

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Elementare Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus**

**Thompson, Silvanus Phillips**

**Tübingen, 1897**

Kapitel XI. Elektro-Chemie

## KAPITEL XI.

# ELEKTRO-CHEMIE.

### XLVII. VORLESUNG: *Elektrolyse.*

**482. Elektromotorische Kraft der Polarisation.** Nachdem wir die einfachen Gesetze über die chemische Wirkung des Stromes in der 19. Vorlesung festgestellt haben, müssen wir noch das Verhältnis zwischen der chemischen Energie und ihrem elektrischen Aequivalent betrachten. Jedesmal, wenn ein Elektrolyt von einem Strome zersetzt wird, haben die getrennten Ionen das Bestreben, sich wieder zu vereinigen; dieses Bestreben nennt man gewöhnlich »chemische Verwandtschaft«. Wird z. B. schwefelsaures Zinkoxyd ( $\text{ZnSO}_4$ ) in Zn und  $\text{SO}_4$  zerlegt, so hat das Zink das Bestreben, sich wieder in der Lösung aufzulösen und so die potentielle Energie des Systems auszudehnen. Löst sich aber Zink in Schwefelsäure auf, so entsteht dadurch eine E.M.K. von bestimmter Grösse; und um das Zink von der Schwefelsäure fern zu halten, ist eine E.M.K. erforderlich, die mindestens ebenso gross wie jene ist und die entgegengesetzte Richtung hat. Wird angesäuertes Wasser in einem Voltmeter zersetzt, so haben wiederum die getrennten Wasserstoff- und Sauerstoffatome das Bestreben, sich wieder zu vereinigen und rufen eine entgegengesetzte E.M.K. von nicht weniger als 1,47 Volt hervor. Diese entgegengesetzte E.M.K., welche thatsächlich ein Maß ihrer chemischen Verwandtschaft ist, heisst die elektromotorische Kraft der Polarisation. Dieselbe lässt sich in jedem Wasser-

voltmeter (Art. 238) beobachten, indem man einfach die Verbindung der Drähte mit der Batterie unterbricht und dieselben mit einem Galvanometer verbindet; man beobachtet alsdann einen Strom, welcher durch das Voltmeter von der Wasserstoffelektrode nach der Sauerstoffelektrode zurückfließt. Die Polarisierung in einem Volta'schen Elemente (Art. 170) erzeugt in ganz analoger Weise eine entgegengesetzte E.M.K.

Da nun die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff durch eine E.M.K. von 1,47 Volt dargestellt wird, so ist klar, dass weder ein Element noch eine Batterie Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen kann, wenn dieselben nicht eine E.M.K. von *mindestens* 1,47 Volt besitzen. Bei jedem Elektrolyt ist ein Minimum von E.M.K. erforderlich, um eine vollständige kontinuierliche Zersetzung zu erzeugen.

**483. Theorie der Elektrolyse.** Angenommen, ein Strom führe die Elektrizitätsmenge  $Q$  durch einen Stromleiter, in welchem eine entgegengesetzte elektromotorische Kraft  $E$  besteht; die Arbeit, welche verrichtet wird, wenn  $Q$  Elektrizitätseinheiten dieser E.M.K. entgegen bewegt werden, ist gleich  $E \cdot Q$ . (Sind  $E$  und  $Q$  in absoluten C.G.S. Einheiten ausgedrückt, so bedeutet  $E \cdot Q$  Erg.) Die totale Energie des Stromes, welche zur Erzeugung von Wärme oder mechanischer Bewegung tauglich ist, wird um diese Grösse vermindert; letztere stellt die Arbeit dar, die gegen die in Frage kommende E.M.K. verrichtet wird.

Wir können aber noch in anderer Weise zu einem Ausdruck für dieselbe Arbeitsgrösse gelangen. Denn die Elektrizitätsmenge setzt bei ihrem Durchgange durch das Element eine bestimmte Menge von Metall ab; diese Metallmenge könnte verbrannt oder in Säure wieder aufgelöst werden, indem sie ihre potentielle Energie als Wärme von sich giebt, und da das mechanische Wärmeäquivalent bekannt ist, so kann die äquivalente Arbeitsmenge berechnet werden.  $Q$  Elektrizitätseinheiten bewirken die Ablagerung von  $Q \cdot z$  Gramm eines Jon, dessen absolutes elektrochemisches Aequivalent den Wert  $z$  hat. (Für Wasserstoff ist z. B.  $z = 0,0001038$  Gramm, d. h. nach der Tabelle des

Art. 235 der 10fache Betrag, welcher von 1 Coulomb abgesetzt wird, denn das Coulomb ist der 10. Teil der absoluten C.G.S.-Einheit der Elektrizitätsmenge.) Bedeutet  $H$  die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche 1 Gramm des Körpers entwickelt, wenn er die betreffende Verbindung eingeht, so giebt  $QzH$  den in Wärmeeinheiten ausgedrückten Wert der chemischen Arbeit an, welche durch das Fliessen der  $Q$  Einheiten verrichtet wird; und dieser Wert kann ohne weiteres in Arbeitseinheiten verwandelt werden, wenn wir mit dem Joule'schen Aequivalente  $\mathcal{F}$  ( $=42 \cdot 10^6$ ) multiplizieren. (Vergl. die Tabelle des folg. Art.)

