



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Lehrbuch der Experimentalphysik

Lommel, Eugen von

Leipzig, 1908

210. Theorie der Elektrolyse

[urn:nbn:de:hbz:466:1-83789](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-83789)

Gasmenge. Hieraus folgt, daß die in derselben Zeit zersetzten Mengen eines Elektrolyts der Stromstärke proportional sind.

210. **Theorie der Elektrolyse.** Die beschriebenen Tatsachen der Elektrolyse finden ihren einfachsten zusammenfassenden Ausdruck in der Vorstellung, daß in dem Elektrolyten die Bewegung der Elektrizität durch die Bewegung der materiellen Teilchen vermittelt wird, daß die Ionen, die in den Elektrolyten nach entgegengesetzten Richtungen wandern, elektrische Ladungen mit sich führen, die sie bei ihrer Abscheidung an die Elektroden abgeben. Der elektrische Strom in dem Elektrolyten ist also ein „Konvektionsstrom“. Bei der Schwefelsäure, dem Glaubersalz, dem Kupfervitriol führen Wasserstoff, Natrium, Kupfer, die nach der Kathode wandern, positive Ladung mit sich, der Schwefelsäurerest (SO_4), der nach der Anode wandert, negative Ladung. Diese Ladungen sind nicht bloß für die entgegengesetzten Bestandteile eines und desselben Elektrolyten entgegengesetzt gleich groß, sondern sie sind nach dem zweiten Faradayschen Gesetz auch für verschiedene Elektrolyten gleich groß; zwei Atome Wasserstoff führen so viel Elektrizität mit sich, wie zwei Atome Natrium oder ein Atom Kupfer. In den chemischen Verbindungen vertritt ein Atom Kupfer zwei Atome Wasserstoff; man nennt deswegen Kupfer zweiwertig gegenüber dem einwertigen Wasserstoff, oder sagt, daß Kupfer zwei Valenzen, Wasserstoff, Natrium nur eine Valenz habe. Dann kann man die obigen Tatsachen auch so aussprechen: an jeder freien Valenz eines Ions haftet die gleiche Menge Elektrizität.

Ursprünglich nahm man an, daß der Strom die Spaltung des Elektrolyten in diese entgegengesetzt geladenen Bestandteile bewirke. Da aber schon die geringste elektromotorische Kraft Zersetzung hervorruft, so machte Clausius (1857) die Annahme, daß die Bestandteile des Elektrolyten sich in einem Zustande beständigen Zerfallens und Wiedervereinigens befänden, und daß die elektrische Kraft nur auf diejenigen Teilchen wirkte, die augenblicklich aus dem Molekularverbande gelöst wären. Diese Anschauung ist in neuester Zeit noch weiter ausgebildet worden. Die elektrolytischen Flüssigkeiten sind Lösungen und besitzen eine Reihe von Eigenschaften (osmotische Steighöhe, Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung), die wir als Folgen des osmotischen Drucks des gelösten Stoffs auffassen oder mit ihm in Zusammenhang bringen können. Die Untersuchung dieser Eigenschaften hat nun für die Elektrolyte zu der merkwürdigen Erfahrung geführt, daß bei ihnen der osmotische Druck immer größer ist, als er nach Konzentration und Molekulargewicht (vgl. 88) sein sollte. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Zahl der in Lösung befindlichen Teilchen, von der ja, nach der kinetischen Auffassung, die Größe des Drucks abhängt, in dem Elektrolyten größer ist, als z. B. in einer äquimolekularen Zuckerlösung, und diese Vergrößerung der Zahl der Teilchen läßt sich in einfacher Weise darauf zurückführen, daß die Moleküle des gelösten Stoffs sich zum Teil in zwei

unabhängig voneinander wirkende Bestandteile gespalten oder dissoziiert haben. Man hat ferner gefunden, daß die Fähigkeit der Elektrolyte, den galvanischen Strom zu leiten, mit ihrem von den Gesetzen der gewöhnlichen Lösungen abweichenden Verhalten parallel geht und um so größer ist, je mehr dissoziierte Moleküle in der Lösung vorhanden sind. Die dissoziierten Moleküle vermitteln also die Stromleitung oder den Transport der Elektrizitäten; daher kommt man zu der Vorstellung, daß in den Elektrolyten der gelöste Stoff nicht in zwei neutrale, sondern in zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Bestandteile, oder in Ionen gespalten sei. (Elektrolytische Dissoziation, Arrhenius, 1887.)

Die Ionen sind in den Elektrolyten vollkommen frei beweglich zu denken. Indem an jeder Stelle gleich viel positive und negative Ionen vorhanden sind, herrscht überall der neutrale elektrische Zustand. Taucht man nun die Polplatten einer galvanischen Batterie in die Flüssigkeit, so zieht die positiv geladene Anode die negativen Ionen an und stößt die positiven ab; ebenso zieht die negativ geladene Kathode die positiven Ionen an und stößt die negativen ab. Durch diese Kräfte werden die Ionen in Bewegung gesetzt, die positiven Ionen nach der Kathode, die negativen Ionen nach der Anode zu. An den Elektroden kehren die Ionen in den neutralen Zustand zurück, indem ihre Ladungen andauernd durch die von der Batterie gelieferten entgegengesetzten Elektrizitäten ausgeglichen werden, wodurch der gesamte Bewegungszustand andauernd erhalten wird. Die Bewegungen der Ionen vollziehen sich unter den sehr großen Hindernissen, die aus der hemmenden (Reibungs-) Wirkung des umgebenden Mittels entspringen. Die Geschwindigkeit der Ionenbewegung nach der Anode oder Kathode zu ist daher außerordentlich klein; ein Silberion z. B. bewegt sich in Wasser, wenn das Potential auf 1 cm um 1 Volt abnimmt, in Richtung dieses Potentialgefälles mit einer Geschwindigkeit von 0,00056 cm/sec, d. h. es braucht 1 Stunde, um 2 cm zurückzulegen. Die Geschwindigkeit der Ionen ist der treibenden Kraft proportional, und wächst daher mit der elektromotorischen Kraft der angewandten Batterie. Da die Dimensionen der Ionen verschieden sind, so sind es auch die Reibungshindernisse, die sie finden. Daher wandern die Ionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten; am schnellsten wandert das Wasserstoffion, dessen Geschwindigkeit unter gleichen Umständen 6 mal größer ist als diejenige des Silberions. Diese Zahlen ergeben sich aus Versuchen über die Konzentrationsänderungen, die bei der Elektrolyse in einer Lösung eintreten, und die infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen im allgemeinen für die Umgebung der Anode und der Kathode ungleich sind (Überführungszahlen. Hittorf, 1853, F. Kohlrausch, 1879).

211. **Voltameter.** Da an jeder Valenz eines Atoms eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge haftet, so ist die Gesamtmenge eines