

Mittheilungen.

276. W. Nernst: Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 24. Mai 1897.]

Der ehrenvollen Aufforderung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft, aus dem Gebiete der Elektrochemie hier Einiges vorzutragen, möchte ich in der Weise zu entsprechen suchen, dass ich über den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem chemischen Mechanismus der elektrolytischen Zersetzung wässriger Lösungen referire.

Anfangs des Jahrhunderts bereits entdeckte man den klassischen elektrolytischen Process, die Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff; bald begann man diese Zersetzung als secundär aufzufassen, indem man das Wasser als Nichtelektrolyten behandelte, und die Gase durch die elektrolytische Zerlegung des gelösten Stoffes sich entstehend dachte. Neuerdings, seitdem man viele Gründe dafür gefunden hat, dass auch das Wasser — ich erinnere an die Arbeiten von Ostwald, Arrhenius, besonders auch an den von van 't Hoff hier vor einigen Jahren gehaltenen Vortrag — sich in Ionen, nämlich in das Wasserstoffion und das Hydroxylion, spaltet, neigte man wiederum der Annahme einer primären Zersetzung zu.

Dank der Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation sind wir in der Lage, bestimmtere Vorstellungen zu entwickeln. Das leitende Princip lässt sich einfach so formuliren: Wir schreiben den freien Ionen alle Eigenschaften der elektrisch-neutralen Moleküle zu, und denken uns darüber sich superponirend die Wirkungen, die von ihrer elektrischen Ladung herkommen.

Sofort erhalten wir ein Bild von der elektrolytischen Auflösung oder Ausfällung von Metallen. In Fig. 1 bezeichnen die nach rechts zeigenden ausgezogenen Pfeile das Expansionsbestreben der gelösten Ionen, gemessen nach den wohlbekannten Gesetzen des osmotischen Druckes, denen die Ionen wie die gewöhnlichen Moleküle gehorchen. Das Metall wird mehr oder weniger im Wasser löslich sein; die nach links zeigenden, im Metall M gezeichneten Pfeile sollen uns den Lösungsdruck seiner Grösse nach angeben. Ueberwiegt, wie in der

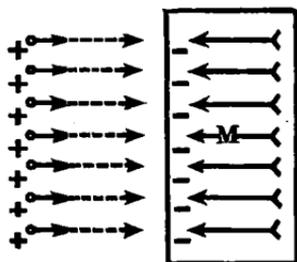


Fig. 1.

Figur, die zweite Kraft, so gehen Ionen des Metalls in Lösung, und

nun tritt die Eigenthümlichkeit dieser Molekül-gattung in ihr Recht, die durch die elektrische Ladung bedingt ist. Durch den erwähnten Uebertritt bekommt die Lösung einen Ueberschuss an positiver Elektrizität, das Metall bleibt negativ geladen zurück, und es wird auf die Ionen eine elektrostatische Kraft ausgeübt, deren Grösse durch die punktirten Pfeile gegeben sei. Gleichgewicht tritt ein, wenn osmotische + elektrische Kraft = Lösungskraft geworden ist. Führen wir dem Metall positive Elektrizität zu, so wird das Gleichgewicht gestört, das Metall geht in Lösung; bei umgekehrter Stromesrichtung fällt es aus (Elektrolyse). Für die Potentialdifferenz ε zwischen Metall und Lösung ergibt sich, wenn wir die eben dargelegten Erscheinungen rechnerisch verfolgen¹⁾,

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots (1)$$

(R die Gasconstante, T absolute Temperatur, n chemischer Werth der Metallionen, P Lösungstension des Metalls, p osmotischer Druck).

Schreiben wir (1) in der Form

$$\frac{RT}{n} \ln p + \varepsilon = \frac{RT}{n} \ln P,$$

so erkennen wir, dass in obiger Gleichung in der That osmotische Kraft + elektrische Kraft = Lösungskraft gesetzt ist.

Wenn ε in Volt ausgedrückt werden soll, so beträgt R $0,860 \cdot 10^{-4}$; setzen wir T = 291 (= 273 + 18) und führen Brigg'sche Logarithmen ein, so wird (für Zimmertemperatur)

$$\varepsilon = \frac{0.0576}{n} \log \frac{P}{p}$$

Wenn $P > p$, so lädt sich, wie bemerkt, die Lösung positiv, das Metall negativ, und ε sucht in einem geschlossenen Kreise einen Strom zu erzeugen, der vom Metall zur Lösung, d. h. im Sinne der stärksten Kraft, der Lösungstension, fliesst. Je kleiner wir p machen, um so grösser wird ε und zwar wächst ε in arithmetischer Progression, wenn p in geometrischer abnimmt. Verringern wir p, oder was dasselbe bedeutet, die Ionenconcentration auf den zehnten Theil, so nimmt ε um $\frac{0.0576}{n}$ Volt zu; bei Silber z. B., wo $n = 1$, um 0.0576,

bei Kupfer, wo $n = 2$, um 0.0288 Volt u. s. w. Man sieht also, dass ε gegen nicht allzu grosse procentische Aenderungen der Ionenconcentration ziemlich unempfindlich ist, und für Ueberschlagsrechnungen kommt es meistens wenig darauf an, ob z. B. die Concentration der

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie 4, 129 (1889). Wegen weiterer Literatur vergl. mein Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wiedemann's Ann. 58, Heft 8 (1896).

Ionen des Elektrodenmetalls normal oder zehntelnormal ist. Wenn $P < p$ ist, so gilt das in diesem Absatz Gesagte natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Haben wir ferner eine Elektrode, die bei ihrer elektrolytischen Auflösung Anionen liefert, wie eine mit Chlor beladene Platinelektrode, so tritt ebenfalls, während alle anderen Betrachtungen ungeändert bleiben, ein Zeichenwechsel ein; die Potentialdifferenz dieser Elektrode beträgt also

$$\varepsilon = - \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

worin P den elektrolytischen Lösungsdruck des betreffenden Metalloids (z. B. des Chlors), p den osmotischen Druck der Ionen in der Lösung (z. B. der Chlorionen) und n wieder den chemischen Werth bedeutet.