Es ergibt sich also folgende Gleichung:

$$E \cdot Q = Q \cdot z \cdot H \cdot \mathcal{F}, \text{ folglich } E = z \cdot H \cdot \mathcal{F},$$

d. h. in Worten: *Die elektromotorische Kraft eines chemischen Prozesses ist gleich dem Produkte des elektrochemischen Aequivalents des getrennten Ion und seiner in dynamischen Einheiten ausgedrückten Verbindungswärme.*

Beispiele. 1) Die E.M.K. des Wasserstoffs, welcher sich mit Sauerstoff zu verbinden strebt. Für Wasserstoff ist  $z = 0,0001038$ ;  $H$  (Verbindungswärme eines Grammes) = 34000 Gramm-Grad-Einheiten;  $\mathcal{F} = 42 \cdot 10^6$ .

$0,0001038 \cdot 34000 \cdot 42 \cdot 10^6 = 1,48 \cdot 10^8$  absolute Einheiten der E.M.K.  
oder = 1,48 Volt.

2) Die E.M.K. des Zinks, welches sich in Schwefelsäure auflöst.  $z = 0,00337$ ;  $H = 1670$  (nach Julius Thomsen);  $\mathcal{F} = 42 \cdot 10^6$ ;  
 $0,00337 \cdot 1670 \cdot 42 \cdot 10^6 = 2,364 \cdot 10^8$  oder 2,364 Volt.

3) Die E.M.K. des Kupfers, welches sich in Schwefelsäure auflöst.  $z = 0,00327$ ,  $H = 909,5$ ;  $\mathcal{F} = 42 \cdot 10^6$ ;  
 $0,00327 \cdot 909,5 \cdot 42 \cdot 10^6 = 1,249 \cdot 10^8$  oder = 1,249 Volt.

4) Die E.M.K. eines Daniell'schen Elementes. Hier wird an dem einen Pole Zink aufgelöst und es bildet sich schwefelsaures Zinkoxyd, so dass durch diesen chemischen Prozess eine + elektromotorische Kraft erzeugt wird; an dem andern Pole wird Kupfer durch den Strom aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd abgesetzt, und es entsteht dadurch eine entgegengesetzte (oder —) elektromotorische Kraft. Die des Zinks

beträgt, wie oben gezeigt wurde, + 2,364 Volt, die des ausgeschiedenen Kupfers — 1,249. Folglich ist die resultierende E.M.K. des Elements (bei Vernachlässigung der geringen elektromotorischen Kraft, welche an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftritt)  $2,364 - 1,249 = 1,115$  Volt. Dieser Wert stimmt annähernd mit dem in Art. 176 auf praktischem Wege gefundenen überein. Derselbe ist zur Elektrolyse des Wassers nicht ausreichend, dagegen vermögen 2 Daniell'sche Elemente, hinter einander geschaltet, das Wasser mit Leichtigkeit zu elektrolysieren.

Da eine Pferdekraft-Stunde = 746 Watt-Stunden = 746 Ampère-Stunden bei 1 Volt ist, so ist die Anzahl der Ampère-Stunden bei  $V$  Volt gleich  $746 : V$ . Da nun das Gewicht des in einem Elemente verbrauchten Zinks 1,213 g pro Ampère-Stunde beträgt (falls ohne Verlust gearbeitet wird), so ist der Verbrauch des Zinks pro Pferdekraft-Stunde gleich  $\frac{746}{V} \cdot 1,213$  g.

Folglich darf die Zinkmasse, welche verbraucht wird, um in einer Batterie von Elementen eine Pferdekraft-Stunde zu erzeugen, nicht weniger als  $746 \cdot 1,213$  g, dividiert durch die nützlichen Volt eines einzelnen Elements betragen.

Ein äquivalenter Betrag erregender und depolarisierender Chemikalien wird ebenfalls verbraucht, und hierdurch erhöhen sich die Gesamtunkosten. Es ist offenbar, dass Zink konsumierende Battereien mit durch Dampf getriebenen Dynamomaschinen auf keinen Fall konkurrieren können, was den Preis anbetrifft. Der thatsächliche Kostenpunkt für Kohlen beträgt in den Londoner Zentralstationen 8 bis 13 Pfennig pro »Einheit«; und der gesetzliche Maximalpreis, den eine Gesellschaft in Grossbritannien für elektrische Energie zu beanspruchen hat, beträgt M. 0,68 pro »Einheit« (vergl. Art. 435).

**484. Elektrochemische Kraft der Metalle.** Die nachstehende Tabelle giebt die E.M.K. der verschiedenen Metalle an, wie dieselben nach der Methode des vorigen Art. aus ihren elektrochemischen Äquivalenten und aus der Wärme berechnet

worden ist, welche entwickelt wird, wenn sich eine solche Menge des Metalls mit Sauerstoff verbindet, welche elektrochemisch einem Gramm Wasserstoff äquivalent ist. Die Zahlen der zweiten Reihe geben die Kalorien an. Die Zahlen der dritten Reihe sind aus denen der zweiten berechnet, durch Multiplikation mit dem elektrochemischen Aequivalent des Wasserstoffs sowie dem Joule'schen Aequivalent ( $42 \cdot 10^6$ ), und durch Division durch  $10^8$ , um auf Volt zu reduzieren. Die elektromotorischen Kräfte (in Volt), welche in Bezug auf verdünnte Schwefelsäure beobachtet worden sind, sind des Vergleichs halber mit angeführt.

