



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Lehrbuch der Experimentalphysik

Lommel, Eugen von

Leipzig, 1908

207. Elektrolyse

[urn:nbn:de:hbz:466:1-83789](#)

korff (1846, Fig. 173) besteht aus einer Elfenbeinwalze, welche mit zwei diametral gegenüberliegenden Messingwülsten versehen ist und von zwei metallenen Zapfen getragen wird, deren jeder im Innern der Walze mit einem der Wülste leitend verbunden ist. Die beiden Zapfen stehen durch ihre messingnen Lager mit Klemmschrauben, welche die Poldrähte aufnehmen, in Verbindung, während die zwei Klemmschrauben, in welche die Enden der Leitung geklemmt werden, auf Messinglechstreifen, die gegen die Walze federn, leitend aufgesetzt sind. Wird die Walze mittels des Griffes so gestellt, daß die Wülste mit den Federn in Berührung kommen, so geht der Strom in der einen Richtung durch die Leitung; dreht man aber die Walze um 180° , so kehrt sich der Strom in der Leitung um. Berühren die Messingwülste die Blechstreifen nicht, so ist der Strom unterbrochen.

207. Elektrolyse. Im Jahre 1800 entdeckte Ritter, daß flüssige Leiter beim Durchgange des galvanischen Stromes chemisch zerlegt werden. Taucht man zwei Platinplatten, welche mit den Polen einer galvanischen Batterie verbunden sind (die Elektroden), in Wasser, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, so sieht man an beiden Platten Gasbläschen aufsteigen, nicht aber in der Flüssigkeit zwischen den Platten. Mittels der in Fig. 174 dargestellten Einrichtung lassen sich die an jeder Polplatte entwickelten Gasmengen gesondert auffangen. Das angesäuerte Wasser befindet sich in einem trichterförmigen Glasgefäß, durch dessen Boden zwei isolierte Zuleitungsdrähte f und f' hindurchgehen, welche die Platinplatten tragen; über jede Platinplatte ist eine oben geschlossene und anfangs ganz mit der Flüssigkeit gefüllte Glasröhre gestülpt, so daß die von den Polplatten aufsteigenden Gasblasen sich im oberen Teil der Röhren bei H und O sammeln. Man bemerkst bald, daß das am negativen ($-$) Pol ausgeschiedene Gas einen doppelt so großen Raum einnimmt wie das am positiven (+) Pol entwickelte; jenes läßt sich anzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme, dieses dagegen ist nicht brennbar, bringt aber einen hineingetauchten glimmenden Holzspan zum hellen Aufflammen. Aus diesen Erscheinungen läßt sich schließen,

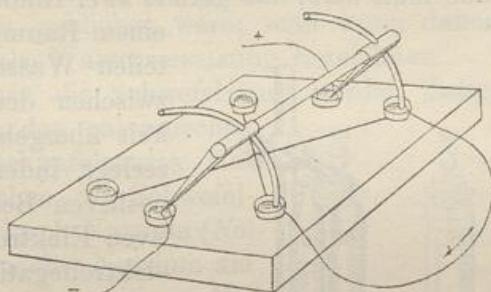


Fig. 172.
Pohls Stromwender.

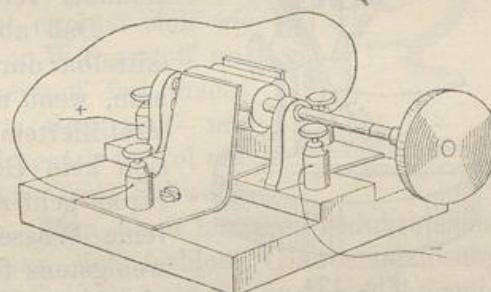


Fig. 173.
Rubmkorffs Stromwender.

daß das erstere Gas Wasserstoff (H), das letztere Sauerstoff (O) ist. Diese beiden Grundstoffe sind aber die Bestandteile des Wassers, und man weiß, daß gerade zwei Raumteile Wasserstoffgas (H_2) sich mit

einem Raumteil Sauerstoff (O) zu zwei Raumteilen Wasserdampf (H_2O) vereinigen. Der zwischen den Elektroden durch die Flüssigkeit übergehende Strom hat also das Wasser zerlegt, indem er den Wasserstoff als elektropositiven Bestandteil (Kation)¹ an der negativen Elektrode (Kathode), den Sauerstoff als elektronegativen Bestandteil (Anion) an der positiven Elektrode (Anode) abschied, und zwar beide Grundstoffe in demselben Mengenverhältnis, in welchem sie in Wasser miteinander vereinigt waren.

