

Elektrochemie für den Nachrichtentechniker

Autor(en): **Hornung, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **29 (1951)**

Heft 11

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875365>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Gesamtmenge von möglichen Nachrichten in der Zeit t ist $\sqrt{\frac{P+N}{N}}^{2^{tw}}$. Die Menge der Bit, die es braucht,

um diese Gesamtmenge zu übertragen, ist der Logarithmus zur Basis 2 von diesem Ausdruck. Wenn nach der Leistung gefragt wird, das heisst nach der Übertragungskapazität in Bit pro s, so errechnet sich diese aus der Gesamtzahl der Bit, dividiert durch die Zeit t . Damit erhält man den oben gegebenen Ausdruck. Allerdings bedeutet dieser eine theoretische Grenze, die nur dann erreicht werden könnte, wenn der Empfänger eine Speichervorrichtung besässe und die Nachricht sehr lange wäre, so dass mit einer Ausgleichsmethode die tatsächliche Signalkonfiguration wieder herausgeschält werden könnte. Die praktisch erreichten Resultate erheischen ein etwa zweimal grösseres Nutz-Stör-Spannungsverhältnis, als vorausgesetzt werden müsste. Das kommt daher, dass bei der heutigen Technik ein Nachrichtensignal ohne Verzug geprüft und weitergegeben wird, ohne Bedacht auf die vorhergehenden und nachfolgenden Signale zu nehmen. Wenn nämlich das Geräusch statistisch zufällig ist, so kann man das einzelne Signal durch statistische Methoden verifizieren und, sofern die Nachbarelemente herangezogen werden, auch korrigieren. Der Einbau eines Gedächtnisses hätte aber eine starke Komplizierung der Empfangsapparaturen zur Folge.

In den vorstehenden Ausführungen spielte die Grösse der Energie keine Rolle. Bei der Betrachtung von aktuellen Systemen wird aber die Energiefrage sehr wichtig. Abschliessend ist zu den beiden Begriffen zu sagen, dass die Information mehr den Physiologen und Physiker interessieren wird, während die Übertragungskapazität diejenige Grösse ist, mit der die Nachrichtenleute rechnen müssen. Die Verwirklichung der Übermittlung von Sprache in einem Band

von wenigen Hertz wird noch lange Zeit eine Utopie bleiben müssen. Gerade in der Übermittlung der Sprache selbst spielen jene nicht berücksichtigten Elemente der Information, die wir Gefühlswerte nennen, unter Umständen die Hauptrolle. Für die Übermittlung grosser Informationsmengen im intellektuellen Sinne bleibt die telegraphische Übermittlung in ihrer modernsten Form allen anderen überlegen, wenn von der Postbeförderung abgesehen wird.

Die Einführung und Begründung der beiden Begriffe «Information und Übertragungskapazität» befruchteten die Nachrichtentechnik ausserordentlich; sie sind heute nicht mehr wegzudenken.

Bibliographie

- [1] *Carson, J. R.* Notes on the Theory of Modulation. Proc''. Inst. Radio Engr''. **10** (1922), 57.
- [2] *Nyquist, H.* Certain Factors Affecting Telegraph Speed. Bell Syst. Techn. J. **3** (1924), 324...346.
- [3] *Küpfmüller, K.* Einschwingvorgänge in Wellenfiltern. Elektr. Nachr. Techn. **1** (1924), 141...152.
- [4] *Hartley, R. V. L.* Transmission of Information. Bell Syst. Techn. J. **7** (1928), 535...564.
- [5] *Gabor, D.* Theory of Communication. J. Instn. Electr. Engr''. **93**, Part III (1946), 429...457 [S. 439].
- [6] *Shannon, C. E.* A Mathematical Theory of Communication. Bell Syst. Techn. J. **27** (1948), 379...423; 623...656.
- [7] *Shannon, C. E.* Communication in the Presence of Noise. Proc''. Inst. Radio Engr''. **37** (1949), 10...21.
- [8] *Tuller, William G.* Theoretical Limitations on the Rate of Transmission of Information. Proc''. Inst. Radio Engr''. **37** (1949), 468...478.
- [9] *Wiener, Norbert.* The Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary Time Series. Cambridge, Mass., Technology Press. New York 1949.
- [10] *Shannon, C. E.* Prediction and Entropy of Printed English. Bell Syst. Techn. J. **30** (1951), 50...64.
- [11] *Brillouin, L.* Maxwell's Demon Cannot Operate: Information and Entropy I. J. appl. Phys. **22** (1951), 334...337; Physical Entropy and Information II. p. 338...343.

Adresse des Verfassers: Prof. H. Weber, Institut für Fernmelde-technik der ETH, Sternwartstrasse 7, Zürich 6.

Elektrochemie für den Nachrichtentechniker

Von R. Hornung, Bern

541.13:621.39

Die Elektrochemie ist das Grenzgebiet zwischen Elektrizitätslehre und Chemie. Für den Chemiker wie für den Elektrofachmann braucht es eine gewisse Überwindung, um in dieses Gebiet einzudringen. Doch sie muss aufgebracht werden, denn die Elektrochemie gewinnt immer grössere Bedeutung. Denken wir nur an die Entwicklung der Trockenbatterien und Akkumulatoren, der Elektrolytkondensatoren, Elektrolytgleichrichter usw. Auch galvanische Metallüberzüge und die Elektroraffination von Metallen gehören in das Gebiet der Elektrochemie. Die neueste Korrosionsforschung ist rein thermodynamisch und elektrochemisch begründet. Im chemischen Laboratorium können viele schwierige Aufgaben elegant mit elektrochemischen Methoden gelöst werden.

Elektrochemische Vorgänge werden wissenschaftlich erfasst durch Potential-, Strom- und Widerstandsmessungen und die Bestimmung der umgesetzten Stoffmengen. Solche Messungen kommen im Betrieb der PTT-Verwaltung auch ausserhalb des chemischen Laboratoriums vor, zum Beispiel Potential- und Strommessungen bei der Korrosionsforschung im Gelände; die Kontrolle von Akkumulatoren mit der Säurespindel ist eine indirekte Methode zum Bestimmen der umgesetzten Säure und damit des Ladezustandes.

Elektrolyte

Um das Wesen der Elektrolyte zu erläutern, muss man auf die Atomtheorie zurückgreifen. Bekanntlich nimmt man an, dass die Atome aus einem positiven

Kern und Elektronen bestehen. Jedes chemische Element besitzt eine bestimmte Zahl positiver Ladungen in seinen Atomkernen und eine gleiche Zahl negativer Ladungen, Elektronen, um den Kern herum. Die Elektronen muss man sich in Schalen angeordnet denken, auf welchen nur eine bestimmte Zahl davon Platz haben: in der innersten Schale zwei, in der zweiten acht, in der dritten achtzehn usw.

Natrium zum Beispiel, mit dem Symbol Na, hat elf positive Ladungen im Kern; die zwei innersten Schalen sind voll besetzt, in der dritten Schale jedoch befindet sich nur ein Elektron (Fig. 1).

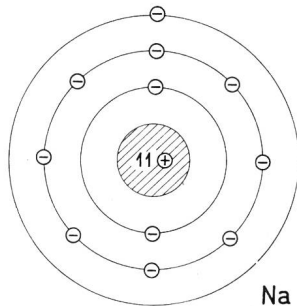


Fig. 1. Schema des Natriumatoms Na mit 11 positiven Ladungen + mit Kern und 11 Elektronen -

Von der Natur wird der stabilste Zustand, nämlich vollbesetzte Schalen, angestrebt. Beim Natrium wird dies beispielsweise ganz einfach dadurch erreicht, dass das Elektron in der dritten Schale abgegeben wird. Zurück bleibt das Natriumion Na^+ , das nach aussen eine positive Ladung (durch einen Punkt bezeichnet) aufweist.