Körper.	Verbrennungswärme.	Berechnete E.M.K.		Beobachtete E.M.K.
		bezogen auf Sauerstoff	bezogen auf Zink	
Kalium . . . . .	69,800	3,01	+ 1,18	+ 1,13
Natrium . . . . .	67,800	2,91	+ 1,09	—
Zink . . . . .	42,700	1,83	0	0
Eisen . . . . .	34,120	1,55	— 0,28	—
Wasserstoff . . . . .	34,000	1,47	— 0,36	—
Blei . . . . .	25,100	1,12	— 0,71	— 0,54
Kupfer . . . . .	18,760	0,80	— 1,08	— 1,047
Silber . . . . .	9,000	0,39	— 1,44	—
Platin . . . . .	7,500	0,33	— 1,50	— 1,53
Kohle . . . . .	2,000	0,09	— 1,74	—
Sauerstoff . . . . .	0	0	— 1,83	— 1,85
Salpetersäure . . . . .	— 6,000	— 0,26	— 2,09	— 1,94
Braunstein . . . . .	— 6,500	— 0,29	— 2,12	— 2,23
Bleisuperoxyd . . . . .	— 12,150	— 0,52	— 2,35	— 2,52
Ozon . . . . .	— 14,800	— 0,63	— 2,46	— 2,64
Mangansäure . . . . .	— 25,070	— 1,09	— 2,92	— 3,03

Die Aufeinanderfolge, in welcher diese Metalle aufgezählt sind, ist in der That nichts anderes, als die Reihenfolge der Oxydierbarkeit der Metalle (in der Umgebung von verdünnter Schwefelsäure); denn dasjenige Metall strebt am meisten zu

oxydieren, welches beim Oxydieren die grösste Energie entwickeln kann. Die Tabelle giebt auch die Reihenfolge, in welcher die Metalle einander zu ersetzen befähigt sind (in einer Lösung von Schwefelsäure). In dieser Reihe sind ferner die zuletzt stehenden Metalle diejenigen, welche von einem elektrischen Strome aus zwei oder mehreren derselben enthaltenden Lösungen zuerst ausgeschieden werden; denn dasjenige Metall wird zuerst ausgeschieden, welches den geringsten Aufwand an Energie erfordert, um von den Atomen getrennt zu werden, mit denen es verbunden war.

**485. Allgemeine Gesetze über elektrolytische Vorgänge.** Neben Faraday's quantitativen Gesetzen, welche in Art. 235 angegeben sind, sind noch folgende von Wichtigkeit:

a) Jeder Elektrolyt wird in zwei Teile zersetzt, in ein Anion und in ein Kation, welche selbst wieder einfach oder zusammengesetzt sein können. Für den Fall einfacher binärer Verbindungen, wie z. B. Kochsalz,  $\text{NaCl}$  sind die Ionen einfache Elemente. In andern Fällen werden die Produkte oft durch sekundäre Wirkungen kompliziert. Es ist sogar möglich, eine Legierung zweier Metalle — z. B. Messing — aus einem Gemenge von Zink- und Kupfer-Cyanit auszuscheiden.

b) Bei binären Verbindungen und den meisten metallischen Lösungen wird das Metall durch den Strom da abgesetzt, wo derselbe das Element verlässt, an der Kathode.

c) Wässrige Salzlösungen der Alkalien und alkalischen Erden setzen kein Metall ab, sondern entwickeln Wasserstoff infolge einer sekundären Wirkung des Metalls auf das Wasser. Aus *starken* Lösungen von Aetzkali und Soda vermochte Davy metallisches Kalium und Natrium herzustellen, welche vorher unbekannt waren. Werden Quecksilberelektroden angewendet, so erhält man ein Amalgam jener beiden Metalle an der Kathode. Das sogenannte Ammonium-Amalgam erhält man, wenn man eine warme, starke Lösung von Salmiak zwischen Quecksilberelektroden elektrolysiert.

d) Nach ihrem elektrolytischen Verhalten lassen sich die

Körper in eine solche Reihe bringen, dass jeder Körper der Tabelle sich als Kation (oder als »elektropositiv«) erweist, wenn er aus seiner Verbindung mit einem andern Körper, der in der Tabelle weiter unten steht, elektrolysiert wird. In einer solchen Reihe stehen die oxydierbaren Metalle, wie Kalium, Natrium, Zink etc. zuletzt; voran gehen die weniger oxydierbaren oder »elektronegativen« Metalle. Die Reihenfolge richtet sich nach der Natur, Stärke und Temperatur der benutzten Lösung.

e) Aus einer Lösung von mehreren metallischen Salzen scheidet das am wenigsten elektropositive nicht zuerst aus, falls der Strom in Bezug auf die Grösse der Kathode stark genug ist, um die Lösung in der Nachbarschaft derselben zu schwächen. Um Legierungen auszuscheiden, ist eine Lösung erforderlich, in welcher beide Metalle sich mit derselben E.M.K. auflösen.

f) Die frei gewordenen Ionen erscheinen nur an den Elektroden.

g) Für jeden Elektrolyt ist ein *Minimum an elektromotorischer Kraft* erforderlich, wenn eine vollständige Elektrolyse erreicht werden soll. (Vergl. Art. 486.)

