Bestandteile in einer Substanz nennt man die *Äquivalentgewichte*. Es sind dies die Atomgewichte dividiert durch die sogenannte *Wertigkeit* oder *Valenz*. Dem Wasserstoff schreibt man das Äquivalentgewicht 1 zu. Bei den einwertigen Stoffen, wie Chlor, Silber usw., ist also das Äquivalentgewicht gleich dem Atomgewicht. Bei den zweiwertigen Stoffen, wie Kupfer, Zink, Schwefel, Sauerstoff, ist das Äquivalentgewicht bloß die Hälfte, bei den drei- resp. vierwertigen bloß ein Drittel resp. ein Viertel des Atomgewichts.

Die obige Frage beantwortet sich nun folgendermaßen: *Bei jeder elektrolytischen Zersetzung einer Substanz treten an den Elektroden die Bestandteile gerade in dem Gewichtsverhältnis auf, in dem sie in der zersetzten Verbindung stehen, oder: die Mengen der abgeschiedenen Ionen stehen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte.*

Wenn also Zinkchlorid (bei welchem 71 Gewichtsteile Chlor und 65,4 Gewichts-

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

teile Zink verbunden sind) elektrolysiert wird, so treten immer 65,4 g Zink an der Kathode auf, sobald 71 g Chlor an der Anode auftreten, oder für je 1 g Chlor entstehen $\frac{65,4}{71}$ g Zink, oder für ein Äquivalent des einwertigen Chlors (35,5 g Chlor) entstehen $\frac{65,4}{71} \cdot 35,5 = \frac{65,4}{2} = 32,7$ g Zink, d. h. ein Äquivalent des zweiwertigen Zinks.

Dasselbe Gesetz gilt nun auch, wenn man zu gleicher Zeit durch einen und denselben Strom eine Reihe von verschiedenen Flüssigkeiten elektrolysieren läßt.

Durch denselben Strom werden in allen elektrolysierten Flüssigkeiten in derselben Zeit die Bestandteile in demjenigen Mengenverhältnis abgeschieden, welches gleich dem Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte ist.

Ein Beispiel wird dieses Gesetz klarmachen. Wenn man einen und denselben Strom der Reihe nach durch drei Gefäße mit Flüssigkeiten leitet, so daß er zu gleicher Zeit in den drei Gefäßen (die man *Zersetzungszellen* nennt) die Flüssigkeiten elektrolysiert, so müssen die abgeschiedenen Mengen der Ionen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen. Sind diese Flüssigkeiten z. B. im ersten Gefäß eine Lösung von Kochsalz (ClNa), im zweiten eine Lösung von Schwefelsäure (SO_4H_2), im dritten eine Lösung von Zinnchlorür (SnCl_2), so werden in der ersten Flüssigkeit in bestimmter Zeit etwa 23 g Na an der negativen und 35,5 g Cl an der positiven Elektrode abgeschieden. In derselben Zeit muß in der zweiten Flüssigkeit die dem Natrium äquivalente Menge Wasserstoff an der Kathode entwickelt werden, also 1 g, nicht etwa $\text{H}_2 = 2$ g, und an der Anode entsteht also die Menge $\frac{1}{2} \text{SO}_4$ (= 48 g), welche dem einen Gramm Wasserstoff äquivalent ist. In der dritten Flüssigkeit endlich entsteht an der positiven Elektrode 1 Äquivalent Cl (35,5 g, nicht etwa $\text{Cl}_2 = 71$ g) und die äquivalente Menge Zinn, also $\frac{1}{2} \text{Sn} = 59$ g.

Gehen nun die ausgeschiedenen Ionen sekundäre chemische Prozesse mit den Elektroden oder der Flüssigkeit ein, so verbindet sich nach den Gesetzen der Chemie auch wieder jedes von den Ionen immer mit so viel Gewichtsteilen der Elektrode oder der Flüssigkeit, als ihm chemisch äquivalent ist.

Mit anderen Worten heißt dies: *Wenn Elektrolyse stattfindet, so treten entweder die Bestandteile des Elektrolyten selbst oder die durch chemische Umsetzung erzeugten sekundären Produkte immer in chemisch äquivalenten Mengen auf.*

Die dritte wichtige Frage ist nun die: *Von welchen Verhältnissen des elektrischen Stromes hängt die Menge der abgeschiedenen Substanzen ab?* Die Versuche von Faraday haben nun gezeigt, daß das Gewicht (die Masse) der ausgeschiedenen Ionen erstens umso mehr wächst, je länger man den Strom hindurchgehen läßt, und daß es zweitens *allein* abhängt von der *Stärke* des Stromes. *Es hängt also die Masse der in jeder Sekunde elektrolytisch abgeschiedenen Stoffe bei jedem bestimmten Elektrolyten allein ab von der Stromstärke.*

Ein Strom von 10 Ampere Stärke scheidet in derselben Zeit zehnmal soviel Ionen ab wie ein Strom von 1 Ampere. Und der Strom von 1 Ampere Stärke

ACHTES KAPITEL

scheidet in 10 Sekunden geradesoviel Ionen ab wie ein Strom von 10 Ampere Stärke in 1 Sekunde. Es hängt also die in jedem Elektrolyten abgeschiedene Masse der Ionen ab von dem Produkt aus der Stromstärke und der Zeit, in der der Strom fließt. Dieses Produkt bezeichnen wir als die *Elektrizitätsmenge*, die durch den Elektrolyten hindurchgegangen ist. Drückt man die Stromstärke in Ampere aus und die Zeit wie gewöhnlich in Sekunden, so hat man für die Elektrizitätsmenge, die gleich dem Produkt von 1 Ampere und 1 Sekunde ist, den besonderen Namen 1 *Coulomb* eingeführt. Unter einem Coulomb verstehen wir also die Elektrizitätsmenge, die durch jedes Stück eines Stromkreises geht, wenn der Strom 1 Ampere 1 Sekunde lang in ihm fließt. Die Gewichtsmengen der in jedem Elektrolyten abgeschiedenen Ionen hängen also nur ab von der Zahl der Coulomb, die durch den Elektrolyten im ganzen hindurchgegangen sind. Es ist gleichgültig, ob diese in großer Menge eine kurze Zeit lang oder in geringer Menge während einer langen Zeit hindurchgingen, bei derselben Gesamtzahl der durchgegangenen Coulomb ist auch die Gewichtsmenge der abgeschiedenen Ionen dieselbe.

Diese Faradayschen Gesetze, und insbesondere das letzte, kann man nun aber, und das ist von großer Wichtigkeit, auch umgekehrt benutzen.