Daß aber hierbei das Wasser nicht unmittelbar durch den Strom zersetzt wird, erkennt man, wenn man den Apparat mit ganz reinem (destilliertem) Wasser füllt; alsdann entwickelt sich kein Gas an den Platinplatten, und der Strom geht zwischen ihnen gar nicht über. Das reine Wasser leitet den Strom nicht, oder wenigstens fast nicht. Damit aber Zersetzung eintritt, muß der Strom durch die Flüssigkeit hindurchgehen. Diese Leitung vermittelt die Schwefelsäure. Man kann nun auch sagen,

daß es zunächst die Bestandteile der Schwefelsäure sind, die an den Elektroden abgeschieden werden. Die Schwefelsäure (H_2SO_4) besteht aus Wasserstoff einerseits und Schwefel nebst Sauerstoff andererseits und wird derart zerlegt, daß der Wasserstoff (H_2) an der negativen, der Rest (SO_4) an der positiven Polplatte ausgeschieden wird. Dieser „Schwefelsäurerest“ kann aber für sich nicht bestehen, sondern ergänzt sich sofort wieder zu Schwefelsäure, indem er dem Wasser die hierzu nötige Menge Wasserstoff entzieht und dadurch die entsprechende Menge Sauerstoff in Freiheit setzt, welcher sich an der positiven Platte entwickelt ($SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$). Dieser Sauerstoff ist dann nicht unmittelbar durch elektrochemische Zersetzung, sondern durch mittelbare Einwirkung (sekundäre Aktion) des elektrochemisch abgeschie-

¹ Faraday hat zur bequemen Bezeichnung der bei der elektrochemischen Zersetzung vorkommenden Begriffe gewisse Benennungen eingeführt, welche allgemein Eingang gefunden haben. Nach ihm heißt der Vorgang selbst Elektrolyse, und eine jede durch den galvanischen Strom zersetzbare chemische Verbindung Elektrolyt; die Polplatten, durch welche der Strom ein- und austritt, heißen die Elektroden („Elektrizitätswege“), und zwar die positive Elektrode Anode („Hinaufweg“), die negative Kathode („Hinabweg“). Die abgeschiedenen Bestandteile heißen Ionen (richtiger Ionten, die „Gehenden“), und zwar der zur Anode gehende Bestandteil das Anion (das „Hinaufgehende“), der zur Kathode gehende Bestandteil das Kation (das „Hinabgehende“).

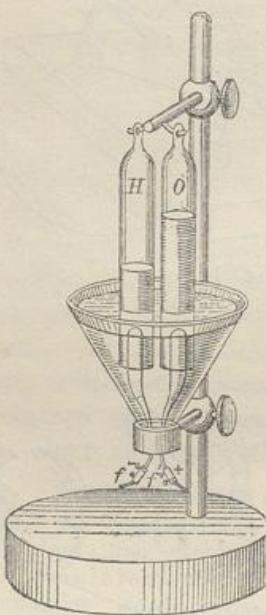


Fig. 174.
Wasserzersetzungssapparat.

denen Säurerestes auf das Lösungsmittel der Schwefelsäure, das Wasser, entstanden. Der schließliche Erfolg ist aber doch derselbe, als ob das Wasser zersetzt worden, die Schwefelsäure dagegen, da sie sich sofort wieder zurückbildet, unangetastet geblieben wäre; man kann daher den ganzen Vorgang immerhin als Wasserzersetzung bezeichnen.

In ganz ähnlicher Weise wie die Schwefelsäure werden Salze, die in Wasser gelöst sind, durch den galvanischen Strom zersetzt. Glaubersalz (schwefelsaures Natrium, Na_2SO_4) z. B. ist anzusehen als Schwefelsäure, in welcher der Wasserstoff durch Natrium (Na) vertreten ist. Demnach wird zunächst Natrium am negativen, der Schwefelsäurerest am positiven Pol sich ausscheiden; das Natrium aber entzieht dem Wasser Sauerstoff, um Natronlauge (Natriumhydroxyd, $NaHO$) zu bilden ($Na_2 + 2H_2O = 2NaHO + H_2$), und der Schwefelsäurerest ergänzt sich wie vorhin zu Schwefelsäure, indem er Wasserstoff aus dem Wasser entnimmt und Sauerstoff frei macht. Es werden sich daher wiederum Sauerstoff- und Wasserstoffgas am positiven und negativen Pol entwickeln, außerdem wird aber dort freie Schwefelsäure, hier Natronlauge auftreten. Man kann letztere Produkte sichtbar nachweisen, wenn man die an sich farblose Glaubersalzlösung durch Blaukrautabkochung violett färbt und sie nun in einem U-förmig gestalteten Gefäß (Fig. 175) der Elektrolyse unterwirft. Die Flüssigkeit wird alsdann am positiven Pol durch die Säure rot, am negativen durch die Lauge grün gefärbt.