h) Hat der Strom eine geringere elektromotorische Kraft als das erforderliche Minimum, so kann die Elektrolyse beginnen und anfangs ein schwacher Strom fließen, aber es werden keine Ionen frei, indem der Strom vollständig gehemmt wird, sobald die entgegengesetzte elektromotorische Kraft der Polarisation gleich der des elektrolysierenden Stromes geworden ist.

i) Es tritt keine entgegengesetzte elektromotorische Kraft der Polarisation auf, wenn die Elektrolyse von einer Anode desselben Metalles bewerkstelligt wird, welches an der Kathode abgesetzt wird. Das schwächste Element genügt, um Kupfer aus Kupfervitriol auszuscheiden, wenn die Anode eine Kupferplatte ist.

j) Sind die Ionen Gase, so ist der Druck von Einfluss. Bei einem Drucke von 300 Atmosphären wird angesäuertes Wasser noch elektrolysiert, aber unter Umständen sammelt sich

an der Anode eine Säureschicht an, welche dicht genug ist, um nicht zu leiten, so dass der Strom unterbrochen wird.

k) Die chemische Arbeit, welche von einem Strom in einem elektrolytischen Becher verrichtet wird, ist dem Minimum der elektromotorischen Kraft der Polarisation proportional.

l) Obgleich die elektromotorische Kraft der Polarisation dieses Minimum überschreiten kann, so tritt doch die Arbeit, welche der Strom beim Ueberwinden dieses Ueberschusses an elektromotorischer Kraft verrichtet, nicht als chemische Arbeit auf, denn kein Ion wird mehr frei; dagegen erscheint die Arbeit als eine neu hinzutretende Wärmemenge (oder »lokale Wärme«), welche in dem elektrolytischen Becher entwickelt wird.

m) Das Ohm'sche Gesetz gilt für elektrolytische Leitung ebensogut wie für metallische Konduktoren.

n) Unter den sekundären Wirkungen, welche hierbei zu Tage treten können, sind folgende die wichtigsten: — 1) Die Ionen können sich selbst zersetzen; wie  $\text{SO}_4$  in  $\text{SO}_3 + \text{O}$ . 2) Die Ionen können auf die Elektroden eine Gegenwirkung ausüben; wird z. B. angesäuertes Wasser zwischen Zinkelektroden elektrolysiert, so wird kein Sauerstoff frei, infolge der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff. 3) Die Ionen können in einem anormalen Zustande frei werden. So wird z. B. Sauerstoff häufig in seinem aktiven Zustande als Ozon frei, besonders wenn übermangansaure Salze elektrolysiert werden. Der »naszierende« Wasserstoff, welcher bei der Elektrolyse von verdünnter Säure frei wird, hat besonders aktive chemische Eigenschaften. In gleicher Weise werden auch bisweilen die Metalle in anormalem Zustande ausgeschieden: Kupfer als schwarzer, staubiger Ueberzug; Antimon als rundliche, graue Körperchen (aus einer Lösung von Dreifach-Chlorür), welche eine eigentümliche Geneigtheit zum Explodieren haben. Wird eine Bleilösung elektrolysiert, so bildet sich eine Schicht Bleisuperoxyd *auf der Anode*. Besteht diese aus einer polierten Metallplatte, welche horizontal in die Flüssigkeit unterhalb eines als Kathode dienenden Platindrahtes gebracht wird, so findet die Ausscheidung in symmetrischen Ringen

von verschiedener Dicke statt, indem die stärkste Ausscheidung im Zentrum vor sich geht. Diese unter dem Namen Nobili'sche Ringe bekannten Ringe zeigen alle Farben des Regenbogens, eine Folge der Interferenz der in der Schicht zusammentreffenden Lichtwellen. Die Farben entsprechen in der That den Newton'schen Farbenringen dünner Platten, jedoch in umgekehrter Reihenfolge.

#### 486. Die Hypothesen von Grotthuss und Clausius.

Eine vollständige Theorie der Elektrolyse muss zweierlei erklären: 1) Die Bewegung der Elektrizität und 2) die Bewegung der Materie durch die Flüssigkeit des Bechers hindurch. Der letztere Punkt hat am meisten die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, da die »Wanderung der Jonen« (d. h. ihre Bewegung durch die Flüssigkeit) in zwei entgegengesetzten Richtungen und ihr Auftreten an den Elektroden allein auffallende Thatsachen sind.

Die von Grotthuss im Jahre 1805 aufgestellte Hypothese kann, wenn sie mit den neuern Ausdrücken in Einklang gebracht wird, diese Thatsachen ziemlich ausreichend erklären. Grotthuss nimmt an, dass, wenn zwei Metallplatten von ungleichem Potential in einen Becher gestellt werden, die erste in der Flüssigkeit erzeugte Wirkung die ist, dass die Moleküle der Flüssigkeit sich in unendlich vielen Ketten so anordnen, dass die das Molekül zusammensetzenden Atome nach einer bestimmten Richtung zeigen; indem das elektropositive Atom von der Kathode und das benachbarte elektronegative Atom von der Anode angezogen wird. (Dies setzt voraus, dass die das Molekül zusammensetzenden Atome ihre individuellen elektrischen Eigenschaften beibehalten.) Die Zeichnung in Fig. 259 zeigt für den Fall von Chlorwasserstoff eine Reihe von Molekülen 1, wo dieselben ganz unregelmässig liegen, und dann eine Reihe 2, wo dieselben so gruppiert sind, wie oben angegeben. Die nach der Annahme von Grotthuss stattfindende Wirkung besteht dann darin, dass längs der ganzen Reihe die einzelnen Atome sich von ihren zugehörigen Atomen lostrennen und sich mit andern verbinden, indem jedes Wasserstoffatom sich mit dem Chlor-

atom des benachbarten Moleküls vereinigt, und ein positives halbes Molekül Wasserstoff an der Kathode, ein negatives halbes Molekül Chlor an der Anode frei wird. Hierdurch würden