Das Chlor, Cl, hat siebzehn positive Ladungen im Kern, die zwei innersten Schalen vollbesetzt und auf der dritten Schale sieben Elektronen (Fig. 2). Da auch acht Elektronen in der dritten Schale einen stabilen Zustand darstellen, hat das Chloratom die Neigung, in die dritte Schale ein Elektron von aussen aufzunehmen und damit zum negativ geladenen Chlorion, Cl^- , zu werden. (Die negative Ladung kann durch einen Strich bezeichnet werden.)

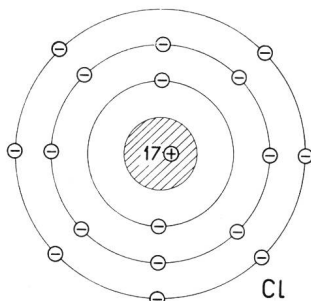


Fig. 2. Schema des Chloratoms Cl mit 17 positiven Ladungen + im Kern und 17 Elektronen -

Das Natrium und das Chlor ergänzen sich also in ihren Tendenzen. Wenn sie miteinander in Berührung kommen, so tritt das Natrium sein überschüssiges Elektron dem Chlor ab; die beiden Elemente verbinden sich zu NaCl (Fig. 3), dem gewöhnlichen Koch-

salz. Erhitzt man das Kochsalz über 800°C , oder bringt man es in Wasser, so entsteht eine Schmelze bzw. eine Lösung von frei beweglichen Natrium- und Chlorionen, ein Elektrolyt.

In diesem Sinne kann man sich alle starken Elektrolyte aufgebaut denken. Das Magnesium, zum Beispiel, hat zwei Elektronen in der dritten Schale, welche es beide abzugeben trachtet, um zu dem zweifach positiv geladenen Magnesiumion Mg^{++} zu werden. Magnesium verbindet sich deshalb mit zwei Chlor zu MgCl_2 , oder mit der Sulfatgruppe SO_4 , die das zweifach negative Ion SO_4^{--} liefert, zu MgSO_4 . Elemente wie Na und Cl, die einfach geladene Ionen bilden, nennt man einwertig, solche wie Magnesium oder Atomgruppen (Radikale), wie SO_4 , die zweifach geladene Ionen liefern, zweiwertig usw. Aluminium zum Beispiel ist dreiwertig.

Einige Elemente können je nach Umständen verschiedene Wertigkeiten annehmen. Kupfer beispielsweise ist ein- oder zweiwertig positiv und bildet dementsprechend CuCl bzw. CuCl_2 oder CuSO_4 . Blei ist zwei- oder vierwertig und bildet zum Beispiel mit dem zweifach negativen Sauerstoff O das Oxyd PbO oder das Superoxyd PbO_2 .

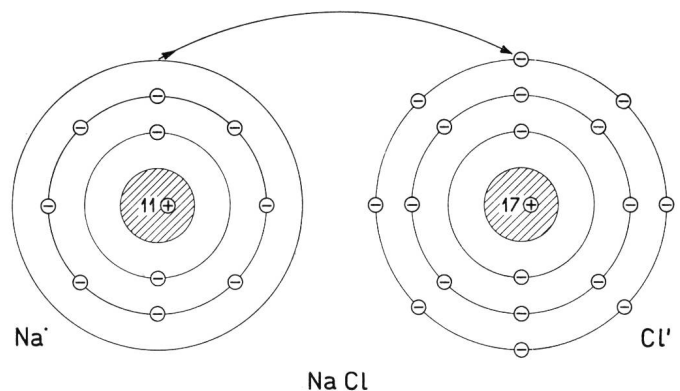


Fig. 3. Bildung von Natriumchlorid NaCl (Kochsalz) aus Natrium und Chlor

In den Elektrolyten finden sich also einfach oder mehrfach positiv geladene Ionen, Kationen, und einfach oder mehrfach negativ geladene Anionen. Kationen sind meist Metallionen. Aber auch das Wasserstoffion H^+ , der charakteristische Bestandteil der Säuren, ist ein Kation. Anionen sind Ionen von nichtmetallischen Atomen oder Atomgruppen. Die positiven und negativen Ladungen in einem Elektrolyten stehen notgedrungen immer im Gleichgewicht.

Elektrolyse

Soll ein Elektrolyt als Stromleiter verwendet werden, so sind dazu metallisch leitende Elektroden erforderlich. In den festen Metallen sind die Atome regelmässig angeordnet und bilden die charakteristischen Gitterstrukturen. Bei den guten Leitern, wie beispielsweise beim Kupfer, haben sich die meisten Atome eines Elektrons entledigt. Die freien Elektronen befinden sich statistisch verteilt zwischen den

Atomen — oder genauer Ionen — des Kupferkristallgitters. Wird eine Spannung an den metallischen Leiter gelegt, so wandern die Elektronen; es fließt ein Strom.

Das Edelmetall Platin wird als Elektrodenmaterial gewählt, weil es chemisch besonders beständig ist. Man taucht die Elektroden in den Elektrolyten, der aus wässriger Kochsalzlösung besteht, und verbindet sie mit einer Gleichstromquelle. In dem nun vorhandenen elektrischen Feld beginnen sogleich die Anionen zur Anode und die Kationen zur Kathode zu wandern (Fig. 4). An der Kathode sammeln sich Kationen. Die Kathode möchte ihnen von ihren freien Elektronen abgeben, während die Anode sucht, den angezogenen Anionen Elektronen zu entreissen. Dazu ist aber eine Mindestspannung zwischen Anode und Kathode notwendig wegen der Tendenz der Ionen, ihre vollbesetzte äusserste Elektronenschale beizubehalten. Diese Mindestspannung nennt man Zersetzungsspannung. Erhöht man die Spannung an den Elektroden über die Zersetzungsspannung, so können an der Kathode Natriumionen zu Natriumatomen entladen werden und an der Anode Chlorionen zu Chloratomen. Damit sind die Bedingungen für den elektrolytischen Stromfluss geschaffen: Ionenwanderung im Elektrolyten und Stoffumsatz an den Elektroden. Diese Vorgänge werden im gesamten Elektrolyse genannt, wenn sie, wie hier, durch eine äussere Stromquelle erzwungen werden.

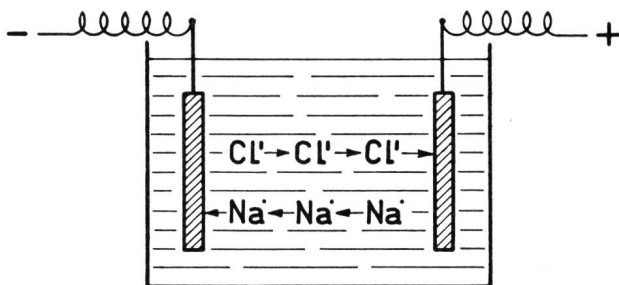
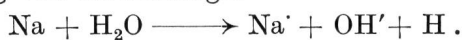


Fig. 4. Die Kationen (Na') wandern zur Kathode, die Anionen (Cl') zur Anode

Die entstandenen Natriumatome sind aber ausserordentlich reaktionsfähig. Eben im Entstehen begriffen, spalten sie das Wasser des Elektrolyten unter Bildung von Natronlauge:



Die Natronlauge NaOH dissoziiert (zerfällt) sogleich in Natrium- und Hydroxyionen Na' und OH' . Die gebildeten H-Atome (atomarer Wasserstoff) sind nicht beständig. Je zwei von ihnen verbinden sich sofort zu dem Wasserstoff-Gasmolekül H_2 (Fig. 5). In dieser Form ist der Wasserstoff stabil und kann als Gas entweichen. Im gleichen Sinne verbinden sich an der Anode Chloratome zu Chlorgasmolekülen Cl_2 . Das chemische Nachspiel dieser elektrolytischen Stromleitung ist also ziemlich verwickelt. Hätten wir an Stelle der Lösung eine Kochsalzschmelze als Elektrolyten verwendet, so wäre es bei der Natrium- und

Chlorbildung geblieben. Auf diese Weise wird übrigens Natriummetall technisch gewonnen und als Nebenprodukt Chlorgas erhalten.