Man bezeichnet passend Elektroden, die Kationen bzw. Anionen bei ihrer elektrolytischen Auflösung entsenden, als solche erster bzw. zweiter Art; wegen des Wechsels des Vorzeichens ist es wichtig, hier streng zu unterscheiden.

Combiniren wir zwei verschiedene Elektroden, so erhalten wir ein galvanisches Element. Betrachten wir als Beispiel ein Daniell-element, das wir etwa aus Kaliumnitrat als Elektrolyt¹⁾ combiniren, dem wir dort, wo es das Zink bespült, ein Zinksalz, dort, wo es das Kupfer bespült, ein Kupfersalz zusetzen, so finden wir für seine elektromotorische Kraft die Gleichung

$$E = \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right) (2)$$

und man sieht, dass E , abgesehen von den Lösungstensionen, durch den osmotischen Druck der Kupferionen p_2 und Zinkionen p_1 bedingt wird; jedoch ist, wie schon oben bemerkt, für nicht zu grosse Aenderungen der Ionen-Concentrationen die Aenderung von E ziemlich klein. Anders aber, wenn wir durch chemische Mittel jene Grössen ganz ungeheuer, d. h. um viele Zehnerpotenzen ändern.

Für das Verständniss der elektrolytischen Zersetzung ist gerade letzterer Punkt sehr wesentlich, und ich möchte daher einen einfachen Versuch anstellen, der uns dies Verhalten verdeutlichen soll, um so lieber, als die Erscheinungen, die wir gleich beobachten werden, von dem Altmeister der Elektrochemie, Prof. Hittorf in Münster²⁾, vor einigen Jahren näher untersucht worden sind. Die

¹⁾ Wir bringen dadurch die an sich geringen Potentialdifferenzen zwischen den beiden Lösungen völlig zum Verschwinden.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 10, 593 (1892).

Kraft des Daniellelements muss nach obiger Formel steigen, wenn wir p_2 vergrössern, sie muss sinken, wenn wir p_1 sehr klein machen; wenn es gelingt, $\frac{p_1}{p_2}$ grösser, als $\frac{P_1}{P_2}$ zu machen, so wechselt E sein Zeichen, und der Strom muss im Daniellelement anstatt vom Zink zum Kupfer vom Kupfer zum Zink fliessen. Nun können wir in der That mit Hilfe chemischer Reagentien Ionenconcentrationen äusserst klein machen, und zwar entweder, indem wir die Ionen in Gestalt eines schwerlöslichen Salzes ausfällen, oder aber, indem wir sie mit anderen Ionen zu neuen complexen Ionen zusammentreten lassen. Auf beide Methoden hat ja bekanntlich Ostwald¹⁾ hingewiesen. So können wir die Kupferionen sehr weitgehend aus der die Kupferelektrode bespülenden Lösung entfernen, indem wir Cyankalium hinzufügen und es gelingt in der That, auf diesem Wege p_2 so klein zu machen, dass die Pole des Elementes ihr Zeichen wechseln; man sieht, dass nach Hinzufügen einer starken Cyankaliumlösung zum Kupferpol der Galvanometeraussschlag sein Zeichen wechselt (Versuch).

Nun wollen wir unserer eigentlichen Fragestellung uns nähern und die Vorgänge betrachten, die bei der Elektrolyse einer Lösung sich vollziehen. Ein Blick auf Fig. 1 lehrt, dass die positiven Ionen — wir betrachten etwa die Kathode — nur dann aus der Lösung heraustreten können, wenn auf sie eine grössere Kraft wirkt, als die Lösungskraft, genau so wie auch elektrisch neutrale Moleküle nicht eher aus der Lösung auszukristallisiren im Stande sind, als bis ihr osmotischer Druck grösser geworden ist, als derjenige einer gesättigten Lösung.

Der Abscheidung des Ions aber können wir, im Gegensatz zu der der elektrisch neutralen Moleküle, zu Hülfe kommen, wenn wir elektrische Kraft einwirken lassen, — dies ist das eigentliche Wesen der Elektrolyse — und wir kommen sofort zu dem Resultat, dass zur Abscheidung jedes Ions eine bestimmte elektromotorische Kraft nöthig ist, deren Grösse $\frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{P}{p}$ beträgt, die also um so grösser ist, je grösser die Lösungstension, und je kleiner der osmotische Druck der betreffenden Ionen ist. Da nun aber gleichzeitig immer an der Kathode, wie an der Anode die Elektrolyse vor sich gehen muss, so erhalten wir die zur Ausführung einer Elektrolyse nöthige Gesamtkraft E aus der Summe der Kräfte, die zur Abscheidung des Kations und des Anions erforderlich sind, es wird also:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \dots \dots (3).$$

¹⁾ Lehrbuch d. allgem. Chemie, zweite Aufl., II, S. 878 (1893).

Elektrolysiren wir mit unangreifbaren Elektroden, so müssen an der Kathode die Kationen, an der Anode die Anionen in Freiheit gesetzt werden, und P_1 bedeutet daher die Lösungstension der Kationen, P_2 diejenige der Anionen; bei angreifbaren Elektroden kann der Uebertritt der Elektrizität von Lösung zu Elektrode auch auf andere Weise erfolgen (z. B. kann eine Kupferanode sich lösen u. dgl.).

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Anionen und Kationen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässrigen Lösungen operiren, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann von statten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft E , die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, gross genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten abzuscheiden. Auf diesen Punkt nachdrücklich hingewiesen, ihn im Anschluss an ältere Versuche von Helmholtz, Berthelot u. A. experimentell eingehend durchgearbeitet zu haben, das ist das grosse Verdienst, das sich Le Blanc¹⁾ um die Theorie der elektrolytischen Zersetzung erworben hat; Le Blanc zeigt also, dass die von mir für die galvanische Stromerzeugung eingeführten Begriffe und Formeln ohne Weiteres auch auf das umgekehrte Phänomen, die Elektrolyse, zu übertragen sind, und legte damit den Grund zur osmotischen Theorie der Elektrolyse. Dieser Forscher hat auch gleichzeitig mannigfache wichtige Anwendungen seines Satzes gemacht.