Wenn das in dem gelösten Salz enthaltene Metall in Berührung mit Wasser bestehen kann, ohne letzteres zu zersetzen, so entwickelt sich am negativen Pol kein Wasserstoffgas, sondern das Metall selbst lagert sich auf der Polplatte ab. Dies geschieht z. B., wenn man den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kupfervitriol (schwefelsaurem Kupfer, $CuSO_4$) leitet; die Kathode bedeckt sich mit einem zusammenhängenden Überzug von metallischem Kupfer, an der Anode dagegen erscheinen freie Schwefelsäure und Wasserstoffgas. Macht man die Anode aus Kupfer, so ergänzt sich der hier ausgeschiedene Schwefelsäurerest durch Aufnahme von Kupfer zu Kupfervitriol, und es findet keine Wasserzersetzung und demnach auch keine Sauerstoffentwicklung statt; es wird nur Kupfer an der Anode aufgelöst und gleichzeitig ebensoviel auf der Kathode abgelagert. Will man derartige Einwirkungen der ausgeschiedenen Bestandteile auf die Polplatten vermeiden, so macht man sie, wie bei den beschriebenen Zerstreuungsapparaten, aus Platin, weil dieses Metall chemischen Angriffen am wenigsten ausgesetzt ist.

Manche Metalle, z. B. Silber und Blei, scheiden sich kristallisch aus. Man kann den Vorgang der Ausscheidung vielen Zuschauern zugleich sichtbar machen, wenn man ein Bild der mit

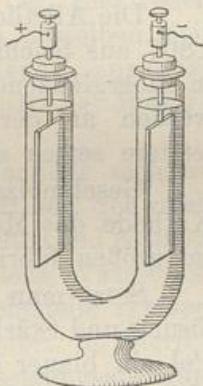


Fig. 175.
U-förmiger
Zerstreuungsapparat.

parallelen Glaswänden versehenen Zersetzungszelle, welche eine Lösung von essigsaurem Blei und zwei Bleielektroden enthält, mittels einer Linse auf einen Schirm projiziert. An der Kathode erscheinen die Bleikriställchen in baumförmigen Wucherungen (Bleibaum, arbor saturni), welche, wenn man den Strom umkehrt, sich wieder auflösen und an der anderen Elektrode erscheinen.

Die Alkalien und Erden hatten für unzerlegbar gegolten, bis Davy 1807 aus feuchtem Atzkali (Kaliumhydroxyd, *KHO*) das Kaliummetall in silberglänzenden Kugelchen gewann; bei der Elektrolyse von *2KOH* werden an der Kathode *2K*, an der Anode *2OH* abgeschieden; letztere setzen sich in $H_2O + O$ um.

Geschmolzene Metallchloride liefern Chlor an der Anode, an der Kathode das Metall. Magnesium und namentlich Aluminium werden im großen fabrikmäßig durch Elektrolyse dargestellt.

Setzt man die Poldrähte einer Batterie auf ein mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister befeuchtetes Papier, so entsteht am positiven Pol ein blauer Fleck, indem das hier abgeschiedene Jod den Kleister blau färbt. Man kann sich daher eines solchen Papiers bedienen, um die Pole zu unterscheiden. In den Handel wird unter dem Namen Polreagenzpapier ein Papier gebracht, das mit einer Salzlösung getränkt ist, der ein wenig Phenolphthalein zugesetzt ist. Unter dem negativen Pol entsteht hier ein roter Fleck.

Die schon lange vor der Entdeckung Galvanis von Sulzer (1760) gemachte Beobachtung, daß zwei Stücke verschiedener Metalle (Kupfer und Eisen) miteinander in Berührung gebracht und mit den freien Enden auf und unter die Zunge gelegt, eigentümliche Geschmacksempfindungen hervorrufen, beruht auf Elektrolyse. Man kann in der Tat die Natur der Pole durch den Geschmack erkennen; der positive Pol auf die Zunge gebracht schmeckt sauer, der negative laugenhaft.

208. Elektrolytische und metallische Leitung. Die Flüssigkeiten, welche den Strom leiten, sind stets Lösungen (200) und leiten nach den obigen Erfahrungen den elektrischen Strom auf ganz andere Weise als ein Metall; während ein metallischer Leiter beim Durchgang des Stromes keine chemische Veränderung erfährt, leitet eine Flüssigkeit (wenn sie nicht selbst ein Metall ist, wie das Quecksilber) den Strom nur, indem sie chemisch zersetzt wird; Flüssigkeiten, welche durch den Strom nicht zersetzt werden, leiten ihn auch nicht, wie z. B. reines Wasser, Alkohol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff. Die Unterscheidung Voltas zwischen Leitern erster und zweiter Klasse ist daher wohl begründet; jene umfassen die Metalle und Kohle, diese die Elektrolyte.

Die chemische Zersetzung des Elektrolyten vollzieht sich aber nicht in seinem Innern, sondern an den Elektroden. Die Bestandteile des Elektrolyten wandern also in der Flüssigkeit nach entgegengesetzten Richtungen, das Kation nach der Kathode, das Anion nach der Anode, und scheiden sich an den Elektroden ab. Die Bewegung