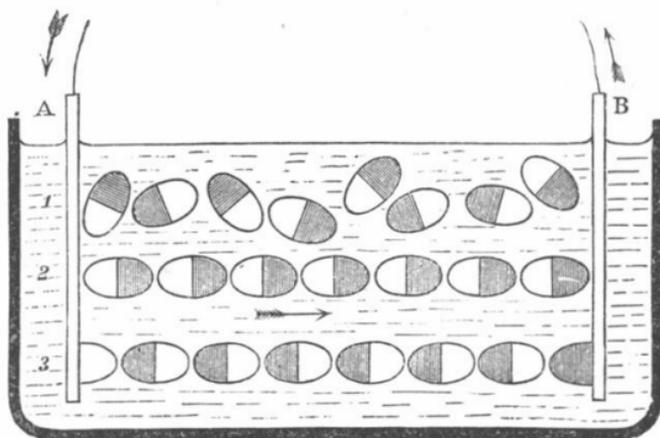


Fig. 259.

die Moleküle wie in der Reihe 3 gruppiert; und wenn sich der Vorgang wiederholte, so würde also eine doppelte Wanderung erfolgen, der Wasserstoffatome in der einen Richtung und der Chloratome in der andern, und zwar so, dass die frei gewordenen Atome nur an den Elektroden erschienen, und dass jedes auf diese Weise frei gewordene Atom eine bestimmte kleine elektrische Ladung an der Elektrode absetzte, wo es frei wurde<sup>1)</sup>.

Clausius versuchte die Grotthuss'schen Ideen mit der neuern kinetischen Theorie über die Konstitution der Flüssigkeiten in Einklang zu setzen. Danach müssen wir annehmen, dass im gewöhnlichen Zustande einer Flüssigkeit die Moleküle sich in beständiger Bewegung befinden, indem sie an einander vorbeigehen.

1) G. J. Stoney hat in neuerer Zeit aus der Grösse der Atome (wie dieselbe von Loschmidt und Kelvin bestimmt wurde) berechnet, dass für jede chemische Trennung eine Ladung von  $10^{-20}$  Coulomb fortgeführt wird. (E. Budde behauptet  $17 \cdot 10^{-20}$  Coulomb). Diese Grösse würde also die natürliche Atom-Ladung oder Einheit sein. Um ein Atom Wasserstoff aus einer Wasserstoffverbindung auszuscheiden, muss diese Elektrizitätsmenge hindurchgeschickt werden. Ein Atom Zink, oder irgend ein anderes zweiwertiges Metall aus seiner Verbindung auszuscheiden, erfordert den Durchgang einer doppelten Elektrizitätsmenge.

gleiten, und dass die Atome der Moleküle ebenfalls in Bewegung sind, sich fortwährend von einander losreißen und sich zu ähnlichen Gruppen wieder vereinigen, wobei ihre Bewegungen in allen möglichen Richtungen durch die Flüssigkeit vor sich gehen. Unter dem Einflusse einer elektromotorischen Kraft wird jedoch die *Richtung* dieser Bewegungen beschränkt, so dass ein Atom, welches sich im Verlaufe der gewöhnlichen Bewegungen von einer Gruppe trennt, das Bestreben hat, sich nach der Kathode oder nach der Anode zu bewegen; und falls die in Betracht kommende elektromotorische Kraft stark genug ist, um eine Wiedervereinigung zu verhindern, so werden diese Atome dauernd getrennt und sammeln sich um die Elektroden herum an. Diese Theorie hat den Vorzug, dass sie die leicht zu beobachtende Thatsache erklärt, dass eine elektromotorische Kraft, welche kleiner als das zur vollständigen Elektrolyse erforderliche Minimum ist, durch einen Elektrolyten für eine begrenzte Zeit einen schwachen Strom senden kann, bis nämlich die entgegengesetzte elektromotorische Kraft einen ebenso grossen Wert erreicht hat. Helmholtz nannte diese Erscheinung der teilweisen Elektrolyse die *elektrolytische Konvektion*; er nimmt an, dass sie durch die nicht verbundenen Atome bewirkt wird, welche schon vorher in der Flüssigkeit waren.