So war es denn z. B. möglich²⁾, durch die Anwendung verschiedener Spannungen eine Methode zur elektrolytischen Trennung verschiedener Metalle zu gründen; nicht die Stromdichte also ist es, die primär für den elektrolytischen Process maassgebend ist, sondern die Spannung an den Elektroden.

Le Blanc zeigte ferner, dass häufig die Ionen des Wassers leichter herausgehen, als die der gelösten Stoffe, und in diesem Falle haben wir eine primäre Wasserzersetzung. So gehen nach Le Blanc bei der Elektrolyse des Kaliumhydroxyds an der Anode die Hydroxylionen heraus, an der Kathode nicht die Kaliumionen, sondern trotz ihrer äusserst geringen Concentration die Wasserstoffionen, deren Lösungstension ja sehr viel kleiner ist, als die des Kaliums; bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gehen an der Kathode die Wasserstoffionen heraus, die hier ja allein in Frage kommen, an der Anode

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 299 (1891); 12, 333 (1892).

²⁾ Dies zeigte bereits M. Kiliiani (1883); die weitere Ausführung dieses Gedankens übernahm auf Anregung von Le Blanc H. Freudenberg, Zeitschr. phys. Chem. 12, 97 (1893).

scheidet sich jedoch nicht das Radical der Schwefelsäure, sondern das Hydroxylion ab, weil es leichter seine negative Ladung abzugeben im Stande ist. Zu Gunsten seiner an sich einleuchtenden Auffassung konnte Le Blanc mannigfache experimentelle Thatsachen anführen, in erster Linie den Nachweis, dass man zur Elektrolyse der verschiedensten Säuren und Basen, nämlich aller derer, wo Knallgas auftritt, stets der gleichen elektromotorischen Kraft (1.68 Volt) bedarf. Zur Elektrolyse der Salzsäure sind nur 1.3 Volt erforderlich, hier entsteht ja aber kein gewöhnliches, sondern Chlorknallgas u. s. w. Bei der Elektrolyse vieler Salze, wie z. B. Kaliumsulfat, wo der Effekt schliesslich ja auch eine Wasserzersetzung ist, werden die Verhältnisse dadurch complicirter, dass die Kathodenlösung alkalisch, die Anodenlösung sauer wird, wodurch an der Kathode die Concentration der Wasserstoffionen, an der Anode die der Hydroxylionen sich sehr verringert. Da diese Aenderungen des Titers von der Gestalt der Elektroden und anderen Factoren abhängen, so verliert hier der Le Blanc'sche Zersetzungspunkt infolge der erwähnten secundären Aenderungen der Zusammensetzung der Lösung seine einfache Bedeutung, er hängt hier von mehr zufälligen Factoren, wie Diffusion, Convectionsströmen infolge Concentrationsänderungen u. dgl. ab. Ich möchte es überhaupt als eine wichtige Regel für das elektrochemische Arbeiten bezeichnen, dass man nach Möglichkeit vermeide, sogen. neutrale Lösungen zu elektrolysiren, weil man sich dadurch nur unbestimmte Verhältnisse schafft, und fast stets unberechenbare, ja häufig ganz zufällige Factoren hineinbringt.

Eine Schwierigkeit stellt sich jedoch dieser Auffassung entgegen. Um z. B. Salzsäure zu elektrolysiren, gebrauchen wir mindestens 1.3 Volt; lassen wir in der Gaskette Chlor und Wasserstoff umgekehrt zu Salzsäure sich vereinigen, so muss die gleiche Spannung entstehen, was die Erfahrung in der That, wie Le Blanc zeigte, in diesen und in anderen Fällen bestätigt. Da wir aber zur Zersetzung wässriger Lösungen in Wasserstoff und Sauerstoff 1.68 Volt gebrauchen, so müsste nach den dargelegten Principien umgekehrt ein Strom mit der elektromotorischen Kraft 1.68 Volt erhalten werden, wenn wir Wasserstoff und Sauerstoff in der Gaskette in Wasser zurückverwandeln. Wie die sehr sorgfältigen auf Ostwalds Veranlassung von Smale angestellten Versuche beweisen, erhält man jedoch nur 1.08 Volt, und zwar konnte Smale gleichzeitig durch thermodynamische Rechnung den sichern Nachweis führen, dass dieses der maximale Werth ist, den man bei der Bildung von Wasser

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 14, 577 (1894).

aus Wasserstoff und Sauerstoff, beide Gase unter Atmosphärendruck gedacht, erhalten kann. Le Blanc neigte zu der Annahme, dass die obige Differenz dadurch zu erklären sei, dass der abgeschiedene und primär von der Anode gelöste Sauerstoff im Zustande starker Uebersättigung sich befinde, ehe er gasförmig entweicht.

Da die Versuchsanordnung, die Le Blanc im Anschluss an vorher erwähnte ältere Versuche ausgearbeitet hat, für die Untersuchung elektrochemischer Prozesse überhaupt von der allergrössten Bedeutung zu werden verspricht, so möchte ich sie kurz beschreiben, in der Form, wie sie besonders einfach und genau scheint. Ein Stromkreis wird gebildet aus einem empfindlichen Galvanometer, einer in bekannter Weise zu variirenden elektromotorischen Kraft und der Zersetzungszelle. Man misst die Stromintensitäten, die wachsenden elektromotorischen Kräften entsprechen, und trägt sie sich am einfachsten graphisch auf. Um sich eine bequem variable Spannung zu verschaffen, schliesst man einen Accumulator oder ein anderes hinreichend constantes Element in einen Messdraht, von dem man durch einen Gleitcontact beliebige Spannungen abnimmt, die man in einer geeigneten Weise misst, am bequemsten mit Hülfe eines constant angeschalteten Präcisionsvoltmeters. Als Zersetzungszelle benutzte Le Blanc ein Gefäss, das zwei kleine, in Glas eingeschmolzene Platinspitzen als Elektroden enthielt. Man kann sich leicht überzeugen, dass auf diesem Wege der Zersetzungspunkt von Basen und Säuren sich übereinstimmend und recht scharf zu 1.68 Volt ermitteln lässt. Von meinen Schülern sind die Versuche von Le Blanc und Smale sorgfältig wiederholt werden; auch wir haben gefunden, dass man hier deutliche und genaue Resultate findet.