Je größer die Stärke eines Stromes ist, umso mehr Ionen scheidet er in einer bestimmten Zeit ab. Umgekehrt, je mehr Ionen ein Strom in bestimmter Zeit abscheidet, umso größer ist seine Stärke. Man kann also die chemischen Wirkungen des Stromes benutzen zur *Messung der Stromstärke*. Die Apparate, die dazu dienen, nennt man *Voltameter* oder besser *Coulometer*. Welche Flüssigkeit man in einem Coulometer anwendet, ist ganz gleichgültig, da ja in allen Flüssigkeiten die Gewichte der in gleichen Zeiten abgeschiedenen Ionen den Äquivalentgewichten proportional sind.

Praktisch im Gebrauch sind das *Kupfercoulometer*, das *Silbercoulometer* und das *Knallgascoulometer*. Wir haben von dem Silbercoulometer schon oben S. 10 gesprochen. Es hat sich durch Messungen ergeben, daß der Strom 1 Ampere in 1 Minute 67,08 mg, also in 1 Sekunde 1,118 mg Silber abscheidet. Man hat also aus der Gewichts-differenz des Platintiegels vor und nach dem Stromdurchgang und der gemessenen Zeit des Stromdurchgangs sofort die Stromstärke in Ampere. Umgekehrt ist diese Angabe international dazu benutzt worden, um die Stromstärke „1 Ampere“ zu definieren, wie oben S. 11 dargelegt wurde.

Die Tatsachen und Gesetze der Elektrolyse sind uns also mit sehr großer Genauigkeit bekannt. Wie aber sind diese Tatsachen zu erklären, auf einfache Vorstellungen zurückzuführen? Woher kommt es zunächst, daß bei der Elektrolyse die freien Bestandteile immer nur an den Elektroden auftreten? Wenn der Strom auf die Flüssigkeit zersetzend wirkt, so muß er doch das in der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeit tun, durch welche er geht, und nicht bloß an den Elektroden? Woher kommt es weiter, daß die abgeschiedenen Ionen immer im Verhältnis der chemischen Äquivalentgewichte stehen? Die Zusammenfassung

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

dieser Erscheinungen bietet die Theorie der Lösungen von *Clausius-Arrhenius*, welche mit allen aus ihr gezogenen Folgerungen ausnahmslos bestätigt worden ist. Nach dieser Theorie besteht jedes zusammengesetzte Molekül, z. B. Chlornatrium (NaCl), aus zwei Bestandteilen, die von vornherein entgegengesetzt und gleich stark elektrisch sind, dem positiven Metall und dem negativen Rest. *Diese mit starken elektrischen Ladungen versehenen Bestandteile eines Moleküls sind seine Ionen.* Das Molekül ist daher als Ganzes unelektrisch. Wenn ein solches Salz, wie Kochsalz, in Wasser aufgelöst ist, so darf man aber nicht annehmen, daß in dem Wasser lauter Chlornatrium- (Kochsalz-) Moleküle selbst schwimmen. Vielmehr bringt der Vorgang der Lösung eine weitgehende *Dissoziation* dieser Moleküle hervor. Die einzelnen Kochsalzmoleküle sind in der Lösung in ihre Ionen geteilt, und zwar kann man sich als Grund dieser Dissoziation denken, daß jedes Molekül in der Flüssigkeit sich rasch und heftig bewegt, dabei an andere Moleküle anstößt und dadurch in seine Bestandteile zertrümmert wird. Es gehen in der Flüssigkeit fortwährend Trennungen und Wiedervereinigungen dieser Ionen vor sich, jedoch so, daß der Hauptteil aller Moleküle dissoziiert ist. Diese Vorstellung von der Natur einer zersetzbaren Flüssigkeit ist noch ganz unabhängig von den Erscheinungen der Elektrolyse. Wenn nun in eine solche dissoziierte Flüssigkeit zwei Elektrodenplatten hineingestellt werden, von denen die eine positiv elektrisch, die andere negativ elektrisch ist, so wirken die Ladungen dieser Platten anziehend und abstoßend auf die elektrischen Ladungen der Ionen. Die negative Elektrode zieht die positiv geladenen Metall-Ionen an, die positive Elektrode den negativen Rest. Im Innern der Flüssigkeit findet also eine fortschreitende Bewegung, eine *Wanderung* aller Kationen nach der einen, aller Anionen nach der anderen Richtung statt. Bei dieser Wanderung ist jedoch im Innern der Flüssigkeit überall dieselbe Zahl von positiven und negativen Ionen vorhanden. Das Innere der Flüssigkeit bleibt also scheinbar unverändert.

Anders aber ist es an der Grenze, an den Elektrodenplatten selbst. Dort kommen immerfort an die negative Elektrode positive Metall-Ionen heran. Diese geben nun ihre Ladung an die Elektrode ab und bleiben unelektrisch an ihr haften. Ebenso werden die Anionen an der positiven Elektrode unelektrisch und bleiben an ihr, resp. wenn sie gasförmig sind, gehen sie an ihr in die Luft.

Nach dieser Theorie ist es also nicht der Strom, welcher die Moleküle zersetzt. Vielmehr sind die Moleküle schon zum größten Teil zersetzt, und der Strom bringt nur eine bestimmte Bewegung dieser Teilmoleküle, Ionen, hervor.

Der Durchgang des Stromes durch einen Elektrolyten ist also stets verbunden mit einer Bewegung der körperlichen Bestandteile des Elektrolyten, der Ionen. Diese Ionen sind aber selbst elektrisch, und es sind nur die Bewegungen dieser Ladungen der Ionen selbst, welche den Strom in dem Elektrolyten bilden. Der Strom in einem Elektrolyten besteht also nach dieser Auffassung in der Wanderung der positiven Ionen nach der Kathode und der negativen Ionen nach der Anode.

ACHTES KAPITEL

Nun sagt aber das Faradaysche Gesetz aus, daß die Ionen in allen Flüssigkeiten immer in äquivalenten Mengen abgeschieden werden. Jedes abgeschiedene Ion war aber vorher ein wanderndes Ion, und daraus folgt, daß jedes Äquivalent eines Kations dieselbe (positive) Elektrizitätsmenge mit sich führt und abgibt, die ein Äquivalent eines Anions an (negativer) Elektrizitätsmenge mit sich führt und abgibt. Da ferner der Satz von den Äquivalenten nicht bloß für eine Flüssigkeit, sondern für alle gilt, so folgt daraus: Das Äquivalentgewicht eines beliebigen Ions muß dieselbe Elektrizitätsmenge mit sich transportieren wie das Äquivalentgewicht eines anderen Ions. Also wenn 1 g Wasserstoff eine gewisse Menge positiver Elektrizität (eine gewisse Anzahl Coulomb) stets mit sich führt, so müssen 23 g Natrium, 39 g Kalium, 31,6 g Kupfer, 107,88 g Silber dieselbe Anzahl Coulomb stets mit sich führen, und ebenso müssen 8 g Sauerstoff, 48 g SO_4 , 62 g NO_3 dieselbe Anzahl negativer Coulomb mit sich führen. Also folgt aus dem Faradayschen Gesetz:

Die Äquivalentgewichte der verschiedenen Ionen führen alle die gleiche Anzahl Coulomb mit sich, und zwar positive, wenn sie Kationen, negative, wenn sie Anionen sind.