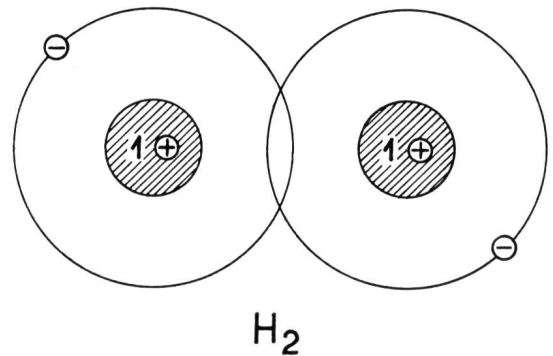


Fig. 5. Das Wasserstoffmolekül H_2 , bestehend aus zwei Wasserstoffatomen H

Aus der Metallurgie und der chemischen Industrie gäbe es eine Menge sehr interessanter Elektrolysen zu besprechen. Wir wollen an dieser Stelle jedoch nur noch die elektrolytische Reinigung des Kupfers betrachten. Bei diesem Prozess nehmen die Elektroden selbst am Stoffumsatz teil. Als Anode dient eine grosse Elektrode aus Rohkupfer und als Kathode eine kleine aus Reinkupfer. Beide Elektroden befinden sich in einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat CuSO_4 , das in die Ionen Cu'' und SO_4'' dissoziiert ist. An der Anode treten Kupferionen Cu'' in Lösung, ebenso unedlere Verunreinigungen. Edlere Verunreinigungen fallen ungelöst aus dem sich auflösenden Kupfergefüge heraus und ergeben den sogenannten Anodenschlamm, aus dem oft Silber und etwas Gold gewonnen werden kann. Die Kupferionen wandern zur Kathode und werden dort als Metall niedergeschlagen, nicht aber die unedleren Verunreinigungen. Diese reichern sich langsam in der Lösung an. Die Anionen, SO_4'' , nehmen in diesem Falle an der Elektrolyse nicht teil (Fig. 6).

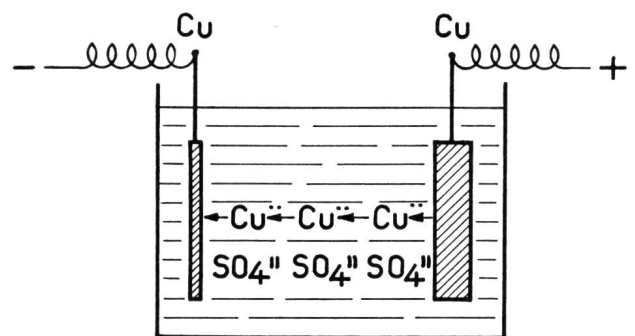


Fig. 6. Kupferelektrolyse. An der Kupferanode gehen Kupferionen Cu'' in Lösung, an der Kathode werden solche entladen und als Metall niedergeschlagen

Strom und Stoffumsatz

Bei allen Stoffumsätzen an den Elektroden wird eine bestimmte Zahl Elektronen mit ihren Elementarladungen zwischen Elektroden und Ionen ausgetauscht. Bei der Kochsalzelektrolyse wird jedes

Natriumion an der Kathode durch Aufnahme eines Elektrons entladen und an der Anode jedes Chlorion durch Abgabe eines Elektrons. Jedes Kupferion tritt bei der Elektrolyse unter Abgabe von zwei Elektronen aus der Kupferanode und wird an der Kathode unter Aufnahme von zwei Elektronen entladen. Da jedes Elektron die gleiche Ladung trägt, muss die zwischen den Elektroden fließende Ladung proportional den umgesetzten Stoffmengen sein.

Nach dem *Gesetz von Faraday* wird durch 1 F (ein Faraday) = 96494 C (Coulomb) an beiden Elektroden je ein Grammäquivalent eines Stoffes umgesetzt.

Ein Coulomb ist die Ladung, welche bei einem Strom von einem Ampère in einer Sekunde von einer Elektrode zur andern fließt: 1 C = 1 As.

Das Grammäquivalent ist eine Grösse, die aus dem Atomgewicht abgeleitet ist. Das Atomgewicht ist das relative Gewicht der Atome. Die dazu willkürlich gewählte Einheit ist $\frac{1}{16}$ Sauerstoffatom. Somit ist das Atomgewicht von Sauerstoff O = 16,000. So viele Gramm eines Elementes, wie sein Atomgewicht angibt, ergeben immer ein Grammatom. Ein Grammatom eines jeden Elementes enthält die gleiche Anzahl Atome.

Ein Grammatom Sauerstoff, 16,000 g, verbindet sich zum Beispiel unter bestimmten Bedingungen immer mit 45,994 g Natrium zu Natriumoxyd. Natrium ist einwertig (positiv) und Sauerstoff zweiwertig (negativ); jedes Sauerstoffatom verbindet sich mit zwei Natriumatomen zu Na_2O . Natriumoxyd enthält also doppelt so viele Natriumatome wie Sauerstoffatome. 45,994 g Natrium sind somit zwei Grammatom, und das Atomgewicht von Natrium beträgt $\frac{45,994}{2} = 22,997$. In analoger Weise findet man aus Verbindungsgewichten die meisten Atomgewichte.

Ein Grammäquivalent ist ein Grammatom dividiert durch die Anzahl Elektronen n , die beim Umsatz eines Ions ausgetauscht werden.

Nach dem Gesetz von Faraday werden zum Beispiel bei der Elektrolyse der Kochsalzschmelze durch 1 F abgeschieden:

an der Kathode ein Grammäquivalent Natrium

$$= \frac{1 \text{ Grammatom Na}}{n} = \frac{22,997}{1} \text{ g Na}$$

an der Anode ein Grammäquivalent Chlor

$$= \frac{1 \text{ Grammatom Cl}}{n} = \frac{35,457}{1} \text{ g Cl}$$

Das Chlor entsteht in Form von Gasmolekülen Cl_2 . Man spricht deshalb hier nicht von Grammatomen, sondern von Molen. Und da durch das Zusammenlagern von je zwei Cl-Atomen zu einem Cl_2 -Molekül die Teilchenzahl sich auf die Hälfte reduziert hat, sind $\frac{1}{2}$ Mol Cl_2 entstanden, denn auch ein Mol enthält gleich viele Moleküle wie ein Grammatom Atome.

Ein Mol Chlor enthält somit $2 \cdot 35,457 = 70,914$ g; und das Molekulargewicht von Cl_2 ist 70,914. Das Molekulargewicht ist die Summe der Atomgewichte aller im Molekül enthaltenen Atome.

Für die elektrolytische Reinigung von einem Grammäquivalent Kupfer

$$= \frac{1 \text{ Grammatom Cu}}{n} = \frac{63,57}{2} = 31,78 \text{ g Cu}$$

muss auch 1 F (96494 C) fließen.

Gerade in diesem Falle wäre es besonders interessant, die aufzuwendende Energie zu ermitteln. Dazu müssen wir nur noch die für die Elektrolyse nötige Spannung kennen.

Ganz allgemein setzt sich die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden in einem Elektrolyten zusammen aus den Potentialen der einzelnen Elektroden gegen den Elektrolyten.

Dazu kommt bei Stromfluss noch der Spannungsabfall im Elektrolyten. Im vorliegenden Falle haben wir in einem Elektrolyten zwei Kupferelektroden, die naturgemäss beide das gleiche Potential gegen den Elektrolyten aufweisen. Wenn also kein Strom fließt, so besteht keine Potentialdifferenz zwischen den Kupferelektroden. Die Verunreinigungen im Rohkupfer vermögen dessen Potential nicht merklich zu beeinflussen. Bei der elektrolytischen Reinigung von Kupfer müssen wir somit im Prinzip nur den Stromwiderstand im Elektrolyten überwinden.

Elektrolytleitfähigkeit

Die Ionen eines Elektrolyten bewegen sich in dem elektrischen Feld zwischen den Elektroden. Der fließende Strom erweist sich als proportional dem Spannungsabfall im Elektrolyten. Das Ohmsche Gesetz gilt auch für den elektrolytischen Leiter. Der Reziprokwert des Widerstandes R entspricht der Elektrolytleitfähigkeit G .