Mit der Annahme, dass die Differenz von 1.68—1.08 Volt durch Uebersättigungserscheinungen zu erklären ist, scheint die überraschende Schärfe dieses Zersetzungspunktes schwierig in Einklang zu bringen, und wir haben im Göttinger Institut neuerdings diese Frage, die ja doch für unsere Auffassung der elektrolytischen Wasserzersetzung von grösster Bedeutung ist, weiter zu verfolgen gesucht. Thatsächlich zeigte sich dann auch bald, dass hier offenbar noch andere Vorgänge mitspielen. Arbeitet man mit zwei kleinen Platinelektroden, so werden die Erscheinungen ziemlich verwickelt. Aber man gelangt zu einfachen und übersichtlichen Resultaten, wenn man eine grössere constante Elektrode mit einer kleinen Platinspitze combinirt. In diesem Falle wird der Strom wesentlich durch die Polarisation an der kleinen Platinspitze bedingt, und man hat so ein Mittel, die an der Anode und Kathode sich abspielenden Prozesse gesondert nach der erwähnten Methode zu untersuchen. Dies Verfahren dürfte genauer sein, als ein anderer von Le Blanc, der

die Wichtigkeit der erwähnten Trennung durchaus klar erkannt hat, bereits eingeschlagener Weg¹⁾.

Die beistehenden Curvenzeichnungen veranschaulichen die Resultate, die Hr. Glaser²⁾, der sich dieser Untersuchung mit grossem experimentellen Geschick unterzog, in dem von mir geleiteten Institut nach dieser Versuchsanordnung erhalten hat. Fig. 2 zeigt die

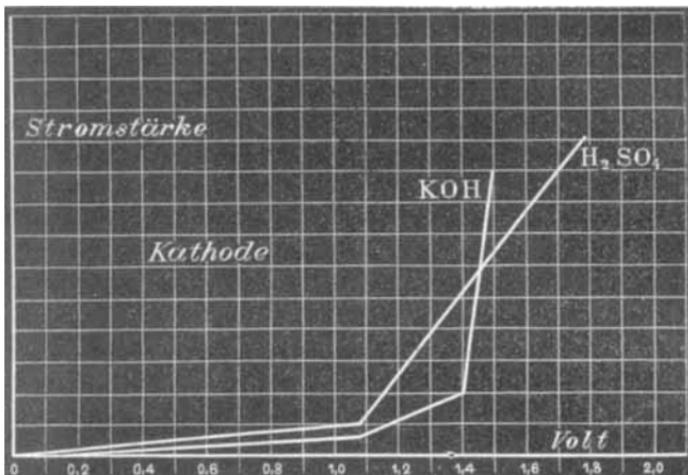


Fig. 2.

kathodische Polarisation der Platinspitze in normaler Schwefelsäure; als Anode diente ein grosses, platinirtes, mit O₂ beladenes Platinblech. Wir erkennen deutlich einen Knick bei 1.08 Volt; und es ist also in der That möglich, mit 1.08 Volt Wasserstoff und Sauerstoff zu erhalten, wenn wir dem abzuscheidenden Sauerstoff eine grosse platinirte Elektrode zur Verfügung stellen; bei Benutzung von Kalilösung ist dies bereits schwieriger, der an der gleichen Stelle befindliche Knick ist viel weniger ausgeprägt. Offenbar ist im zweiten Fall der Knick deshalb viel weniger scharf, weil Schwefelsäure sehr viele, Kalilauge aber ungeheuer wenige Wasserstoffionen enthält; so kommt es denn auch, dass wir im ersteren Falle mit 1.1 Volt eine deutliche H₂-Entwicklung an der als Kathode dienenden Platinspitze erhalten, nicht aber im letzteren.

Betrachten wir nunmehr die anodische Polarisation (Fig. 3); als Kathode verwenden wir hier passend eine grosse mit H₂ beladene Platinelektrode. Sowohl bei Kali, wie auch, allerdings nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten, bei Schwefelsäure finden wir bei 1.08 Volt

¹⁾ l. c. S. 335 (1892).

²⁾ Näheres darüber cf. die demnächst erscheinende Inaugural-Dissertation.

einen deutlichen Knick; einen zweiten, viel ausgeprägteren aber bei 1.68 Volt, dem Zersetzungspunkt von Le Blanc.

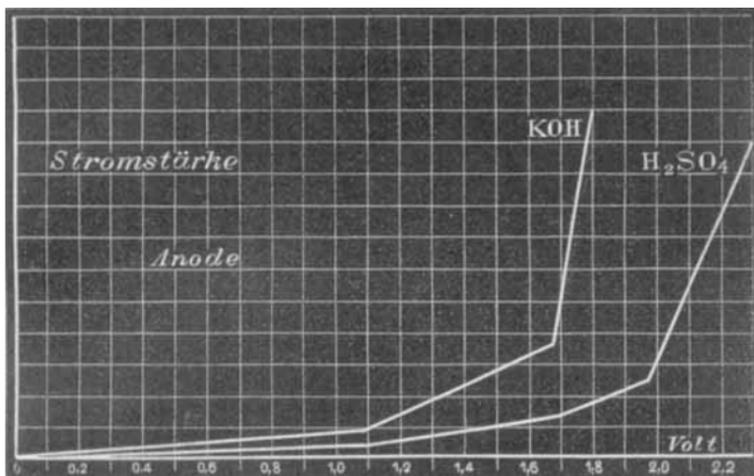


Fig. 3.