In der Chemie bezeichnet man als *Grammäquivalent* einer Substanz diejenige Anzahl Gramme der Substanz, welche gleich dem Äquivalentgewicht ist. Also 1 Grammäquivalent Natrium sind 23 g Na, 1 Grammäquivalent Silber sind 107,88 g Ag, 1 Grammäquivalent Zink sind 32,7 g Zn usw. Wir können nun berechnen, wieviel Coulomb mit jedem Grammäquivalent einer Substanz vorhanden sind. Zu dem Zweck erinnern wir uns, daß, wenn der Strom 1 Ampere während 1 Sekunde durch einen Stromkreis fließt, daß dann gerade 1 Coulomb durch den Stromkreis geht. Nun scheidet der Strom 1 Ampere in 1 Minute aus salpetersaurem Silber (nach S. 11) 67,08, also in 1 Sekunde 1,118 mg Silber und die äquivalente Menge NO_3 (0,6440 mg) ab. Nach der obigen Darlegung besteht nun dieser Strom in dem Elektrolyten darin, daß 1 Coulomb positiver Elektrizität nach der Kathode und zugleich 1 Coulomb negativer Elektrizität nach der Anode wandert. Folglich sind unsere 1,118 mg (= 0,001118 g) Silber mit 1 Coulomb fest verbunden, also ist 1 Grammäquivalent Silber (107,88 g) verbunden mit

$$\frac{107,88}{0,001118} = 96\,494 \text{ Coulomb.}$$

Ebensoviel Coulomb führt 1 Grammäquivalent jeder anderen Substanz mit sich. Wir haben also den Satz:

Ein Grammäquivalent eines jeden Ions ist mit 96 494 Coulomb (positiven oder negativen) verbunden.

Da bei der Zersetzung eines jeden Grammäquivalents einer Substanz die beiden Ionen entstehen, so gehen bei jeder elektrolytischen Zersetzung pro Grammäquivalent der zersetzten Substanz 96 494 Coulomb positive und negative Elektrizität durch die Flüssigkeit.

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

Die Erscheinungen der Elektrolyse, die wir hier, rein aus den Tatsachen heraus, in bestimmter Weise zusammengefaßt haben, sind nun aber offenbar unserer früheren Annahme von *Elektronen*, als den Trägern der Elektrizität, sehr günstig. So wie die gewöhnlichen Stoffe in Atome geteilt auftreten, so erscheint auch die Elektrizität in Atome geteilt. Denn jedes Atom eines einwertigen Stoffes (Natrium, Chlor, Silber) erscheint mit *einer* ganz bestimmten Elektrizitätsmenge, eben nach unserer Vorstellung, mit *einem* Atom der Elektrizität, mit einem Elektron verbunden. Jedes Atom einer zweiwertigen Substanz (Sauerstoff, Kupfer, Zink) erscheint mit zwei Atomen der Elektrizität, jedes drei- oder vierwertige Atom mit drei oder vier Atomen der Elektrizität verbunden. Die Elektrizität zeigt sich als ebenso atomistisch zerteilt wie die gewöhnliche Materie. Ein *Ion* Chlor ist die Verbindung eines Atoms Chlor mit einem Atom der negativen Elektrizität, einem negativen Elektron. Ebenso könnten wir auch sagen, daß ein Ion Wasserstoff (oder Natrium usw.) die Verbindung eines Atoms Wasserstoff (oder Natrium) mit einem Atom der positiven Elektrizität, einem positiven Elektron, ist. Aber ebenso richtig können wir auch sagen, ein Ion Wasserstoff (oder Natrium) ist ein Atom Wasserstoff (oder Natrium usw.), dem ein negatives Elektron fortgenommen ist.

Aus Betrachtungen der kinetischen Gastheorie und aus anderen Betrachtungen hat man berechnet, daß in einem Grammäquivalent einer jeden Substanz, wie Wasserstoff, 618 Tausend Trillionen ($618 \cdot 10^{21}$) Ionen enthalten sind. Da nun jedes Grammäquivalent mit 96 494 Coulomb verbunden ist, so folgt, daß 618 Tausend Trillionen Elektronen zusammen die Ladung von 96 494 Coulomb besitzen, also enthält jedes Elektron eine außerordentlich kleine Ladung, nämlich

$$\frac{1}{6,4 \text{ Trillionen}} \text{ Coulomb} \left(\frac{1}{6,4 \cdot 10^{18}} \text{ Coulomb} \right)$$

Diese kleine Ladung, die jedes Elektron besitzt, nennt man das *elektrische Elementarquantum*. Sie ist nach der Vorstellung der Elektronentheorie die kleinste überhaupt mögliche unteilbare Elektrizitätsmenge.

Die Elektrolyse gibt nun auch die Aufklärung, woraus ein Strom, der von einem galvanischen Element geliefert wird, seine Energie entnimmt. In einem geschlossenen galvanischen Element selbst, das ja auch von seinem eigenen Strom durchflossen wird, muß elektrolytische Zersetzung der Flüssigkeiten eintreten. In einem Daniellschen Element z. B., das aus Kupfer in Kupfervitriol und Zink in Schwefelsäure besteht, fließt ja der Strom außen vom Kupfer zum Zink, innen aber vom Zink zum Kupfer, also ist für den inneren Strom Kupfer die negative Elektrode. Es tritt infolgedessen das aus dem Kupfervitriol abgeschiedene Kupfer an die Kupferelektrode heran, und diese bedeckt sich, während der Strom fließt, mit einer glänzenden Schicht von reinem metallischem Kupfer. An der positiven Elektrode, dem Zink, tritt aus der elektrolysierten Schwefelsäure das SO_4 auf und verbindet sich mit

ACHTES KAPITEL

diesem sofort zu schwefelsaurem Zink (Zinkvitriol), SO_4Zn . Das Resultat dieser chemischen Vorgänge in dem Element ist also das, daß fortwährend Zink sich in Schwefelsäure auflöst und zu gleicher Zeit eine äquivalente Menge Kupfer sich an der Kupferelektrode niederschlägt.