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{E} \Omega^{-1} \quad (1)$$

Die Leitfähigkeit eines Elektrolytzylinders vom Querschnitt A und der Länge l beträgt

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (2)$$

Die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

wird zahlenmässig gleich G für einen Elektrolytzylinder von 1 cm^2 Querschnitt und der Länge von 1 cm.

In erster Linie ist die spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Zahl der Ionen im Elektrolyten, das heisst von der Ionenkonzentration, aber auch von der spezifischen Beweglichkeit der betreffenden Ionen. Für einen bestimmten Elektrolyten charakteristisch ist die molare Leitfähigkeit Λ . Sie wird erhalten durch Division der spezifischen Leitfähigkeit κ durch die molare Konzentration c an gelöstem Elektrolyt:

$$A = \frac{\kappa}{c} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \quad (4)$$

Dabei wird c , nicht wie üblich, in Mol je Liter, sondern in Mol je cm^3 angegeben.

Von der Elektrolytkonzentration ist die molare Leitfähigkeit A aber trotzdem nicht unabhängig, besonders bei hohen Konzentrationen. Diese Abhängigkeit, wie auch A selbst, ist für verschiedene Stoffe sehr unterschiedlich.

Die Konzentrationsabhängigkeit von A bei den sogenannten schwachen Elektrolyten (wie zum Beispiel Essigsäure) rührt daher, dass sie in Lösung nicht vollständig in Ionen dissoziiert sind, sondern zum Teil als Moleküle vorliegen. Wenn sich schwache Elektrolyte lösen, so dissoziiert, das heisst zerfällt, nur ein Teil der Moleküle in Ionen. Der Bruchteil

$$\gamma = \frac{\text{Zahl dissoziierter Moleküle}}{\text{Zahl ursprünglich vorhandener Moleküle}}$$

wird Dissoziationsgrad der Lösung genannt. Mit zunehmender Verdünnung der Lösung wächst γ , und der Dissoziationsgrad wird gleich 1 für unendliche Verdünnung: Alle Moleküle sind in Ionen dissoziiert. Hier hat auch die molare Leitfähigkeit ihr Maximum A_0 erreicht. Für die endliche Konzentration c ist

$$\frac{A_c}{A_0} = \gamma \quad (5)$$

Das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz beschreibt die Beziehung zwischen Dissoziationsgrad oder molarer Leitfähigkeit und der Konzentration c :

$$\frac{c \cdot \gamma^2}{1 - \gamma} = \frac{c \cdot A_c^2}{A_0 (A_0 - A_c)} = K \quad (6)$$

K ist die Dissoziationskonstante des betreffenden Elektrolyten. Sie ist unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten, wenn diese nicht zu gross wird. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen treten die Erscheinungen der starken Elektrolyte auf.

Für die starken Elektrolyte, wie NaCl , die immer vollständig dissoziiert sind, gilt das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz nicht. Die molare Leitfähigkeit nimmt bei hohen Konzentrationen infolge gegenseitiger Beeinflussung der Ionen ab. Die Leitfähigkeit entspricht nicht mehr der Ionenkonzentration c . Diese erhält einen Faktor $f < 1$, den Aktivitätskoeffizienten, der ebenfalls mit der Konzentration variiert. Die Lösung erscheint von reduzierter Ionenkonzentration, welche Aktivität a genannt wird. Unter der Aktivität kann man sich also die Konzentration an elektrochemisch wirksamen Ionen vorstellen:

$$a = f \cdot c \quad (7)$$

Anschliessend sei noch am Beispiel der Kupferelektrolyse eine einfache Berechnung mit der Elektrolytleitfähigkeit gezeigt.

In Tabellen findet man zum Beispiel für eine Kupfersulfatlösung von 15 Gewichtsprozenten eine spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 0,0421 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In diese Lösung bringt man im Abstand von 10 cm zwei Kupferelektroden von je 100 cm^2 Oberfläche.

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A}, \text{ mit unseren Werten:}$$

$$R = \frac{1}{0,0421} \cdot \frac{10}{100} = 2,4 \Omega$$

Die Spannung, die man für diese Elektrolyse aufwenden muss, hängt nur ab von der Geschwindigkeit des Vorganges, die verlangt wird. Bei 2,4 V zum Beispiel fliesst 1 A, und in 96494 s (etwa 27 Stunden) fliesst 1 F , wobei je 1 Grammäquivalent = 31,8 g Kupfer von der Anode gelöst und an der Kathode abgeschieden werden.

Im Gegensatz zu der beschriebenen einfachen Kupferelektrolyse verlangen fast alle elektrochemischen Probleme die Kenntnis der Elektrodenpotentiale.

Elektromotorische Kräfte

Eine Elektrode in einer Eigenionenlösung ist zum Beispiel Blei in wässriger Lösung von Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Dieses ist dissoziiert in Pb^{++} und 2NO_3^- (Fig. 7). Die Metallionen in der Elektrode haben nun das Bestreben, aus dem Metall in den Elektrolyten überzutreten, wobei freie Elektronen, also negative Ladungen, auf dem Metall zurückgelassen werden. Dagegen haben die Eigenionen in der Lösung die Neigung, sich an der Elektrode abzusetzen unter Elektronenaufnahme, also unter positiver Aufladung der Elektrode. Vergrössert man die Eigenionenkonzentration, so wird die Elektrode positiver. Die Aufladung der Elektrode hängt also von der aktiven Konzentration¹⁾ der Eigenionen ab. Fremdionen haben keinen direkten Einfluss auf das Potential.

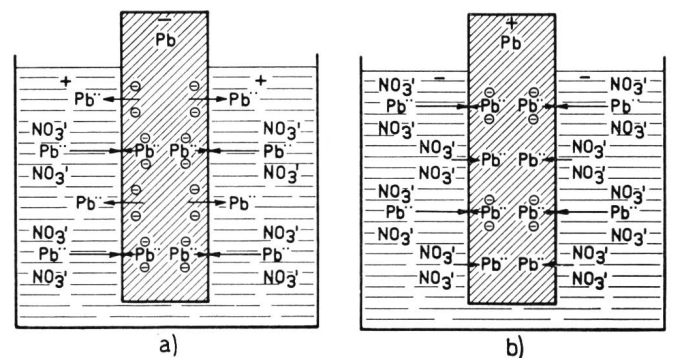


Fig. 7. Bleielektrode in Blei-Ionen-(Eigenionen-)Lösung. Das Blei hat die Tendenz, in Form von Ionen in Lösung zu gehen; die Ionen haben die Tendenz, sich als Blei niederzuschlagen. Die Bleielektrode lädt sich negativ (a) oder positiv (b) auf

Das absolute Potential der Elektrode gegen den Elektrolyten kann man nicht messen, denn wie sollte man dies tun, ohne in den Elektrolyten einen zweiten metallischen Leiter zu bringen? Dieser stellt aber naturgemäss eine zweite Elektrode mit eigenem Potential gegen den umgebenden Elektrolyten dar. Man

¹⁾ Genau wie für die Leitfähigkeit, ist auch für die Potentialbildung nicht die ganze Ionenkonzentration c , sondern nur die Aktivität $a = f \cdot c$ wirksam.

misst somit immer nur die Differenz der beiden Elektrodenpotentiale gegen die Lösung.

Die Metalle nehmen ihr sogenanntes Normalpotential E_0 an, wenn sie in eine Lösung von der Eigenionenaktivität 1 getaucht werden.

Eine Lösung hat die Eigenionen-Aktivität 1, wenn sie ein Grammatom aktiver Ionen des Elektrodenmetalles enthält²⁾. Willkürlich wurde die nachfolgend beschriebene Normal-Wasserstoffelektrode als allgemeine Bezugs- oder Normal-Wasserstoffelektrode gewählt. Ihr Potential E_{0H_2} wird gleich Null gesetzt. Die Metalle, geordnet nach steigenden Normalpotentialen (in bezug auf die Normal-Wasserstoffelektrode), ergeben die «elektrolytische Spannungsreihe der Metalle». Je edler ein Metall ist, desto positiver bzw. weniger negativ ist sein Normalpotential. Bei den unedeln Metallen überwiegt die Lösungstendenz und bei den edeln die Abscheidungstendenz.