Hierdurch wird uns die Vermuthung nahe gelegt, dass die beiden Knicke verschiedenen elektrochemischen Processen entsprechen, dass also bei den Kräften von 1.08 und 1.68 Volt an der Anode verschiedene Ionen ausgefällt werden. In der Natronlauge kennen wir als negative Ionen nun aber nur die Hydroxylionen. Sollte also bei den bisherigen Betrachtungen etwa ein Ion ausser Acht gelassen sein?

Eine früher einmal von meinem Freunde Küster gesprächsweise geäußerte Vermuthung, dass nämlich das Wasser als zweibasische Säure aufzufassen, demgemäss neben der bekannten Dissociation in Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen noch eine zweite



in wenn auch äusserst geringem Grade anzunehmen sei, scheint plötzlich ein neues Licht über diese Frage zu werfen. Wenn das Sauerstoffion in Wasser vorhanden ist, so muss ihm nach unsern Formeln auch ein Zersetzungspunkt zukommen. Sollte etwa einer der Knicke beim Kaliumhydroxyd dem $\bar{\text{O}}$ -Ion, der andere dem $\bar{\text{O}}\text{H}$ -Ion entsprechen? Suchen wir diese Vermuthung näher zu prüfen; im Kaliumhydroxyd sind wenig $\bar{\text{O}}$ -Ionen, $\bar{\text{O}}\text{H}$ -Ionen jedoch in ausserordentlich grosser Menge vorhanden. Demgemäss können wir wohl nicht umhin, den ersten unscharfen Knick den $\bar{\text{O}}$ -Ionen, den zweiten

ausserordentlich scharfen den OH-Ionen zuzuschreiben. Bei Schwefelsäure sind O-Ionen nur ganz ungeheuer wenig, OH-Ionen immerhin mehr, jedoch, wie bekannt, absolut genommen auch nur in sehr geringer Zahl vorhanden; entsprechend sind beide Knicke (Fig. 3) erheblich unschärfer.

Die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft der Gaskette und dem von Le Blanc gefundenen Zersetzungspunkt für Säuren und Basen ist nun leicht verständlich. Bei der Gaskette ist das mit Sauerstoff beladene Platinblech eine bezüglich der \ddot{O} -Ionen reversible $+$ Elektrode, gerade wie eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte H-Ionen abzugeben im Stande ist. Bei der Elektrolyse aber wird bis zum Ausschleiden der OH-Ionen elektrolysiert, weil die \ddot{O} -Ionen ihrer geringen Menge willen zu langsam heraustreten.

Diese Betrachtungsweise ist einer einfachen, weiteren experimentellen Prüfung fähig. Polarisieren wir die Platinspitze kathodisch, so müssen zunächst die Wasserstoffionen herausgehen. Steigern wir die Spannung hinreichend, so werden auch die Kaliumionen herausgetrieben werden müssen. Fig. 2 zeigt die hier von Hrn. Glaser beobachteten Erscheinungen. Bei 1.08 Volt ist der schon besprochene erste Knick, welcher der Abscheidung der H-Ionen entspricht. Bei 1.40 Volt setzt deutlich ein neuer Vorgang ein, hier scheidet sich also Kalium, wahrscheinlich in Form einer Kalium-Wasserstoff-Legierung, ab.

Behandeln wir Schwefelsäure nach den gleichen Methoden, so haben wir nur einen kathodischen Zersetzungspunkt zu erwarten, welcher der Abscheidung der Wasserstoffionen entspricht; aber an der Anode ist geradezu eine Fülle von Zersetzungspunkten vorherzusehen, einer für das \ddot{O} -Ion, ein zweiter für das \overline{OH} -Ion, ein dritter für das \overline{SO}_4 -Ion, ein vierter für das \overline{HSO}_4 -Ion. Thatsächlich hat Hr. Glaser alle diese Zersetzungspunkte nachweisen können; in Fig. 3 ist deutlich derjenige für das \ddot{O} -Ion, \overline{OH} -Ion, \overline{SO}_4 -Ion der Reihe nach zu erkennen; derjenige für das \overline{HSO}_4 -Ion ist nur in sehr concentrirten Lösungen nachweisbar.

In der nachstehenden kleinen Tabelle -- ihre genauere Feststellung und ihre Erweiterung für die wichtigsten bekannten Ionen scheint eine Aufgabe von der grössten Bedeutung zu sein -- sind einige Zahlenangaben zusammengestellt, an die ich einige Bemerkungen knüpfen möchte.

Zersetzungsspannungen
für normale Concentrationen.

ϵ_1 (Kationen)	ϵ_2 (Anionen)
+ Ag — 0.78	I 0.52
++ Cu — 0.34	Br 0.94
+ H 0.0	O 1.08*
++ Pb + 0.17	Cl 1.31
++ Cd + 0.38	OH 1.68*
++ Zn + 0.74	SO ₄ 1.9
	HSO ₄ 2.6

Diese Zahlen (vergl. Formel 3) beziehen sich auf Normalconcentration der Ionen; eine Verminderung der Concentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach unseren früheren Betrachtungen (S. 1548) die Werthe um $\frac{0.058}{n}$ Volt, (n = Zahl der Ladungen oder chemischer Werth des Ions). Die Lösungstension des Wasserstoffs ist null gesetzt; da wir ja immer Anode und Kathode haben, so kann zu allen obigen Zahlen ein beliebiges, aber gleiches additives Glied hinzugefügt werden, d. h. über einen Werth dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werte für O und OH (mit einem * bezeichnet!) beziehen sich auf eine Lösung von normaler Concentration der Wasserstoffionen. Um O, wie auch um OH aus normaler OH-Concentration abzuscheiden, gebrauchen wir 0.8 Volt weniger, um H⁺ aus der gleichen Lösung in Freiheit zu setzen, 0.8 Volt mehr, als in saurer Lösung, wie es sich aus der in diesen Fällen bekannten Concentration der Ionen des Wassers berechnen lässt.