Wenn sich Zink in Schwefelsäure auflöst, so entsteht, wie die Thermochemie lehrt, immer eine gewisse Wärmemenge; bei dem Ausfällen von Kupfer aus Kupfervitriol wird dagegen eine andere, und zwar viel kleinere, Wärmemenge verbraucht. Die chemischen Vorgänge in der Kette lassen also eine gewisse Wärmemenge frei werden. Diese Wärmemenge nun bleibt nicht frei im Element, sie dient nicht dazu, die Temperatur des Elements zu erhöhen, sondern die Energie dieser Wärmemenge verwandelt sich eben (wenigstens zum Teil) in elektrische Energie und dient dazu, den elektrischen Strom zu unterhalten. Man kann daher auch direkt sagen: Wenn in einem Element ein elektrischer Strom erzeugt und unterhalten wird, so wird die Energie, die Arbeitsmenge, die der Strom enthält, geliefert auf Kosten der Wärme, welche durch die chemischen Prozesse in der Kette frei wird.

Eine neue Tatsache, die bei dem Stromdurchgang durch einen Elektrolysen auftritt, ist folgende. *Wenn man einen galvanischen Strom durch eine Zersetzungs- zelle schickt, so entsteht in der Zelle eine elektromotorische Kraft, welche selbst um- gekehrt imstande ist, einen Strom zu erzeugen.* Man hat für diese Erscheinung das Wort *Polarisation* eingeführt. Man sagt, die Elektroden werden bei der Elektrolyse *polarisiert*. Immer, wenn ein Strom durch eine Zersetzungs- zelle hindurchgesendet wird, werden die Elektroden in dieser Zelle polarisiert, und wenn man sie nun durch einen Draht miteinander verbindet, so fließt durch diesen Draht und die Zersetzungs- zelle ein elektrischer Strom. Man nennt diesen Strom den *Polarisationsstrom*.

Der Polarisationsstrom fließt durch die Zelle immer in entgegengesetzter Rich- tung wie der ursprüngliche Strom, den man auch den polarisierenden nennt. Zum Beispiel bei der Wasserzersetzung fließt der polarisierende Strom ja in der Zelle von der Sauerstoffelektrode zur Wasserstoffelektrode, da die erstere mit dem positiven Pol, die letztere mit dem negativen Pol des polarisierenden Elements verbunden ist. Der Polarisationsstrom aber fließt umgekehrt in der Zelle von der Wasserstoffelektrode zur Sauerstoffelektrode.

Die *elektromotorische Kraft* des Polarisationsstromes hängt davon ab, welche Metalle und welche Flüssigkeiten in der elektrolytischen Zelle sich befinden. Zum Beispiel bei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure entsteht eine elektromotorische Kraft von 2,7 Volt, bei Bleielektroden in verdünnter Schwefel- säure eine solche von fast genau 2 Volt.

Da also eine elektrolytische Zersetzungs- zelle durch den polarisierenden Strom zu einem galvanischen Element wird, so bezeichnet man sie auch als *sekundäres Ele- ment*. Der polarisierende oder primäre Strom, der die Zelle zu einem sekundären Element macht, *ladet*, wie man sagt, diese Zelle. Man nennt ihn deswegen auch den *Ladungsstrom*, während der Polarisationsstrom der *Entladungsstrom* genannt wird.

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

Da der Polarisationsstrom durch das sekundäre Element in der entgegengesetzten Richtung fließt wie der ladende Strom, so bringt er in dem Element Elektrolyse hervor, die der primären gerade entgegenwirkt. Wo also z. B. bei der Wasserzersetzung Sauerstoff auftritt, tritt im Polarisationsstrom Wasserstoff auf und umgekehrt. Folglich *vermindert* sich durch den Polarisationsstrom die Polarisation der Elektroden, und daher muß der Polarisationsstrom, den das sekundäre Element liefert, schließlich aufhören, wenn aller Wasserstoff von der einen und aller Sauerstoff von der anderen Elektrode sich wieder zu Wasser verbunden haben. Der Entladungsstrom hört auf, sobald die vorher eingeführte Ladung wieder ausgegeben ist.

Das Verdienst, durch sehr viele und sorgfältige Versuche zuerst ein sehr zweckmäßiges sekundäres Element hergestellt zu haben, hat *Gaston Planté*. Er fand nämlich, daß sich das *Blei* ganz besonders dafür eigne. Planté tauchte zwei Bleiplatten in verdünnte Schwefelsäure. Diese wandeln sich oberflächlich in der Schwefelsäure in Bleisulfat (PbSO_4) um. Sendet man nun durch dieses System den primären Strom hindurch, so zerlegt sich, wenn wir nur die Hauptprozesse in Betracht ziehen, die Schwefelsäure (SO_4H_2) in Wasserstoff (H_2) und das nicht frei bestehende SO_4 . Dieser Schwefelsäurerest tritt mit zwei Molekülen Wasser und mit einem Molekül des Bleisulfats an der Anode in solche Umwandlung ein, daß sich ein Molekül Bleisuperoxyd (PbO_2) und zwei Moleküle Schwefelsäure (SO_4H_2) bilden. An der Kathode dagegen reduziert der auftretende Wasserstoff (H_2) das dortige Bleisulfat zu reinem Blei und bildet dabei Schwefelsäure. Wenn also die Polarisation vollständig ist, ist aus dem System ein galvanisches Element geworden, bestehend aus

Bleisuperoxyd | verdünnter Schwefelsäure | Blei.

Ein solches Element hat eine elektromotorische Kraft von fast genau 2 Volt. Wird ein solches Element durch einen äußeren Stromkreis geschlossen, so fließt der Polarisationsstrom und zerlegt durch Elektrolyse wieder die Schwefelsäure, und es bildet sich jetzt an dem Bleisuperoxyd Wasserstoff, während an der reinen Bleiplatte sich Sauerstoff bildet. Dadurch wird das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd (PbO) reduziert, aber sofort auch durch die Schwefelsäure in Bleisulfat (PbSO_4) umgewandelt, und ebenso wird die reine Bleiplatte zu Bleioxyd oxydiert und gleich in Bleisulfat (schwefelsaures Blei) verwandelt. Der Strom hört auf, wenn beide Platten mit Bleisulfat bedeckt sind. Die gesamte Menge des zuerst erzeugten Bleisuperoxydes hängt nun ab von der Stärke und Dauer des primären Stromes, also von der gesamten Elektrizitätsmenge, welche während der Ladung des sekundären Elements von dem primären Strom hineingesendet wurde. Die gesamte Elektrizitätsmenge, die das sekundäre Element im ganzen abgeben kann, kann also nicht größer, sondern höchstens gleich sein der gesamten Elektrizitätsmenge, die von dem ladenden Strome hineingegeben wurde.

Ist nun ein solches Element geladen, so liefert es zu jeder Zeit, wenn man die

ACHTES KAPITEL

Elektroden durch einen Schließungskreis verbindet, elektrischen Strom, einen Strom, der annähernd im ganzen dieselbe Elektrizitätsmenge mit sich führt wie der ladende Strom. Ein solches sekundäres Element ist also gewissermaßen ein Speicher für eine bestimmte Elektrizitätsmenge, es dient zur *Aufspeicherung von Elektrizität*. Man nennt deshalb auch die sekundären Elemente *Akkumulatoren (Sammler)*.

