

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0536

LOG Titel: 57. Elektrolyse

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Anhaltspunkte geben die Untersuchungen von F. Fischer über Potentialübertragung⁴⁵⁴) sowie Arbeiten von G. v. Hevesy⁴⁵⁰), der fand, daß z. B. in einer 10^{-4} normalen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung in 1 Minute etwa eine molekulare Schicht einer Bleielektrode ausgetauscht wird. Jedenfalls können wir aber sagen, daß, wenn man an einer Elektrode einen Teil der Lösung durch eine andere von gleichen Eigenschaften (Isotope) ersetzt⁴⁵⁵), sich das Potential nicht ändern wird, da die in der Zeiteinheit in Lösung gehende und abgeschiedene Ionenanzahl sich nicht ändert.

57. **Elektrolyse.** Schließen wir eine Kette, bestehend aus einer Salzlösung und Elektroden aus dem Material der Kationen und Anionen, durch einen Stromkreis, in den eine elektromotorische Kraft entgegengesetzt gleich der der Kette eingeschaltet ist, so herrscht Gleichgewicht. Erhöhen wir die EMK. nur um wenig, so geht die chemische Umsetzung in der dem freiwilligen Verlauf entgegengesetzten Richtung. Die hierzu erforderliche „Zersetzungsspannung“ ist also gleich dem Potential der Kette.⁴⁵¹)

So haben alle Sauerstoffsäuren die gleiche Zersetzungsspannung⁴⁵²) 1,68 Volt (infolge der Überspannung höher als die Knallgaskette).

Wir betrachten eine elektrolytische Zelle, d. h. eine Salzlösung, in die wir zwei unangreifbare mit einer äußeren EMK. verbundene Elektroden eintauchen, und untersuchen die Zunahme des Stromes bei Zunahme der angelegten EMK. von 0 an. Dann geht im ersten Moment ein Strom durch die Zelle, während sich die Elektrolysenprodukte an den Elektroden abscheiden. Es bilden sich also *gemischte Elektroden* (Nr. 50). Ist die äußere EMK. kleiner als die Zersetzungsspannung, so hört der Strom auf, sobald die Elektroden jenen Zustand erreicht haben, in dem die EMK. der Kette gleich der angelegten EMK. ist. Da aber aus äußeren Gründen (Wegdiffusion der Elektrolysenprodukte) dieser Zustand meist nicht erhalten bleibt, so fließt dauernd ein schwacher Strom, der die Verluste ergänzt (*Reststrom*). So bleibt es bis zur Zersetzungsspannung. Da bei dieser die gemischte Elektrode mit einer massiven Schicht des abzuscheidenden Metalls bedeckt ist (bzw. das Gas den Partialdruck des äußeren Gases erreicht hat), so erfolgt von da ab eine glatte Elektrolyse.

450) G. v. Hevesy, Wien. Ber. 124, math.-nat. Kl. Abt. IIa (1915), p. 131.

451) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 333. Ausführliche Besprechung der Erscheinungen bei F. Foerster, Elektrochemie.

452) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 299

Oberhalb der Zersetzungsspannung müßte nunmehr der Strom linear mit der Spannung steigen (wenn der Widerstand konstant ist), da zur konstanten Zersetzungsspannung nur der *Ohmsche* Spannungsabfall hinzukommt. Das ist aber nicht der Fall, die Stromspannungskurven sind nach oben konvex; wenn man die Zelle schnell wechselnd mit der äußeren EMK. und einem Spannungsmesser verbindet, zeigt sie höhere Potentiale als im Gleichgewicht, sie ist „polarisiert“ (Nr. 58).

Elektrolysieren wir statt einer einfachen Salzlösung eine *gemischte*, so wird bei einigermaßen verschiedenem Normalpotential das unedle Metall in sehr geringer Menge in der gemischten Elektrode vorhanden sein, also das edlere sich fast rein abscheiden. Nur wenn die Ionen des edleren in sehr geringer Konzentration vorhanden sind (was sich durch Anwendung von Komplexsalzen erreichen läßt), kann man das unedlere in beträchtlicher Menge zur Abscheidung zwingen. Ein anderes Mittel besteht in der Erhöhung der Stromdichte und damit der Polarisation (des unedlen Ions). Da in wässrigen Lösungen stets H^+ vorhanden ist, könnte man eigentlich (bei gleicher Ionenkonzentration) nur Metalle abscheiden, die edler als H_2 sind. Doch gestattet die Überspannung (Nr. 51) weiter zu kommen.

Die Struktur des abgeschiedenen Metalls hängt von den äußeren Umständen ab, kleine Stromdichte gibt dichtes Gefüge.

58. Polarisation.⁴⁵³ a) *Konzentrationspolarisation*. Wir betrachten eine Metallkathode 1 (z. B. Hg) in einer Lösung ihres Salzes (z. B. Hg_2SO_4), die noch ein weiteres Ion 2 eines unedleren Metalls (z. B. Mg^{++}) enthalten möge. Dann wird (Nr. 18, 46) ein Teil des Stromes durch Zuführung von Kationen 1 und 2, ein Teil durch Abtransport von Anionen übertragen. An der Elektrodenoberfläche wird der ganze Strom von den Ionen 1 vermittelt, nachdem sich die sehr geringe zum Gleichgewicht nötige Ionenmenge 2 im ersten Moment an der Elektrode abgeschieden hat (Nr. 50). Infolgedessen findet in der Nähe der Kathode eine *Anreicherung von 2*, eine *Verarmung an Anion und Kation 1* statt; diese Prozesse dauern so lange, bis die osmotischen Kräfte den elektrischen das Gleichgewicht halten (Nr. 46, 48). Die Anhäufung des Kations 2 und die Verarmung am Anion bewirkt einen Überschub an positiver Ladung in der Lösung und damit eine Verstärkung der Doppelschicht, also eine Vergrößerung von $-E$. Für das Kation 2 und das Anion gilt dann

$$(185) \quad -\frac{RT}{Fv_-} \ln \frac{C_{i-}}{C_{a-}} = E = +\frac{RT}{Fv_2} \lg \frac{C_{i2}}{C_{a2}},$$

⁴⁵³) Siehe den zusammenfassenden Vortrag von F. Krüger, Z. f. El. 16 (1910), p. 522.