#### XLVIII. VORLESUNG: *Akkumulatoren.*

##### 487. **Akkumulatoren und sekundäre Batterien.**

Ein Voltameter oder eine Reihe von Voltametern, deren Elektroden mit Wasserstoff resp. Sauerstoff beladen sind, können als sekundäre Batterien dienen, in denen die Energie eines Stromes aufgespeichert und wieder gewonnen werden kann. Ritter, welcher im Jahre 1803 eine sekundäre Batterie konstruierte, benutzte Platinelektroden. Wir werden sehen, dass solche Elemente keine Elektrizität aufspeichern; was sie ansammeln, ist Energie, welche sie in Form von chemischer Arbeit ansammeln. Ein sekundäres Element gleicht einer Leydener Flasche, in sofern, als es ge-

laden und entladen werden kann. Die Restladungen Leydener Flaschen gleichen genau den Polarisations-Ladungen der Voltmeter, obgleich jene von geringer Grösse und bei ihrer Ausladung vorübergehend sind. Varley fand, dass 1 qcm Platinfolie in verdünnter Säure ebenso wirkt, wie ein Kondensator von circa 63 Mikrofarad Kapazität, falls auf eine Potential-Differenz von 1 Volt polarisiert wird. Gaston Planté konstruierte im

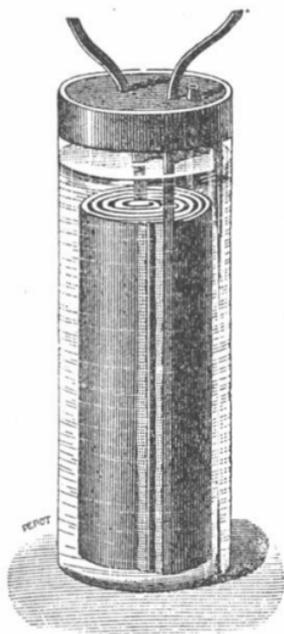


Fig. 260.

Jahre 1860 ein sekundäres Element, welches aus zwei Bleiplatten besteht, die, ohne sich zu berühren, als Elektroden aufgerollt sind und in verdünnte Schwefelsäure tauchen (Fig. 260). Um das Blei zu präparieren, wird dasselbe wiederholt durch Ströme in alternierender Richtung geladen, bis sich die Anode mit einer halb porösen Schicht von braunem Bleisuperoxyd überzieht und die Kathode in einen schwammigen, metallischen Zustand übergeht und so eine grosse Oberfläche von hoher chemischer Wirksamkeit bietet. Wenn eine sekundäre Batterie oder ein Akkumulator geladen wird, indem man dieselbe mit einer Dynamo oder mit einem andern kräftigen Stromerzeuger verbindet, so speichert sich an der Anode der Sauerstoff auf, während die Kathode durch den frei gewordenen Wasserstoff desoxydiert. Die Platten können mehrere Tage hindurch in diesem Zustande verharren und liefern so lange einen Strom, bis die beiden Bleioberflächen auf einen chemisch inaktiven Zustand gebracht worden sind. Die E.M.K. solcher Elemente erreicht während der Entladung eine Stärke von 1,85 bis 2 Volt. Planté hat in sinnreicher Weise Battereien solcher Elemente aufgestellt, so dass dieselben bei Parallel-Schaltung geladen und, hinter einander geschaltet, entladen werden können; sie geben dabei (für kurze Zeit) Ströme von ausserordentlicher Stärke. Im Jahre 1881

verbesserte Faure den Planté'schen Akkumulator, indem er die beiden Bleiplatten von vornherein mit einer Schicht Mennige bedeckte. Geht ein Strom durch das Element, um dasselbe zu laden, so wird die Mennige an der Anode mit Sauerstoff beladen und an der Kathode zuerst auf eine niedere Oxydationsstufe gebracht und dann in den schwammigen, metallischen Zustand übergeführt. Auf diese Weise wird für eine bedeutendere Dicke des arbeitenden Körpers gesorgt und dieser kann viel schneller angefertigt werden, als es bei den Planté'schen Elementen der Fall ist. Bei neueren Akkumulatoren wird die Mennige mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Teig verarbeitet und in die Löcher eines bleiernen Rostes gepresst, welcher so geformt ist, dass eine gute mechanische Befestigung möglich ist. Während des nun folgenden Prozesses der »Formierung« wird der erhärtete Teig auf der einen Platte reduziert und auf der andern oxydiert. Fig. 261 zeigt eine unter dem Namen E.P.S.-Element bekannte Batterie. Noch jetzt werden nach der Planté'schen Methode Akkumulatoren aus metallischem Blei angefertigt, welches zunächst auf mechanischem oder chemischem Wege an der Oberfläche fein zerteilt und dann durch fortgesetztes Laden »formiert« wird.

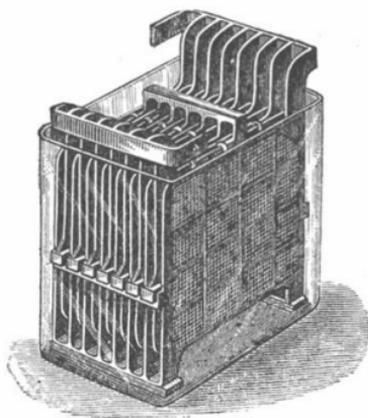


Fig. 261.

Elemente dieser Art sind nicht wie Teig-Elemente einer Zersetzung unterworfen und können schneller entladen werden. Um Akkumulatoren in gutem Zustande zu erhalten, muss man dieselben täglich vollständig laden (bis Blasen aufsteigen) und darf sie nicht zu schnell entladen. Die Verdünnung der Säure sollte 1,15 bis 1,21 betragen.

**488. Die Grove'sche Gasbatterie.** W. Grove konstruierte ein Element, bei welchem die gewöhnlichen Zink- und Kupferplatten durch Platinelektroden ersetzt sind, welche mit Wasserstoff-, resp. Sauerstoffgas in Berührung stehen. Jedes

dieser Gase wird an dem Platin zum Teil festgehalten, und dieses verhält sich dann wie zwei verschiedene Metalle.