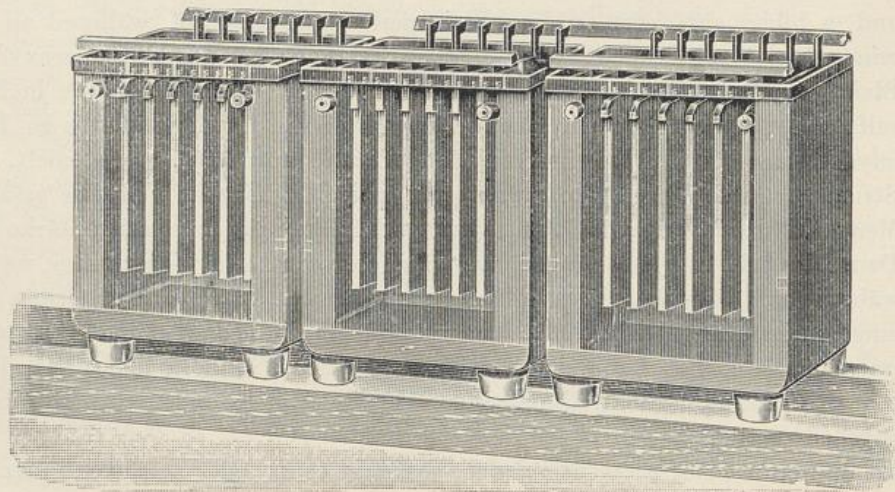
In Deutschland sind am meisten verbreitet die *Afa-Akkumulatoren*, welche von der *Akkumulatorenfabrik in Berlin und Hagen i. W.* fabriziert werden und welche sich durch großen Nutzeffekt und sehr große Haltbarkeit auszeichnen. Da es darauf ankommt, die Oberfläche der Platten recht groß zu machen, damit möglichst viel von dem Blei in Bleisuperoxyd verwandelt werde, so werden die positiven Bleiplatten mit hohen und engen Rippen gebildet, die durch Querrippen zusammengehalten werden. Die Säure kann bei ihnen die ganze Oberfläche bespülen, so daß die Platten leicht vollständig oxydiert werden können.

Die negativen Platten bestehen aus einem weitmaschigen Gitter. In die Maschen wird Bleiglätte gefüllt, welche bei der Ladung vollständig in poröses Blei, Bleischwamm, umgewandelt wird. Da der Bleischwamm aber allmählich zusammensintert, so werden ihm gewisse Stoffe beigemischt, welche das Sintern verhindern und sogar ein Quellen hervorrufen. Damit nun die Masse dabei nicht aus den Maschen herausfällt, werden die negativen Platten mit einem perforierten Bleiblech als Kasten umgeben und werden deshalb auch *Kastenplatten* genannt.

Eine Anzahl solcher positiver und eine Anzahl negativer Platten, je miteinander verlötet, werden nun in ein Gefäß aus Holz oder Glas gebracht, das mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Dabei wird immer von den negativen Platten eine mehr genommen, so daß jede positive (Bleisuperoxyd-) Platte zwischen zwei negativen hängt.

Fig. 136 zeigt eine Batterie von 3 Akkumulatoren in Glasgefäßen. In jedem

Fig. 136



DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

dieser Akkumulatoren sind 6 positive und 7 negative Platten vorhanden. Für die Dauerhaftigkeit und den Nutzeffekt der Akkumulatoren ist es durchaus nicht gleichgültig, ob sie mit starken oder schwachen Strömen geladen und entladen werden. Es gibt für jede Plattengröße eine bestimmte maximale Stromstärke, bei welcher geladen und mit welcher entladen werden soll, und diese wird jetzt von den Fabriken immer angegeben.

Wird ein Akkumulator mit der vorgeschriebenen Stromstärke geladen, so erhält er wenige Minuten nach Beginn der Ladung eine Spannung von 2,09 Volt. Diese Spannung bleibt ungefähr 6 Stunden lang während der Ladung dieselbe, um dann während der nächsten 4 Stunden langsam auf 2,34 Volt zu steigen. (Diese Änderung rührt von den allmählichen Veränderungen der Säure her. Bei der Ladung entstehen nämlich pro Molekül Bleisuperoxyd 2 Moleküle Schwefelsäure, während 2 Moleküle Wasser verbraucht werden.) Wird dann die Entladung vorgenommen, so ist die Anfangsspannung bei der Entladung 1,95 Volt. Daß dieser Wert so viel kleiner ist als der bei der Ladung erreichte, kommt daher, daß bei der Ladung in unmittelbarer Nähe der Elektroden und in deren Poren die Konzentration der Schwefelsäure eine sehr hohe ist. Die elektromotorische Kraft der Akkumulatoren wächst aber mit der Konzentration der Säure. Bei der Entladung wird diese Säure verbraucht, so daß daraus die niedrigere Spannung resultiert. Die Bleiplatten nehmen nämlich wieder 2 Moleküle Schwefelsäure auf, und es bilden sich wieder 2 Moleküle Wasser. Der Grund dieser Verschiedenheit der Spannungen ist also ein sekundärer. Bei normalem Entladungsstrom bleibt die Spannung lange Zeit auf 1,95 Volt und sinkt dann allmählich auf den Wert 1,80 Volt herab. Dann muß der Akkumulator wieder geladen werden.

Die höchste Ladung, die ein Akkumulator abgeben kann, nennt man seine *Kapazität*.

Die Kapazität eines Akkumulators wird gewöhnlich in *Amperestunden* angegeben. Man konstruiert die Akkumulatoren jetzt gewöhnlich für eine Entladungsdauer von 1—10 Stunden. Je größer die Stromstärke bei der Entladung ist, umso kleiner ist die Kapazität.

Eine wesentliche Frage ist die, wieviel von der aufgespeicherten elektrischen Energie bei der Entladung wieder nutzbar abgegeben werden kann. Das Verhältnis der abgegebenen zur aufgewendeten Energie nennt man den *Nutzeffekt* des Akkumulators.

Die vielfachen Anstrengungen, die Akkumulatoren zu verbessern, ihren Nutzeffekt und ihre Haltbarkeit zu erhöhen, haben allmählich zu dem Resultat geführt, daß man leicht und sicher 70—75 Proz. der eingeführten Energie von den Akkumulatoren wiedererhält.