Aus den obigen Zahlen lassen sich eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. So können wir zunächst die Zersetzungsspannungen aller Ionencombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung $0.94 + 0.74 = 1.68$ Volt, wenn sich die Ionen daselbst in Normalconcentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert $1.31 + 0 = 1.31$ Volt, u. s. w. Wir ersehen, dass es leicht möglich ist, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, weil die Differenz ihrer Lösungstensionen fast 0.5 Volt beträgt; aber auch die elektrolytische Trennung des Jodes vom Brom, und des Broms vom Chlor scheint principiell ausführbar. Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegentheil bei der Zersetzung 0.26 Volt gewinnen ($0.52 - 0.78 = -0.26$). Jodsilber ist ja aber wegen seiner ungeheuer geringen Löslichkeit in Wasser in solchen

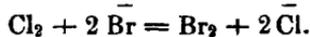
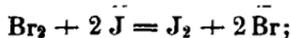
Concentrationen nicht zu erhalten, ja wir können aus obigen Zahlen schliessen, dass das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Jodsilber äusserst schwerlöslich sein muss, eine Schlussweise die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.

Nunmehr erscheint auch die Wasserzersetzung in einem neuen, ich möchte sagen versöhnlicheren Lichte. Um bereits mit Kräften, die den Zersetzungspunkt wenig überschreiten, eine flotte Elektrolyse zu erhalten, müssen wir dafür sorgen, dass sowohl die Anionen wie Kationen, die sich abscheiden sollen, in grösserer Concentration vorhanden sind. Die O -Ionen kommen nun in allen wässrigen Lösungen in gar zu minimaler Menge vor, als dass sie hier in Betracht zu ziehen wären; eine Lösung ferner, die gleichzeitig Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in grösserer Menge enthält, ist ebenfalls wegen der geringen Dissociation des Wassers nicht herzustellen. Sowohl eine saure, wie eine neutrale Lösung gebraucht nach obiger Tabelle 1.68 Volt, um an der Anode die Hydroxyl-, an der Kathode die Wasserstoff-Ionen zur Abscheidung zu bringen. Allein in einer sauren Lösung haben wir sehr wenig Hydroxylionen, in einer alkalischen sehr wenig Wasserstoffionen, so dass mit Kräften, die 1.68 Volt wenig übersteigen, eine flotte Elektrolyse nicht möglich ist. Bei Anwendung von Schwefelsäure sind wir demgemäss auf die Abscheidung der Wasserstoffionen und der SO_4 -Ionen angewiesen, d. h. wir gebrauchen factisch 1.95 V. Bei der Elektrolyse von Kalilauge müssen wir oberhalb des anodischen Knicks (Fig. 3) operiren, um eine stürmische Elektrolyse zu erzielen, d. h. wir gebrauchen thatsächlich $1.4 + 0.6 = 2.0$ Volt. Wir müssen also zwar Le Blanc vollkommen darin zustimmen, dass eine primäre Wasserzersetzung möglich ist, aber die Einschränkung hinzufügen, dass in praxi die Wasserzersetzung wohl fast immer zum guten Theil secundär, d. h. im Sinne der älteren Auffassung, verläuft.

Gewohnt ist man seit langem, chemische Schlüsse aus der galvanischen Spannungsreihe der Metalle zu ziehen, die wir in obiger Tabelle wiederfinden, und die hiernach ihren quantitativen Ausdruck in den Lösungstensionen bezw. den dadurch bestimmten Zersetzungsspannungen, findet; keineswegs aber ist zu schliessen, dass nun immer etwa das Kupfer vom Zink ausgefällt werden muss. Vielmehr ist die Ionenconcentration, wie schon mehrmals betont, ein zweiter ausschlaggebender Factor, und grade der oben erwähnte Versuch mit dem Daniellelement beweist uns ja, dass bei geeigneten Versuchsbedingungen auch umgekehrt das Zink vom Kupfer reducirt werden kann.

Aehnliche Schlüsse lassen sich nun aber auch aus den Zersetzungsspannungen der Anionen ziehen; so ist bekannt, dass Brom aus der Lösung von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom rasch und sehr weitgehend auszufällen imstande ist, (wie

weitgehend, ist übrigens nach den dargelegten Prinzipien leicht aus den Lösungstensionen zu berechnen). Wir haben hier bekanntlich die einfachen Reactionen:



Wir sehen ferner, dass Chlor imstande sein muss, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht aber Brom oder gar Jod. Bekannt ist aber auch, dass die Entwicklung von Sauerstoff durch Chlor äusserst langsam vor sich geht, im grossen Gegensatz zu der Geschwindigkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negativen Ladungen zu entziehen imstande ist. Dies wird uns nach dem Früheren nicht wunder nehmen; muss sich doch das Chlor, um in den Ionenzustand

überzugehen, an das nur in ungeheuer geringer Menge vorrätige $\bar{\text{O}}$ wenden, denn das relativ viel zahlreicher vertretene OH^- -Ion, das nach Abgabe seiner negativen Ladung ja ebenfalls eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0.3 Volt fester, als das Chlorion.

Die Durcharbeitung der zahlreichen, hier bekannten Nebenreactionen, besonders die Bildung von Hypochloriden und Chloraten, nach den hier dargelegten Gesichtspunkten scheint eine lohnende Aufgabe zu sein, bereits die Aufnahme der Zersetzungscurven verspricht mancherlei neue Anhaltspunkte zu liefern. Offenbar steht die Methode, aus der Zersetzungsspannung (d. h. elektrolytischen Lösungstension) Schlüsse auf die elektrochemischen Prozesse zu ziehen, in völliger Analogie zu dem bekannten Verfahren, aus Löslichkeitscurven oder Dampfspannungscurven die Bildung von Hydraten, Doppelsalzen und dergl. nachzuweisen, wofür ja besonders die Untersuchungen von Roozeboom und von van't Hoff so zahlreiche Beispiele erbracht haben.