Einige Werte aus der Spannungsreihe der Metalle
(Normalpotentiale E_0 in Volt)

Natrium Na/Na ⁺	-2,71
Magnesium Mg/Mg ²⁺	-1,55
Zink Zn/Zn ²⁺	-0,761
Eisen Fe/Fe ²⁺	-0,44
Blei Pb/Pb ²⁺	-0,126
Eisen Fe/Fe ³⁺	-0,04
Wasserstoff H/H ⁺	+0,000
Kupfer Cu/Cu ²⁺	+0,345
Kupfer Cu/Cu ⁺	+0,51
Silber Ag/Ag ⁺	+0,800
Gold Au/Au ³⁺	+1,36
Gold Au/Au ⁺	+1,5

Eine Bleielektrode zum Beispiel weist in einer Lösung der Bleiionen-Aktivität 1 eine Potentialdifferenz von $E_{0Pb/Pb^{2+}} = -0,126$ V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode auf. Blei ist also unedler als Wasserstoff.

Das Potential von zwei beliebigen Elektroden gegeneinander ist gleich der Differenz der Potentiale dieser Elektroden gegen die Normal-Wasserstoffelektrode. Die Normal-Bleielektrode weist zum Beispiel gegen die Normal-Zinkelektrode eine Potentialdifferenz auf von $E_{0Pb/Pb^{2+}} - E_{0Zn/Zn^{2+}} = -0,126 - (-0,761) = +0,635$ V und gegen eine Normal-Kupferelektrode $E_{0Pb/Pb^{2+}} - E_{0Cu/Cu^{2+}} = -0,126 - 0,345 = -0,471$ V.

Die Vorzeichen dieser Resultate zeigen, dass Blei edler ist als Zink und unedler als Kupfer.

Für die Messung solcher Potentialdifferenzen verwendet man ein Gefäß mit einer porösen Trennwand in der Mitte, die Diaphragma genannt wird (Fig. 8). Dadurch wird verhindert, dass sich die Lösungen des Anoden- und Kathodenraumes vermischen. Wegen der Porosität des Diaphragmas ist die elektrolytische Leitung jedoch gewährleistet. Jedes Abteil mit seiner

²⁾ Man kann Grammatom statt Grammion annehmen, weil Atome und ihre Ionen praktisch gleiches Gewicht haben und sich nur durch die Ladung unterscheiden.

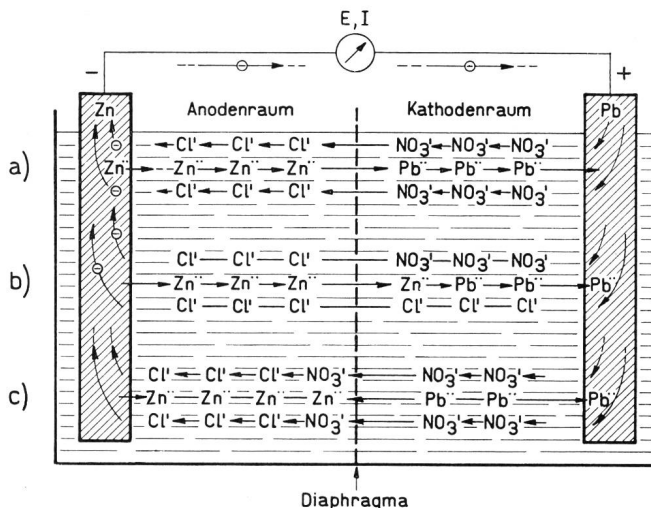


Fig. 8. Die galvanische Kette aus Blei- und Zinkelektrode. Das Potential E ist ein Mass für das Bestreben des Zinks, in Lösung zu gehen, und der Blei-Ionen, sich als Metall niederzuschlagen (a). Fließt der Strom I , so treten Zinkionen Zn^{2+} in den Kathodenraum (b) und Nitrationen NO_3^- in den Anodenraum (c)

Elektrode und seinem Elektrolyten wird Halbelement oder auch einfach Elektrode genannt. Das Ganze ist ein Element oder eine galvanische Kette.

Im Abteil links eines solchen Gefäßes befindet sich beispielsweise eine Bleielektrode in einer Bleinitratlösung der Bleiionen-Aktivität 1 und im Abteil rechts eine Zinkelektrode in einer Zinkchloridlösung der Zinkionen-Aktivität 1. Diese Kette aus Blei- und Zink-Normalelektrode kann man symbolisieren als $Pb/Pb^{2+} \text{ --- } Zn^{2+}/Zn$. Bei stromloser Messung findet man hier zwischen den beiden Elektroden die früher berechnete Potentialdifferenz von +0,635 V. Dies ist die elektromotorische Kraft des Elementes und wird kurz E.M.K. genannt. Sie ist ein Mass für das Bestreben des Zinks, in Lösung zu gehen, und der Bleiionen, sich als Metall abzuschneiden (Fig. 8a). Die E.M.K. der Kette $Pb/Pb^{2+} \text{ --- } Cu^{2+}/Cu$ ist ein Mass für die Neigung des Bleis, in Lösung zu gehen, und der Kupferionen, sich metallisch niederzuschlagen. Aus diesen Beispielen ist die Bedeutung des Vorzeichens der E.M.K. ersichtlich.

Wenn man die Blei- und die Zinkelektrode der vorstehend beschriebenen Kette metallisch leitend miteinander verbindet, so können Zinkionen in Lösung gehen; ihre zurückbleibenden negativen Ladungen, die Elektronen, können abwandern in die Bleielektrode. An dieser können sich Bleiionen unter Elektronenaufnahme entladen und sich als Metall niederzuschlagen. Es fließt im äusseren Stromkreis vom Zink zum Blei ein Elektronenstrom, der galvanischer Strom genannt wird. Im Elektrolyten muss natürlich der entsprechende elektrolytische Strom fließen. Für jedes aus der Zinkelektrode ausgetretene Zinkion bzw. an der Bleielektrode abgeschiedene Bleiion tritt ein Zinkion durch das Diaphragma in das Blei-Halbelement (Fig. 8b) oder treten zwei Nitrationen NO_3^- in das Zink-Halbelement (Fig. 8c).

Laut Definition wandern immer die Kationen an die Kathode und die Anionen an die Anode. Deshalb ist hier die Bleielektrode Kathode und die Zinkelektrode Anode. In der galvanischen Kette ist also die Anode negativ und die Kathode positiv. Bei der Elektrolyse ist es umgekehrt.

Die Stoffumsätze an den Elektroden und die Wanderung der Ionen, die bei der Elektrolyse mit einer äusseren Stromquelle erzwungen werden, verlaufen im galvanischen Element freiwillig.

Wenn man hier eine äussere Stromquelle anlegt, so wird, je nach dem Vorzeichen und der Grösse ihres Potentials, der Vorgang im Element beschleunigt, gehemmt oder in die umgekehrte Richtung gezwungen. Im letzten Falle findet wieder Elektrolyse statt: Blei geht in Lösung und Zink wird abgeschieden.

Man kann ein solches äusseres Potential der E.M.K. eines Elementes entgegenschalten, dass die Vorgänge im Element gerade unterbunden werden und kein Strom fliesst zwischen den Elektroden. Dann ist das äussere Potential gleich der E.M.K. des Elementes. Auf diese Weise wird nach der *Poggendorffschen* Kompensationsmethode die E.M.K. einer galvanischen Kette bestimmt.