Von Interesse ist es, die in einem Akkumulator aufgespeicherte Energie, die man in Wattstunden ausdrückt, mit seinem Gewicht zu vergleichen. Bei den Akkumulatoren, die fest aufgestellt werden, kommt es auf dieses Verhältnis von aufgespeicherter Energie zum Gewicht nicht an. Wohl aber bei solchen

ACHTES KAPITEL

Akkumulatoren, die fahrbar sein sollen. Bei diesen soll bei möglichst kleinem Gewicht möglichst viel Energie aufgespeichert sein. In der Tat ist bei transportablen Afa-Akkumulatoren das Gewicht so stark reduziert, daß bei ihnen pro Kilogramm etwa 30 Wattstunden aufgespeichert sind, während bei festen Akkumulatoren pro 1 Kilogramm Gewicht nur etwa $7\frac{1}{2}$ Wattstunden Energie aufgespeichert sind.

Für geringen Bedarf an Elektrizität, wie z. B. bei physikalischen Experimenten, sind die Akkumulatoren ein sehr vorzüglicher Ersatz der galvanischen Elemente. **Fig. 137** zeigt z. B. einen für derartige Zwecke geeigneten, tragbaren Bleiakкумуляtor von 16 Volt Spannung, der also 8 größere Zellen enthält. Diese sind in einem Holzkasten mit beweglicher Seitenwand D enthalten, die für gewöhnlich zugeklappt wird. Bei a und b sind die Pole der Batterie.

Ein solcher Akkumulator muß also von Zeit zu Zeit geladen werden, um immer wieder Strom abgeben zu können. Diese Ladung nimmt man da, wo durch städtische Zentralen Gleichstrom vorhanden ist, natürlich am besten mit dem Zentralstrom vor. Da dieser aber gewöhnlich eine Spannung von 110 Volt besitzt, also dem Akkumulator, wenn er direkt eingeschaltet würde, viel zu starken Strom liefern würde, so schaltet man zweckmäßig eine Glühlampe vor. Der in die Akkumulatoren fließende Strom kann dann höchstens so groß sein, wie ihn die Glühlampe bei der angewendeten Spannung durchläßt. Bei der richtigen Verbindung muß der + Pol der Zentrale mit dem + Pol des Akkumulators zusammengeschaltet werden, und dann leuchtet die eingeschaltete Lampe schwächer als normal. Bei falscher Verbindung leuchtet sie heller. Durch die Fortschritte in der Konstruktion leichter Akkumulatoren ist ihnen allmählich auch das Gebiet zugänglich geworden, als Kraftquelle auf Fahrzeugen zu dienen. Die preußischen Eisenbahnen haben nach vielfachen Versuchen für schwächeren Bahnverkehr, wie er auf vielen Lokallinien vorhanden ist, die Dampfbahnen durch Akkumulatorbahnen ersetzt. Auf diesen laufen einfache Züge, sogenannte *Akkumulatortriebwagen*, die aus zwei oder drei Wagen bestehen und deren Elektromotoren durch mitgeführte Akkumulatoren angetrieben werden.

Fig. 137

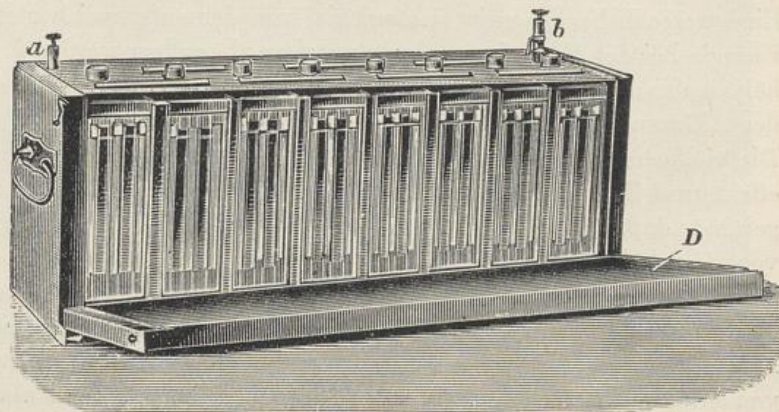
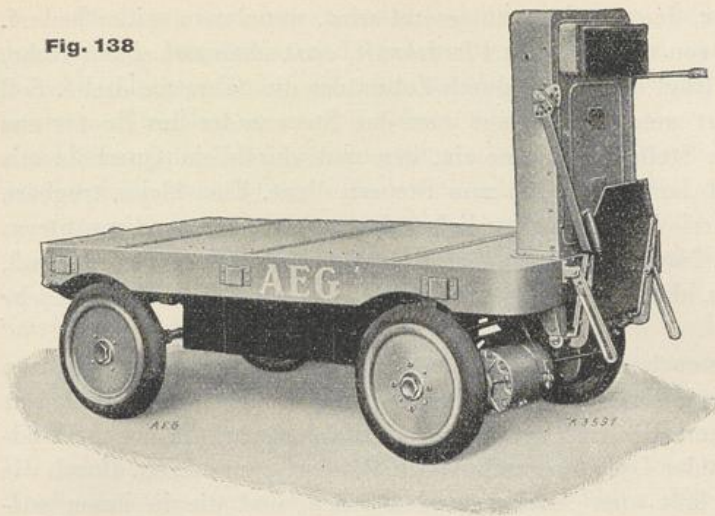


Fig. 138



Auch zum Betreiben von *Automobilen* haben sich die Akkumulatoren bewährt. Um ein elektrisches Automobil, das man zweckmäßig als *Elektromobil* bezeichnet, zu betreiben, muß man außer dem Motor, der an sich leicht ist, noch eine Akkumulatorenbatterie mitführen. Erst seitdem die Akkumulatorenfabriken besonders leichte und haltbare Akkumulatoren für Elektromobile herzustellen gelernt haben, sind diese in Wettbewerb mit den anderen Automobilen für den Stadtverkehr getreten. Doch haben sie sich in Deutschland für den Personenverkehr nicht durchsetzen können. Nur als Lastautomobile werden sie oft benutzt.

Dafür aber haben sich die *Elektrokarren*, die zuerst von der AEG. eingeführt wurden, für größere Fabriken oder sonstige Betriebe, in welchen viel Material von einer Stelle zur anderen transportiert werden muß, z. B. bei der Post und Eisenbahn, bewährt. **Fig. 138** zeigt eine Ausführung derselben. Der Karren trägt in der Mitte unten eine Akkumulatorenbatterie von 40 Zellen, welche den sichtbaren Motor betreibt, der auf die Hinterräder wirkt. Hinten ist der Stand des Führers mit den Anlaß- und Lenkvorrichtungen. Auf die Plattform des Karrens werden die zu befördernden Güter gelegt. Die Geschwindigkeit beträgt bei Vollast (1500 kg) 12 km, im Leerlauf 14 km pro Stunde. Bei geeigneter Größe kann der Karren auch als Schlepper für Anhängewagen dienen. Zur Zurücklegung größerer Strecken wird er zuweilen mit einem Führersitz ausgestattet.