Eine der interessantesten Reactionen ist die Wasserzersetzung durch Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff; die Bedingung dieses Vorgangs können wir sofort aus Fig. 1 ablesen, indem wir nur eine kleine Ergänzung uns hingefügt denken. Die daselbst gezeichneten elektrischen Kräfte wirken natürlich nicht nur auf die Ionen des betr. Metalles, sondern auch auf alle anderen etwa vorhandenen positiven Ionen, z. B. auch auf die Wasserstoffionen, die ja in jeder wässrigen Lösung vorhanden sind. Die Abscheidung der Wasserstoffionen muss erfolgen, sobald osmotischer Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs von Atmosphärendruck zu überwinden ver-

mag, d. h. es muss $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ oder $\sqrt[n]{\frac{P_1}{p_1}} > \frac{P_2}{p_2}$ sein, worin sich der Index

1 auf das Metall, 2 auf den Wasserstoff bezieht, und n_1 den chemischen Werth des betreffenden Metalles bezeichnet.

Demgemäss sehen wir, dass für die Wasserzersetzung günstig sind:

1. grosser osmotischer Druck der Wasserstoffionen;
2. grosser elektrostatischer Zug, also grosse Lösungstension des Metalles und kleiner osmotischer Gegendruck der Ionen dieses Metalles.

Kalium zersetzt das Wasser stürmisch unter allen Umständen infolge seiner ganz ungeheuer grossen, elektrolytischen Lösungstension, weil wir weder den osmotischen Druck der Wasserstoffionen klein, noch denjenigen der Kaliumionen gross genug machen können, um seine Auflösung zu verhindern. — Zink besitzt hinreichende Lösungstension, um in sauren Lösungen das Wasser zu zersetzen, aber es wird hierzu unfähig, wenn wir die Concentrationen der Zinkionen gross, die der Wasserstoffionen klein machen, also etwa Zink in eine neutrale Lösung von Zinksulfat tauchen. In stark alkalischen Lösungen vermag es wiederum lebhaft das Wasser zu zersetzen, trotzdem darin die Concentration der Wasserstoffionen ausserordentlich klein ist, weil hier infolge Bildung von Zinkaten die Concentration der Zinkionen einen ganz ausserordentlich kleinen Betrag annimmt. — Quecksilber entwickelt trotz seiner kleinen Lösungstension in stark salzsaurer Lösung Wasserstoff, weil hier die Concentration der Wasserstoffionen gross, die der Quecksilberionen wegen der durch die grosse Menge der Chlorionen vergrösserten Schwerlöslichkeit des Quecksilberchlorürs sehr klein ist. — Kupfer, dessen Ionen, wie wir vorhin sahen, von Cyankalium ungeheuer stark addirt werden, liefert in solcher Lösung trotz ihres Alkalitüters stürmisch Wasserstoff, wenn wir das Kupfer mit Platindraht umwickeln.

Man ersieht aus Fig. 1, dass bei der Auflösung der Metalle die positiven Metallionen und die positiven Wasserstoffionen an einander vorbei wandern müssen; in der starken elektrostatischen Abstossung dieser gleichartig geladenen Ionen dürfte der Grund der vielfach beobachteten Erscheinung einer Passivität liegen, wie sie reines Zink oder Kupfer im soeben erwähnten Versuch zeigen. Durch Umwickeln mit Platindraht und dergl. ermöglicht man, wie schon de la Rive 1830 richtig bemerkte, häufig erst den Eintritt der Reaction, indem man so zur Entstehung von Localströmen Gelegenheit giebt — gleichzeitig der durchsichtigste Fall von Katalyse und vielleicht auch typisch für das Wesen dieser Erscheinung überhaupt.

Die oben dargelegten Bedingungen der Wasserstoffentwicklung durch Metalle sind nun ohne Weiteres auf die elektrolytische Abscheidung der Metalle zu übertragen, wie ja überhaupt rein

chemische und elektrochemische Betrachtungen sich fortwährend zu ergänzen haben. Wenn $\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} < \frac{P_2}{p_2}$, wird das Metall, wenn $\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} > \frac{P_2}{p_2}$, wird der Wasserstoff leichter elektrolytisch abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung der Metalle ist also 1. die Concentration der Metallionen möglichst gross, 2. diejenige der Wasserstoffionen möglichst klein zu machen. Nun ist in wässrigen Lösungen die Concentration der H-Ionen derjenigen der Hydroxylionen umgekehrt proportional; also muss man das Product der Concentration von Metallionen und Wasserstoffionen möglichst gross wählen. Hier ist nun aber nach den bekannten Gesetzen der Löslichkeit eine Grenze durch die Löslichkeit der Hydroxyde der Metalle gesteckt; wenn es also auf keine Weise gelingen will, aus wässrigen Lösungen das Aluminium oder Magnesium abzuschneiden, so ist der Grund hierin nicht allein in der grossen Lösungstension dieser Metalle, sondern auch in der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde zu suchen. Diese Bemerkung, die principiell sehr wichtig erscheint, machte Herr Glaser (Näheres darüber findet sich in seiner demnächst erscheinenden Dissertation).

An den Elektroden treten die Elemente oder Radicale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nichtdissociirten Moleküls durch die anderen Componenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen; 2Cl liefern Cl₂, 2H liefern H₂, 2HSO₄ liefern Ueberschwefelsäure H₂S₂O₈ (Auffassung von F. W. Küster), der bekanntlich neuerdings von Elbs eingehend untersuchte Fall, 2KCO₃ liefern nach von Hansen und Constam¹⁾ überkohlen-saures Kalium K₂C₂O₆. Zahlreiche andere sogenannte secundäre Reactionen, d. h. chemische Einwirkung der ihrer Electricität beraubten Ionen, können vor sich gehen. Hierauf beruht die Anwendung der Elektrolyse zur Ausführung von Oxydation, Reduction, Chlorirung u. s. w., welche Methoden neuerdings in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. a. mancherlei wichtige Resultate geliefert haben²⁾.