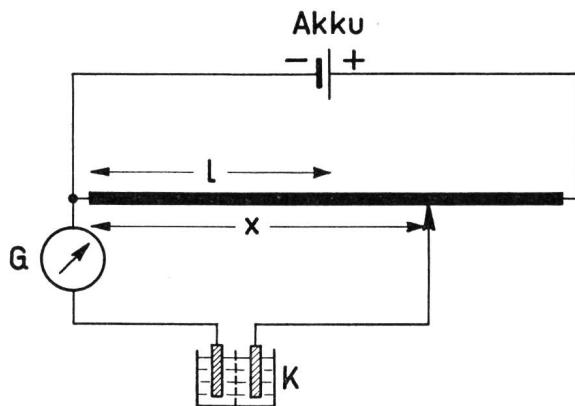


Fig. 9. Schema zur *Poggendorffschen* Kompensationsmethode für Potentialmessungen. Zeigt das Galvanometer G Stromlosigkeit an, so ist der Spannungsabfall über der Strecke x auf dem linearen Widerstandsdraht gleich der E. M. K. der galvanischen Kette K

Entspricht die Strecke x in Fig. 9 der E.M.K. einer galvanischen Kette K und die Strecke l dem Eichpotential V eines Normalelementes an Stelle von K, so verhält sich x zu l wie die E.M.K. der Kette zu V , woraus sich ergibt:

$$\text{E.M.K.} = V \frac{x}{l}$$

Das bekannteste Normalelement ist das *Weston-Element* mit 1,018 V.

Auch die heute gebräuchlicheren elektronischen Geräte für die Potentialmessung beruhen auf dem Prinzip der Kompensation.

Bei dem Element $\text{Pb/Pb}^{2+} \text{--- Cu}^{2+}/\text{Cu}$ fliesst ein Elektronenstrom durch einen metallischen Leiter vom Blei zum Kupfer. Blei geht in Lösung und Kupfer wird an der Kupferelektrode abgeschieden. Blei-

ionen wandern in den Kathodenraum (Kupfer-Halbelement), und Anionen wandern aus dem Kathodenraum in den Anodenraum (Blei-Halbelement).

Bis dahin wurden nur Normalpotentiale betrachtet. Den Einfluss der Konzentrationen auf die Potentiale verfolgt man am besten an einer sogenannten Konzentrationskette. Das ist eine Kette mit zwei gleichen Elektroden, die sich in verschiedenen konzentrierten Eigenionenlösungen befinden, zum Beispiel Bleielektroden in Elektrolyten mit den Bleiionenaktivitäten a_1 und a_2 (Fig. 10). Bei beiden Bleielektroden ist die Austrittstendenz der Ionen gleich. Aber in der konzentrierteren Lösung ist die Abscheidungs-tendenz der positiven Bleiionen grösser (Fig. 10a).

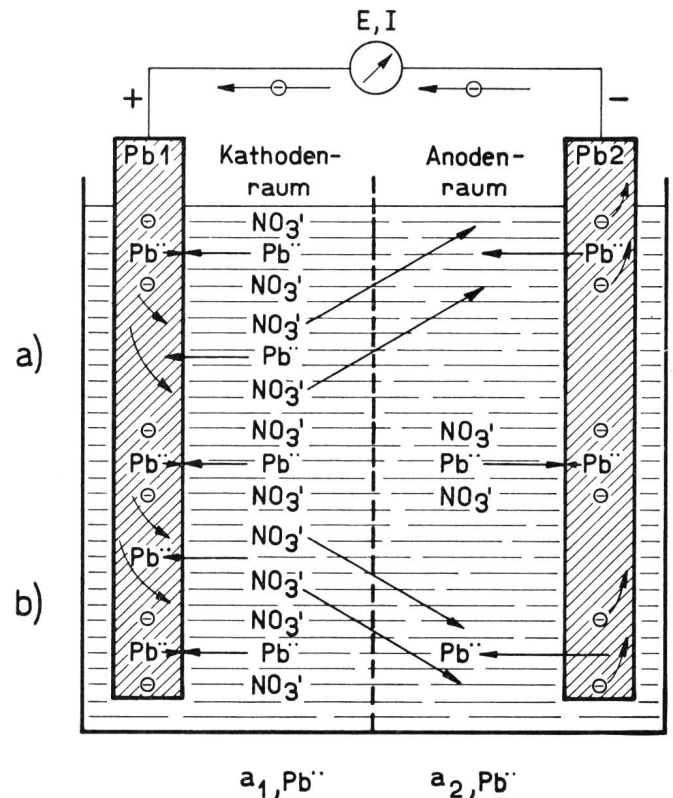


Fig. 10. Die Blei-Konzentrationskette. Die Abscheidungstendenz gegen die Elektrode Pb1 in der konzentrierten Lösung der Aktivität $a_1 \text{Pb}^{2+}$ ist grösser als diejenige gegen Pb2 in der verdünnteren Lösung der Aktivität $a_2 \text{Pb}^{2+}$ (a). Pb1 lädt sich um E positiv gegen Pb2 (b). Es fliesst ein Elektronenstrom I durch einen Leiter von Pb2 nach Pb1, bis $a_1 \text{Pb}^{2+} = a_2 \text{Pb}^{2+}$ geworden ist

Die Elektrode 1 in der konzentrierteren Lösung ist gegen die andere positiv (Fig. 10b). Durch einen metallischen Leiter fliesst ein Elektronenstrom von Elektrode 2 nach Elektrode 1. An dieser werden Bleiionen abgeschieden, an Elektrode 2 gehen solche in Lösung. Die Konzentrationen suchen sich auszugleichen. Aus dem gleichen Grunde wird hier der Stromtransport durch das Diaphragma hauptsächlich durch die Anionen (NO_3^-) besorgt, welche aus dem Kathodenraum der Elektrode 1 in den Anodenraum wandern.

Die Potentialdifferenz E zwischen solchen Elektroden bei Stromlosigkeit, das heisst die E.M.K. der

Konzentrationsketten, hat als erster *Nernst* berechnet nach der Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (8)$$

R ist die sogenannte Gaskonstante und hat den Wert

$$R = 8,31 \text{ Joule Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

T ist die absolute Temperatur

($t^\circ \text{C} + 273$, zum Beispiel bei Zimmertemperatur von 20°C gleich 293°).

Wie bisher bedeutet n die Anzahl Ladungen, die für jedes Ion bei dem betreffenden Vorgang umgesetzt werden, und F ist gleich 96494 C . Wird noch der Umrechnungsfaktor von natürlichen in dekadische Logarithmen einbezogen, so erhält man für eine Temperatur von 20°C

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{a_1}{a_2} \text{ Volt.} \quad (9)$$

Für $a_1 = 10 a_2$ und $n = 1$ ist $E = 0,058 \text{ V}$ und für $n = 2$ ist $E = 0,029 \text{ V}$. Für einen Konzentrationsunterschied um je eine Zehnerpotenz in einer Konzentrationskette mit einwertigen Ionen (zum Beispiel in der Silber-Konzentrationskette $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (10 \cdot a_2) \text{---} \text{Ag}^+ (a_2)/\text{Ag}$) tritt also eine E.M.K. von 58 mV auf. Und wenn in der Blei-Konzentrationskette $a_1 = 10 \cdot a_2$ ist, so tritt eine Potentialdifferenz von 29 mV auf, da hier $n = 2$ ist.

Das Potential einer Elektrode in der Lösung der Aktivität a gegen die Normalelektrode des betreffenden Metalles (in der Lösung der Aktivität 1) ist

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{a}{1} = \frac{0,058}{n} \log a \quad (10)$$

Das Potential der Normalelektrode gegen die Normal-Wasserstoffelektrode ist bekanntlich ihr Normalpotential E_0 . Somit ist das Potential der Elektrode in der Lösung der Aktivität a gegen die Normal-Wasserstoffelektrode

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log a \quad (11)$$

Das ist das sogenannte Einzelpotential der Elektrode. Die E.M.K. irgendeiner Kette können wir nun berechnen als Differenz ihrer Einzelpotentiale. So hat beispielsweise die

Kette $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+}) \text{---} \text{Pb}^{2+} (a_{\text{Pb}^{2+}})/\text{Pb}$ die E.M.K.
 $E = E_{0 \text{ Ag}/\text{Ag}^+} - E_{0 \text{ Pb}/\text{Pb}^{2+}} + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+} - 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{2+}} \text{ V}$
 $E = + 0,800 - (-0,126) + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+} - 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{2+}} \text{ V}$
 $E = + 0,926 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+} - 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{2+}} \text{ V}$
 (a in Grammatom aktiver Ionen im Liter Lösung).