Auch kleine Boote werden zuweilen, wenn man keine Benzinmotoren in ihnen anbringen will, mit Elektromotoren, die von Akkumulatoren gespeist werden, betrieben. Eine hübsche und bequeme Einrichtung wird neuerdings an kleinen Booten, namentlich Segelbooten, aber auch Ruderbooten, angebracht, wenn diese vorübergehend mit Motorkraft fahren sollen, z. B. erstere bei Windstille oder letztere bei Ermüdung der Ruderer. **Fig. 139** stellt einen Außenbordmotor

ACHTES KAPITEL

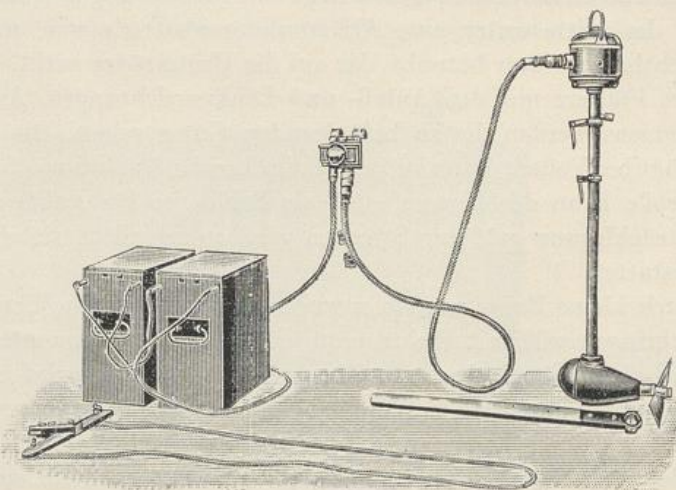
(„Gelop“-Motor) dar, der nur dann eingesetzt wird, wenn man seiner bedarf. Ein kleiner Motor, von ungefähr 0,2 Pferdekraft, sitzt oben auf einem Rohr, welches eine Welle trägt, die unten durch Zahnräder die Schraube dreht. Soll der Motor gebraucht werden, so hängt man das Steuerruder des Bootes aus und hängt an seine Stelle den Motor ein, den man durch ein Querholz mit Seilen befestigt und der dann selbst zum Steuern dient. Eine kleine tragbare Akkumulatorenbatterie in zwei Kästen liefert den geringen notwendigen Strom 5—8 Stunden lang. Natürlich ist die Geschwindigkeit des Bootes nicht groß, 6—7 km pro Stunde, aber für die angegebenen Zwecke ausreichend und oft sehr erwünscht.

Man hat auch an manchen Orten angefangen, mit Hilfe der Akkumulatoren unregelmäßig wirkende Naturkräfte nutzbar zu machen, indem man ihre Arbeit ansammelt. Man kann die *Kraft des Windes* dazu benutzen, um durch Windmühlen oder Windräder Dynamomaschinen in Bewegung zu setzen. Durch die Dynamomaschinen läßt man Akkumulatoren laden, und die in ihnen aufgespeicherte Arbeit kann man dann zu beliebiger Zeit benutzen. In Schweden und Norwegen und auch in Norddeutschland an einigen Orten, wo die Windmühlen viel verbreitet sind und man fast stets auf genügenden Wind rechnen kann, hat man bereits angefangen, auf diese Weise die Kraft des Windes noch mehr auszunutzen, als es bisher geschah.

Die Aufspeicherung der Elektrizität ist aber nicht die einzige technische Anwendung, die von der Elektrolyse zu machen ist.

Die wunderbare Eigenschaft des elektrischen Stromes, daß er gelöste Metallsalze bei seinem Durchgang in ihre Bestandteile zerlegt und daß diese Bestandteile an den Elektroden frei auftreten, führte schon im Jahre 1837 *Jacobi* dazu, diese Eigenschaft zum Überziehen von Körpern mit Metallen zu benutzen. Dadurch gab er den Anstoß zu der *Galvanoplastik*, der Kunst, auf galvanischem Wege Metallniederschläge auf den Oberflächen von Körpern hervorzubringen,

Fig. 139



DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

und seit dieser Zeit hat sich die Galvanoplastik zu einem bedeutenden Industriezweig ausgebildet und immer neue Aufgaben in ihre Domäne gezogen. Um Metallgegenstände, die eine beliebige Form haben können, mit einer Schicht eines Metalls zu überziehen, läßt man sie als *negative* Elektrode in eine Lösung eines Metallsalzes tauchen, und je nach dem Metallsalz, das man anwendet, kann man so Gegenstände verkupfern, vernickeln, vergolden, verzinnen, verchromen, verplatinieren, verstählen. Jedoch eignet sich nicht jedes Metallsalz gleich gut, um solche galvanoplastische Niederschläge zu liefern, es haben sich im Gegenteil durch die Erfahrung für die verschiedenen Metallniederschläge bestimmte Salze als besonders zweckmäßig erwiesen, und es haben sich insbesondere bestimmte Konzentrationen der Lösungen vorteilhafter gezeigt als andere. Man bezeichnet in der Galvanoplastik die Gefäße mit der Flüssigkeit, welche elektrolysiert wird, als die *Bäder*.

Bei jedem galvanoplastischen Prozeß muß man die Stromstärke je nach der Größe der Oberfläche der Kathode passend wählen. Für große Oberflächen kann man größere Stromstärken nehmen als für kleinere. Da ja durch einen bestimmten Strom in jeder Sekunde eine bestimmte Menge des Metalls an der Kathode niedergeschlagen wird, so setzen sich bei zu starkem Strom die ausgeschiedenen Metallteilchen nicht glatt und fest an die Kathode an, sondern sie bilden unebene, rauhe und leicht abbröckelnde Flächen. Man bezeichnet das Verhältnis der Stromstärke in einem Bade zur Größe der Kathodenfläche als die *Stromdichtigkeit*. Diese ist also experimentell so auszuprobieren, daß der Niederschlag auf der Kathode möglichst schön wird.

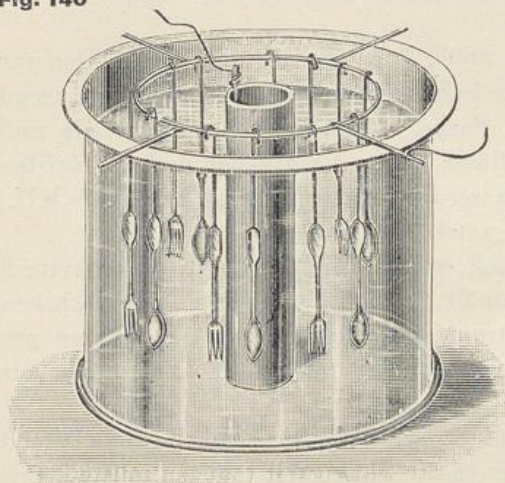
Wenn ein leitender Körper, also gewöhnlich ein Metall, mit einem galvanoplastischen Überzug versehen werden soll, *der auf ihm haften soll*, so ist es vor allen Dingen nötig, die Oberfläche des Metalls ganz von allen Verunreinigungen zu befreien oder, wie man sagt, zu *dekapieren*, was entweder auf chemischem Wege, indem man es in Säuren eintaucht, oder auf mechanischem Wege, durch

Bürsten und Reiben, geschehen kann.