Man hat versucht, mit Hilfe von Gasbatterien Elektrizität im grössern Maßstabe zu erzeugen. Mond und Langer fanden, dass die grösste E.M.K., welche ein Wasserstoff-Sauerstoff-Element mit fein zerteiltem Platin als Kollektor liefert, nur 0,97 beträgt, da die Differenz zwischen diesem Werte und dem theoretischen 1,47 durch Wärmeentwicklung verloren geht, welche eine Folge der Kondensation der Gase durch das Platin ist.

#### XLIX. VORLESUNG: *Galvanoplastik.*

**489. Elektrometallurgie.** Die Anwendungen der Elektrochemie auf die Gewerbe sind dreierlei Art: 1) Gewinnung der Metalle aus Lösungen ihrer Erze; ein Prozess, welcher von grossem Nutzen bei der genauen Münzprobe gewisser Erze ist, wie z. B. des Kupfers. 2) Vervielfältigung von Bildern, Gipsfiguren und Metallsachen durch Ablagerung des Metalls an der Kathode. 3) Ueberziehen von Gegenständen aus ordinärem Metall mit einer dünnen Schicht eines andern Metalls, wie Gold, Silber oder Nickel. Alle diese Anwendungen fasst man unter dem allgemeinen Namen *Elektrometallurgie* zusammen.

Es steht noch nicht fest, ob die Gewinnung des Aluminiums in dem elektrischen Schmelzofen teilweise elektrolytischer Natur ist, oder ob es ein rein chemischer Prozess ist. Aluminiumoxyd wird mit Holzkohle vermischt und zwischen die Enden zweier dicken Kohlestäbe in einem geschlossenen feuerfesten Schmelzofen gebracht, der mit Holzkohle bekleidet ist. Ein Strom von mehreren 1000 Ampère wird durch die Kohlestäbe geschickt, das Aluminiumerz schmilzt und das Metall sondert sich vom Sauerstoff. Das frei gewordene Aluminium lässt man gewöhnlich eine Legierung mit einem andern Metall, wie z. B. Kupfer, eingehen, welches vorher der Masse zugefügt wurde. Man erhält dann die berühmte Aluminium-Bronze. Reines Alu-

minium wird jetzt in grössern Mengen durch die Elektrolyse von geschmolzenem Kryolit gewonnen, einer Verbindung von Fluor, Aluminium und Natrium.

Ganz reines Kupfer erhält man in grössern Mengen, wenn man Anoden aus unreinem Kupfer in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt, wobei sich auf elektrolytischem Wege reines Kupfer an den Kathoden absetzt. Da die Unreinheiten, wie z. B. Arsenik, stärker elektronegativer sind, als Kupfer, so bleiben dieselben in dem Bade zurück.

**490. Elektrotypographie.** Im Jahre 1836 machte De la Rue die Beobachtung, dass das Kupfer, welches aus der Lösung ausgeschieden und auf der als Pol dienenden Kupferplatte abgesetzt wird, ein genauer Abdruck der Platte ist, bis auf die Schrammen derselben. Im Jahre 1839 gaben Jacobi in St. Petersburg, Spencer in Liverpool und Jordan in London, gestützt auf diese Thatsache und unabhängig von einander, eine Methode an, wie man vermittelst der Elektrolyse des Kupfers Abdrücke (im umgekehrten Relief) von Münzen, Stereotypplatten und Schmuckgegenständen erhalten kann. Eine weitere von Murray herrührende Verbesserung war der Gebrauch von Gips- oder Wachformen, welche mit einer Graphitschicht überzogen sind, um eine leitende Oberfläche herzustellen, auf welcher der Niederschlag vor sich gehen kann. Jacobi nannte diesen Prozess *Galvanoplastik*, ein Ausdruck, den man jetzt allgemein durch den Ausdruck **Elektrotypographie** ersetzt hat.

Elektrotypen des Kupfers lassen sich leicht anfertigen, indem man eine geeignete Form in einem Becher aufstellt, welcher eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol enthält und dann einen Strom einer Batterie durch das Element schickt; die Form bildet die Kathode und eine Kupferplatte die Anode, welche sich allmählich in der Flüssigkeit auflöst und zwar in genau demselben Verhältnis, wie die Ablagerung an der Kathode stattfindet. Dieser Gebrauch einer besonderen Batterie ist bequemer, als wenn man die Elektrotypen in einem Elemente einer Daniell'schen Batterie hervorbringt. Diese Methode kommt heutzutage

vielfach in Anwendung, um getriebene Ornamente und andere Kunstwerke nachzubilden und Holzschnitte zu vervielfältigen. Fast alle Illustrationen dieses Buches z. B. sind von Elektrotypen abgedruckt und nicht von den ursprünglichen Holzblöcken, welche nicht lange genug vorhalten würden.

Bei allen galvanoplastischen Versuchen hängt der Erfolg wesentlich von der geeigneten Stromdichte ab. Um Metalle niederzuschlagen, welche stärker positiv als Wasserstoff sind, wie z. B. Zink oder Chrom, thut man gut, konzentrierte Lösungen und hohe Stromdichten zu verwenden. Bei Metallen, welche nicht sehr stark positiv sind, wie z. B. Kupfer und Silber, ist eine geringere Stromdichte geeignet. Um einen guten festen Kupferüberzug zu erhalten, ist ein Strom von höchstens 15 Ampère pro Quadratfuss der Kathodeoberfläche zu empfehlen. Wird ein schnellerer Niederschlag verlangt, so verwende man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer, welche man in lebhafter Wallung erhalte.