Die Wasserstoffelektrode und der p_{H} -Wert

Die Potentiale werden meist auf dasjenige der Normal-Wasserstoffelektrode = 0 bezogen. Wenn man von einer Bezugs elektrode spricht, so denkt man sich dabei immer ein Halbelement. Der Elektrolyt der Wasserstoffelektrode ist eine Lösung der Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+} , zum Beispiel Salzsäure HCl , die in Wasser dissoziiert ist in $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Darin

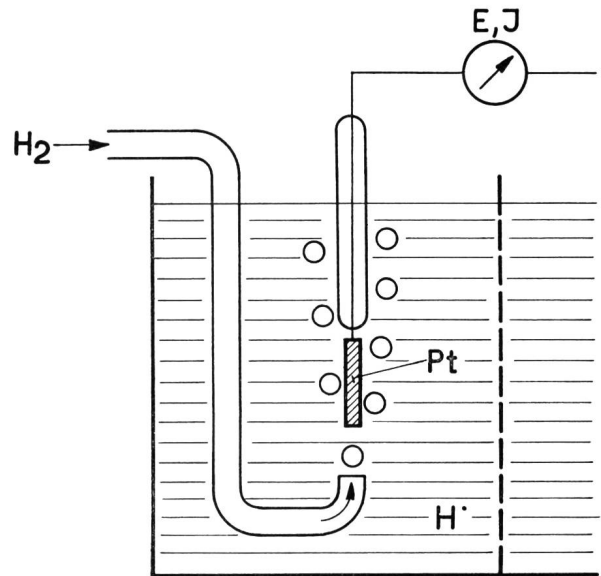


Fig. 11. Die Wasserstoff-Elektrode. Ein Platinblech Pt in einer Lösung mit Wasserstoffionen H^+ , gespült mit Wasserstoffgas H_2

befindet sich eine mit Platinschwamm überzogene Platinelektrode Pt mit isolierter Stromzuführung. Das Platin wird umspült von einem Strom aufsteigender Wasserstoffblasen H_2 (Fig. 11).

Die positiven Wasserstoffionen H^+ sind Kationen wie Metallionen. Sie haben das Bestreben, an der Platinelektrode ein Elektron aufzunehmen und zu Wasserstoffatomen H zu werden. Diese treten dann, wie bei der Kochsalzelektrolyse, zu Wasserstoffmolekülen H_2 zusammen. Aber auch hier besteht eine entgegengesetzte Tendenz. Im Elektrolyten der Wasserstoffelektrode ist eine kleine Menge Wasserstoffgas H_2 gelöst. Seine Moleküle haben eine geringe Tendenz, in Atome zu zerfallen. Die Atome haben eine gewisse Neigung, an die Platinelektrode ein Elektron abzugeben und dabei zu Wasserstoffionen zu werden. Die Konzentration des gelösten Wasserstoffes, und damit auch der Wasserstoffatome am Platin, hängt ab vom Druck des Wasserstoffgases. Von diesem hängt somit auch das Potential der Wasserstoffelektrode ab. Deshalb muss bei genauen Messungen der Druck berücksichtigt werden. Bildet man unter dieser Bedingung eine Wasserstoffionen-Konzentrationskette

$$\text{H}_2/\text{H}^+ (a_1) \text{---} \text{H}^+ (a_2)/\text{H}_2, \text{ so ist ihre E.M.K.} \\ E = 0,058 \cdot \log \frac{a_1}{a_2} \quad (9')$$

Die Normal-Wasserstoffelektrode mit dem angenommenen Potential 0 hat die Wasserstoffionen-Aktivität $a_{\text{H}^+} = 1$ bei einem Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2} = 760 \text{ mm Hg}$. Gegen diese hat eine Wasserstoffelektrode mit der Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+} das Potential

$$E = 0,058 \cdot \log \frac{a_{\text{H}^+}}{1} = 0,058 \cdot \log a_{\text{H}^+} \quad (12)$$

Bisher wurden hier nur Potentiale berechnet von Elektroden und Ketten bei bekannter Ionenkonzentration.

tration bzw. Ionenaktivität. Wir können aber auch umgekehrt vorgehen. Nach der letzten Gleichung (12) zum Beispiel, lässt sich mit einer Potentialmessung die Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+} bestimmen. Dies ist deshalb von grossem Interesse, weil a_{H^+} den Säuregrad einer Lösung bestimmt. Das übliche Mass für den Säuregrad ist der pH -Wert. Er ist definiert als der negative Zehnerlogarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (13)$$

Ist E das Potential einer Wasserstoffelektrode in der zu untersuchenden Lösung (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode), so beträgt deren pH -Wert nach den Gleichungen (12) und (13):

$$\text{pH} = -\frac{E}{0,058} \quad (14)$$

In eine Lösung von unbekanntem pH -Wert taucht man eine Wasserstoffelektrode. Diese weist gegen die Normal-Wasserstoffelektrode beispielsweise ein Potential

$$E = -0,232 \text{ V}$$

auf. Daraus ergibt sich nach Gleichung (14) der unbekanntete pH -Wert:

$$\text{pH} = -\frac{-0,232}{0,058} = 4.$$

Nach der Gleichung (13) hat die Lösung vom pH -Wert 4 eine Wasserstoffionen-Aktivität $a_{\text{H}^+} = 10^{-4}$. Ein Liter der Lösung enthält also 10^{-4} Grammion aktiver Wasserstoffionen. Bei dieser Verdünnung sind fast alle vorhandenen Wasserstoffionen aktiv. (Aktivitätskoeffizient $f \approx 1$.) Man kann hier also statt der Aktivität a_{H^+} die Konzentration $c_{\text{H}^+} = 10^{-4}$ annehmen. Das Atomgewicht von Wasserstoff ist 1,008. In einem Liter der Lösung vom pH 4 befinden sich somit ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ g (aktive) Wasserstoffionen.

Je kleiner der pH -Wert einer Lösung ist, desto grösser ist ihre Wasserstoffionenkonzentration, und desto saurer ist sie. Der pH -Wert umfasst aber nicht nur das saure Gebiet, sondern auch das alkalische Gebiet der Laugen, wo die Hydroxylionen OH' vorherrschen.

Die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen einer Lösung gehorchen bei Zimmertemperatur immer der Beziehung

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}' } = 10^{-14}. \quad (15)$$

In der Lösung mit dem pH 4 bzw. $c_{\text{H}^+} = 10^{-4}$ ist demnach die Hydroxylionen-Konzentration $c_{\text{OH}' } = 10^{-10}$. Dagegen hat eine Lauge oder Base vom pH 10 (mit $a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} = 10^{-10}$) eine Hydroxylionen-Konzentration $c_{\text{OH}' } = 10^{-4}$. Je mehr OH' die Lösung enthält, desto höher ist ihr pH -Wert, und desto alkalischer ist sie.

Weder sauer noch alkalisch, also neutral, ist eine Lösung mit gleichviel H^+ wie OH' . Die Konzentrationen sind hier

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}' } = 10^{-7}. \quad (16)$$

Diese Bedingung erfüllt reines Wasser, was aus seiner Elektrolytleitfähigkeit experimentell bestimmt werden kann. Somit ist auch das Wasser selbst zu einem sehr kleinen Teil in Ionen dissoziiert nach der Gleichung



Bringt man in reines Wasser eine Säure, zum Beispiel Salzsäure (HCl), die dissoziiert ist in $\text{H}^+ + \text{Cl}'$, so steigt die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung. Dabei muss nach Gleichung (15) die Hydroxylionen-Konzentration entsprechend zurückgehen. Wird nun dieser Salzsäurelösung zum Beispiel Natronlauge ($\text{Na}^+ + \text{OH}'$) zugesetzt, so muss sich nach der Gleichung (17) aus vorhandenen H^+ -Ionen und zugesetztem OH' so viel Wasser bilden, dass immer die Bedingung (15) erfüllt bleibt. Die zugesetzten Natriumionen bilden mit den Chlorionen der Salzsäure Kochsalz. Den Vorgang nennt man Neutralisation einer Säure mit einer Base. Der Neutralpunkt pH 7 kann überschritten werden, und es entsteht eine alkalische Kochsalzlösung.