Es werden dann die zu überziehenden Gegenstände, also z. B. Löffel und Messer und Gabeln, alle zusammen in das Bad getaucht, z. B. in ein Silberbad, und alle *parallel* miteinander geschaltet und mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Als Anode taucht dann eine Silberplatte in das Bad.

Fig. 140 zeigt ein solches Bad. Die zylindrische Silberanode ist in der Mitte, die zu versilbernden

Fig. 140



ACHTES KAPITEL

Gegenstände hängen alle an einem Ring, der mit dem negativen Pol der Batterie verbunden ist, und sind durch den Ring alle parallel geschaltet.

Das Bad zur *Versilberung* besteht aus einer Lösung von Zyansilberkalium, welche man in der für die Versilberung passenden Zusammensetzung erhält, wenn man in 10 l Wasser 120 g reines Zyankalium auflöst und dazu 460 g Kaliumsilberzyanid gibt, welches sich ebenfalls auflöst. Die passende Stromdichte für guten Silber Niederschlag ist 0,5 Ampere pro Quadratdezimeter.

Zum *Verkupfern* nimmt man gewöhnlich eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer (Kupfervitriol) oder eine Lösung von Zyan kupferkalium, letztere namentlich bei der Verkupferung von Eisen- und Zinkgegenständen. Die letztere enthält auf 10 l Wasser 170 g Soda, 250 g doppelt schwefelsaures Natron, 200 g essigsaures Kupfer und 200 g Zyankalium. Die passende Stromdichte ist dabei etwa 0,4 Ampere pro Quadratdezimeter, während sie bei dem Kupfervitriolbad sehr viel größer sein kann, bis zirka 3 Ampere pro Quadratdezimeter.

Zum *Vergolden* braucht man am vorteilhaftesten eine Lösung von Zyangoldkalium. Es wird als passendes Goldbad empfohlen eine Lösung, die in 10 l Wasser 10 g Zyankali, 500 g phosphorsaures Natron, 15 g doppelt schwefelsaures Natron und 15 g Chlorgold enthält. Das Bad wird bei 50° benutzt, und pro Quadratdezimeter werden 0,2 Ampere angewendet.

Zum *Vernickeln* nimmt man ein Bad, welches pro Liter 75 g schwefelsaures Nickel oxydul ammoniak enthält, also mit dem Nickelsalz gesättigt ist, ferner 25 g Ammoniumsulfat und 5 g Zitronensäure enthält. Die Stromdichte ist 0,5—0,7 Ampere pro Quadratdezimeter. Nickelüberzüge sind namentlich bei Eisengegenständen sehr wertvoll, weil sie das Rosten hindern. Auch Messinggegenstände werden bekanntlich sehr häufig vernickelt. Zu einer haltbaren Vernicklung gehört unbedingt vollständigste Reinheit der zu behandelnden Flächen. Zum Vernickeln muß man, wegen der hohen Polarisierung, eine größere Spannung als für die anderen Bäder anwenden, nämlich so, daß man an jedem Nickelbad 4 Volt Spannung erhält.

Seit einigen Jahren beginnt man an Stelle der Vernickelung die *Verchromung* anzuwenden. Chromüberzüge sind sehr hart und dauerhaft, lassen sich glänzend polieren, haben eine platinähnliche Farbe, vertragen hohe Hitzegrade und sind gegen alle atmosphärischen Einflüsse, gegen die Alkalien und die meisten Säuren unempfindlich. Die Bäder dazu werden von der Elektro-Chrom-G.m.b.H., Berlin, nach eigenem Verfahren hergestellt.

Zum *Verstählen* benutzt man ein Bad, welches pro Liter 150 g Eisenvitriol und 125 g Magnesiumsulfat gelöst enthält. In die Flüssigkeit werden Säckchen mit Magnesia alba gehängt. Die Stromdichte beträgt nur 0,1 Ampere pro Quadratdezimeter. Zum Verstählen von Druckplatten nimmt man Bäder aus säurefreier Eisen chlorür Lösung.

Die Gegenstände, welche galvanisch überzogen sein sollen, müssen stets leitend sein, da sie ja als negative Elektroden in die Flüssigkeit tauchen müssen. Das

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ELEKTRISCHEN STROMES

einfachste ist daher, auf Metallen galvanische Niederschläge hervorzubringen. Aber auch nichtleitende Körper kann man galvanoplastisch überziehen, wenn man bloß ihre Oberfläche leitend macht, wenn man sie *metallisiert*. Das einfachste und gewöhnlich angewendete Mittel dazu ist das, die Oberfläche des betreffenden Körpers mit ganz feinem Graphitpulver einzureiben. So kann man Gipsmedaillen oder -figuren, ebenso Figuren aus Holz, Alabaster, Marmor einfach durch Bestreichen mit Graphitpulver an der Oberfläche leitend machen. Will man den galvanoplastischen Überzug von dem Gegenstand nachher leicht entfernen können, so muß man die Bürste, mit welcher man den Graphit aufstreicht, etwas mit Talg einfetten.

Auf diese Weise kann man auf jedem beliebigen Körper einen galvanischen Überzug hervorbringen und den Überzug nachher auch leicht von dem Objekt trennen. Gerade diese Aufgabe ist es, welche bei nichtmetallischen Gegenständen meistens gestellt wird, man will *Abdrücke* des Gegenstandes. Meistenteils und am leichtesten werden diese Abdrücke in Kupfer gemacht. Der leitende oder metallisierte Gegenstand wird, etwas gefettet, als negative Elektrode in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gebracht, und wenn die niedergeschlagene Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat, ist es leicht, sie einfach abzunehmen.

Die elektrolytischen Vorgänge lassen sich aber zu sehr viel bedeutenderen Aufgaben, als die Galvanoplastik sie stellt, benutzen, wenn man die starken Ströme, wie die Dynamomaschinen sie liefern, verwendet. Es hat sich in den letzten Jahrzehnten eine eigene Technik, die *Elektrochemie*, herausgebildet, welche die Aufgabe hat, wertvolle chemische Stoffe — Elemente und Verbindungen — aus minder wertvollen durch Anwendung des elektrischen Stromes herzustellen. Doch fällt die Darlegung dieser Aufgaben und der Methode ihrer Lösung nicht in den Rahmen dieses Buches.