Ein Punkt hat vielleicht bisher nicht die Beachtung gefunden, die er verdient. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Concentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die active Masse (im

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 137 und 445 (1897).

²⁾ Vergl. darüber besonders die Zusammenstellung von Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 293.

Sinne des Gesetzes der chemischen Massenwirkung von Guldberg und Waage) in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisirender Kräfte variiren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäss nicht zweifelhaft sein, dass man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorirung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Grösse daher in enger Beziehung, aber sie hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem specifischen Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäss keineswegs als das Maass der Fähigkeit eines Stromes, zu chloriren, oxydiren, reduciren u. s. w. angesehen werden.

Leider kann ich auf die sehr beachtenswerthen thermischen Begleiterscheinungen der Elektrolyse hier nicht eingehen; betonen möchte ich nur, dass die neuesten Untersuchungen von H. Jahn, dem wir ja bekanntlich eine Reihe meisterhafter Arbeiten über die Benutzung des Eiscalorimeters zur Messung elektrochemischer Wärmetönungen verdanken, u. A. die Verwendbarkeit der Thomson'schen Formel, den Peltiereffect der Metalle betreffend, zur Berechnung der Wärmeerscheinungen an den Elektroden sichergestellt haben¹⁾. Aus den Temperaturcoefficienten der Lösungstensionen können wir also die Wärmeeffecte an den Elektroden nach den bekannten thermodynamischen Formeln ähnlich berechnen, wie der Temperaturcoefficient der Dampfspannung oder Löslichkeit die Verdampfungswärme bezw. Lösungswärme liefert. — Zusammenfassend dürfen wir also wohl sagen, dass ähnlich, wie die Kohlrausch'schen Ionenbeweglichkeiten für die Leitfähigkeit, die Ueberführung, die elektromotorischen Kräfte im Innern einer Lösung maassgebend sind, so die Lösungstensionen der Ionen (oder die daraus mit Hülfe der Gasgesetze berechenbaren Zersetzungsspannungen) die Vorgänge an den Elektroden bedingen, sowohl was galvanische Stromerzeugung, wie elektrolytische Abscheidung und die thermischen Begleiterscheinungen anlangt.

Zum Schluss aber möchte ich nicht unterlassen, kurz auf eine grosse Lücke aufmerksam zu machen, die unserem Wissen auf dem Gebiete der Elektrolyse noch anhaftet. Wir lassen die Ionen sich an den Elektroden abscheiden, wie aber geben sie ihre elektrische Ladung ab? Wir betrachteten die Einwirkung von gelöstem Chlor auf Bromionen, wie bewerkstelligt sich hier der Uebergang der elek-

¹⁾ Zeitschr. f. physikalische Chemie 18, 399 (1895).

trischen Ladung vom Bromion auf das Chloratom? Betrachten wir den Gleichgewichtszustand, der sich bei der letzterwähnten Reaction einstellt, kinetisch — eine Betrachtungsweise, die ja bekanntlich beim Weg ins Unbekannte fast stets der Leitstern war — so sind wir gezwungen, einen fortwährenden Austausch der elektrischen Ladungen anzunehmen, in der Weise, dass unaufhörlich die Elektrizität von dem Chlor- auf das Brom-Atom und umgekehrt übergeht. Aber drängt sich uns da nicht die Ueberzeugung auf, dass die elektrischen Ladungen wenigstens zeitweise eine selbstständige Existenz zu führen imstande sind, oder können die elektrischen Elementaratome nicht auch für sich bestehen, ohne an die Materie gebunden zu sein?

Es scheint, dass man sich hier in einer ähnlichen Lage befindet, wie Clausius, als er vor nunmehr 40 Jahren ein vorübergehendes Auftreten freier Ionen in Elektrolyten annahm, und sich ihm bei der Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit eine Ahnung von der Existenz freier Ionen aufdrängte. Clausius vermochte nicht zu bestimmen, wie gross die Menge der freien Ionen in einer elektrolytischen Lösung ist, deren vorübergehendes Auftreten er als nothwendig erkannt hatte. Dies gelang ja erst Arrhenius, nachdem durch van't Hoff die Gesetze des osmotischen Druckes dargelegt waren. Welches sind nun die Hülfsmittel, mit denen wir ähnlich quantitativ die Menge freier elektrischer Ladungen oder wie wir uns auch ausdrücken können, die Concentration der immateriellen Ionen bestimmen können? Die Erscheinung der metallischen Leitfähigkeit, d. h. der Transport von Elektrizität ohne gleichzeitige Wanderung von Materie, scheint solche Auffassung zu stützen, ja fast die Annahme nothwendig zu machen, dass in den Metallen grosse Mengen derartiger immaterieller Ionen vorhanden sind. Aber was kann uns bei der metallischen Leitung das Gesetz von Faraday und die van't Hoff-Avogadro'sche Regel ersetzen¹⁾?

Welche Antwort nun auch immer diese Fragen finden mögen, ob die Annahme von der Materie befreiter elektrischer Valenzladungen ähnlich wie die freier Ionen sich nöthig erweisen wird oder nicht, jedenfalls steckt uns hier die Natur grosse Ziele; ich möchte mit dem Hinweis schliessen, dass die Behandlung dieser Aufgaben uns hinführt zu dem physikalischen Problem der metallischen Leitung, der physikochemischen Frage nach der Natur der elektrischen Valenzladungen und dem chemischen Räthsel des grossen Unterschiedes zwischen Metallen und Metalloiden.

¹⁾ Vgl. hierzu auch die interessanten Betrachtungen von Wiechert über »elektrische Atome«. Sitzungsbericht d. phys.-ökonom. Gesellsch. zu Königsberg vom 7. Januar 1897.