Um Eisen niederzuschlagen, wird eine sehr grosse Eisenplatte als Anode, sowie eine Salmiaklösung benutzt. Dieser Lösung wird auf die Weise Eisen zugeführt, dass man den Strom eine Zeit lang durch das Bad hindurchschickt, bevor man den mit einer Stahlschicht zu überziehenden Gegenstand hineinbringt.

**491. Galvanische Vergoldung und Versilberung.** Im Jahre 1801 machte Wollaston die Beobachtung, dass ein Stück Silber, welches mit einem stärker positiven Metall verbunden wird, sich mit einer Kupferschicht überzieht, wenn man dasselbe in eine Kupferlösung stellt; und im Jahre 1805 vergoldete Brugnatelli zwei silberne Medaillen, indem er sie als Kathoden eines mit einer Goldlösung gefüllten elektrolytischen Bechers nahm. Darauf führte Elkington die galvanische Vergoldung und Versilberung um das Jahr 1840 in das Gewerbe ein. Bei diesen Prozessen wird ein schlechteres Metall, wie z. B. Argentan (eine Legierung von Zink, Kupfer und Nickel) mit einer dünnen Schicht von Gold oder Silber überzogen, indem man im erstern Falle eine Lösung von Cyangold und Kalium, im zweiten Falle eine solche von Cyansilber und Kalium verwendet.

Fig. 262 zeigt eine Batterie und ein Versilberungsgefäß, welches die Silberlösung enthält. An der Anode befindet sich eine Platte metallischen Silbers, welches sich in der Flüssigkeit

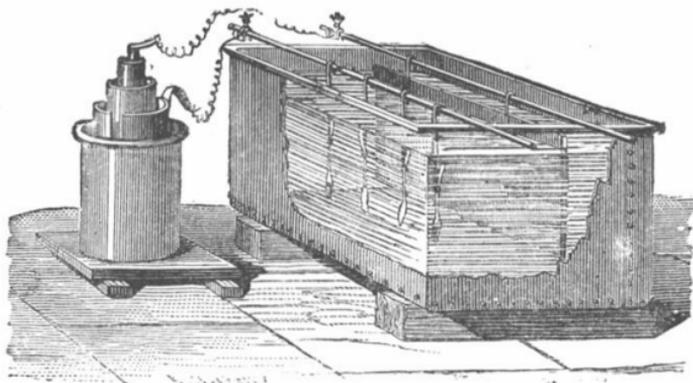


Fig. 262.

auföst. An der Kathode sind Löffel, Gabeln oder andere Gegenstände aufgehängt, welche mit einem Silberüberzuge versehen werden sollen. Wird der Lösung etwas Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so nimmt das sich niederschlagende Metall eine glänzende Oberfläche an. Ist der Strom zu stark und der Niederschlag infolge dessen zu schnell, so wird das abgesetzte Metall graulich und kristallinisch.

Beim Versilbern oder Vergolden eiserner Gegenstände überzieht man dieselben gewöhnlich erst mit einer dünnen Kupferschicht. Beim Vergolden unedler Metalle, wie z. B. des Zinns, werden dieselben ebenfalls erst mit Kupfer belegt. Das Vergolden der Innenseite von Krügen und Tassen geschieht in der Weise, dass dieselben mit der Goldlösung angefüllt werden und dann eine Anode von Gold hineingehängt wird, während das Gefäß selbst mit dem — Pole der Batterie verbunden wird.

Beim Versilbern oder Vergolden eiserner Gegenstände überzieht man dieselben zunächst gewöhnlich mit einer dünnen Kupferschicht mit Hilfe eines alkalischen Kupferbades, welches eine ammoniakalische Lösung von Cyankupfer enthält. Auch Messing wird aus einer Ammoniaklösung von Cyankupfer und Cyanzink niedergeschlagen. Zum Niederschlagen des Nickels

verwendet man eine Lösung von Nickel- und Ammoniumsulfat; die dazu gehörige Anode ist eine gewalzte Nickelplatte.

An Stelle einer Batterie kommen in neuerer Zeit häufig dynamoelektrische Generatoren zur Anwendung.

**491 a. Weitere elektrolytische Prozesse.** Die elektrolytische Wirkung des Stromes benutzt man heutzutage in den Gewerben auch noch zu andern Zwecken, als zu metallischen Niederschlägen. Durch Elektrolyse des Kaliumchlorür gewinnt man in grossem Maßstabe chlorsaures Kali, ebenso Chlorwasser aus Chlorverbindungen. Aeztnatron stellt man durch Elektrolyse aus gewöhnlichem Salz her. Auch hat man verschiedene elektrolytische Methoden zur Desinfektion des Gossenwassers in Vorschlag gebracht. Es ist ferner nachgewiesen, dass sich die langsamen Prozesse in der Gerberei mit Hilfe elektrischer Ströme beschleunigen lassen, wobei die Wirkung mehr osmotischer als elektrolytischer Natur zu sein scheint.

Wahrscheinlich wird die Anwendung elektrischer Ströme in der chemischen Technik in Zukunft noch eine grosse Rolle spielen.

---