Ausser der Wasserstoffelektrode gibt es noch weitere analog gebaute Gaselektroden, wie zum Beispiel die Chlorelektrode. Ein Element aus zwei Gaselektroden wird Gaskette genannt. Natürlich kann man eine Gaselektrode mit jeder beliebigen andern Elektrode zu einer Kette vereinen.

Redoxelektroden

Bis dahin wurden die Metallelektroden in der Eigenionenlösung und die Wasserstoffelektrode als Vertreterin der Gaselektroden beschrieben. Eine weitere Gruppe wird von den sogenannten Redoxelektroden gebildet. Ihr Potential ist durch Reduktions- und Oxydationsvorgänge bestimmt.

Die bekanntesten Oxydationen sind die Verbrennungen, wobei sich Elemente oder Verbindungen unter Wärmeabgabe mit Sauerstoff vereinigen. Viel allgemeiner lässt sich aber sagen, dass ein Stoff oxydiert wird, wenn er Elektronen abgibt. Die Reduktion ist der umgekehrte Vorgang, wobei Elektronen aufgenommen werden. Naturgemäss ist die Oxydation eines Stoffes immer mit der Reduktion eines andern verbunden.

Eisen, zum Beispiel, bildet Fe^{2+} -Ionen, und daraus entstehen durch Elektronenabgabe die höher oxydierten Fe^{3+} -Ionen. Bringt man eine Edelmetallelektrode, wie Platin, in eine Lösung, die sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} enthält (Fig. 12), so haben die Fe^{3+} -Ionen eine gewisse Neigung, aus dem Platin ein Elektron aufzunehmen und sich dabei zu Fe^{2+} -Ionen zu reduzieren (Fig. 12a). Diese dagegen haben das Bestreben, sich unter Elektronenabgabe an das Platin zu Fe^{3+} -Ionen zu oxydieren (Fig. 12b). In einer Lösung von bestimmten Anteilen der Ionen beider Arten nimmt das Platin ein bestimmtes Redoxpotential an.

In der Normal-Redoxelektrode sind die Aktivitäten beider Ionenarten = 1. Gegen die Normal-

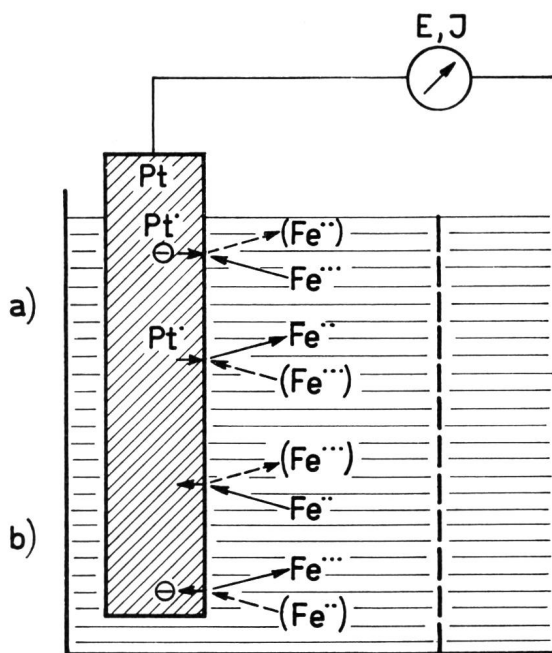


Fig. 12. Eine Redoxelektrode. Fe³⁺-Ionen reduzieren sich zu Fe²⁺-Ionen (a) und Fe²⁺-Ionen oxydieren sich zu Fe³⁺-Ionen (b)

Wasserstoffelektrode weist die Normal-Redoxelektrode ihr Normalpotential E_0 auf.

Einige Redoxpotentiale E_0 in Volt.

Kupfer Cu ²⁺ /Cu ⁺	+0,17
Eisen Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,748
Blei Pb ²⁺ /Pb ⁺	+1,8

Eine Redoxelektrode mit anderen Aktivitäten a_1 und a_2 hat gegen die Normal-Wasserstoffelektrode das Potential (bei 20°C)

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{a_1}{a_2}$$

Dabei ist a_1 die Aktivität der positiveren Ionen (zum Beispiel Cu²⁺) und n ist wieder die Zahl der je Ion ausgetauschten Ladungen (zum Beispiel bei Pb²⁺/Pb⁺ ist $n = 2$).

Die Polarisation

Die meisten bisher betrachteten Potentiale waren Ruhe- oder Gleichgewichtspotentiale, die man bei stromlosen Messungen findet. Bestimmt man aber die Elektrodenpotentiale in einem stromführenden Element, so zeigen sich gegenüber den Gleichgewichtspotentialen kleinere oder grössere Abweichungen, Polarisationen genannt. Mit steigender Stromdichte (A/cm² Elektrodenoberfläche) nimmt die Polarisation zu. Sie ist aber auch stark abhängig von der Art der Elektrode.

Die Polarisation hat verschiedene Ursachen. Es wurde gezeigt, dass in einer Metallelektrode ein Mangel oder ein Überschuss an Elektronen herrscht. Wenn nun ständig Ladungen zugeführt oder abtransportiert werden, so ist das Gleichgewicht gestört; das Potential ändert sich. Bei anodischer Belastung der Elektrode, also wenn Elektronen durch einen metalli-

sehen Leiter weggeführt werden, ist das Potential positiver als das Ruhepotential, bei kathodischer Belastung negativer.

Infolge der Stoffumsätze an den Elektroden bei Stromfluss verändern sich dort die Elektrolytkonzentrationen, was ebenfalls Abweichungen vom Gleichgewichtspotential bewirkt. Man nennt sie entsprechend Konzentrationspolarisationen. An der Anode gehen Kationen in Lösung, oder Anionen werden entladen. Dadurch steigt die Kationenkonzentration bzw. fällt die Anionenkonzentration in der Nähe der Anode. Diese wird dabei nach der Beziehung von Nernst in beiden Fällen positiver. Das Anodenpotential wird also auch durch die Konzentrationspolarisation positiver, und zwar sowohl bei der Elektrolyse als auch im galvanischen Element. Die Polarisationsspannung wirkt dem laufenden Vorgang stets entgegen. Sie wird deshalb auch Gegenspannung genannt.

Polarisierte Potentiale stromführender Elektroden sind zum Beispiel die Zersetzungsspannung und die Abscheidungsspannung bei Elektrolysen. Sie wurden bereits bei der Kochsalzelektrolyse erwähnt.

An die negative Kathode wandern dort die Natriumionen Na⁺. Da sich aber metallisches Natrium in wässriger Lösung gar nicht wirklich zu bilden vermag, kann es auch nicht das Kathodenpotential bestimmen. Dies tut der sekundär gebildete Wasserstoff. Die Kathode bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung stellt also eine Wasserstoffelektrode dar mit dem Potential

$$E = +0,058 \log a_H \tag{12}$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung (13) ist

$$E = -0,058 \cdot p_H \text{ V.} \tag{18}$$

Das Normalpotential $E_{0 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2} = +1,36 \text{ V}$ lässt sich, analog dem Wasserstoffpotential, bestimmen mit einer chlorumspülten Platinelektrode in einer Chlorionenlösung der Aktivität 1. Das Potential einer Chlorelektrode in einer Lösung anderer Chlorionenaktivität a_{Cl^-} ist

$$E = +1,36 + 0,058 \cdot \log a_{\text{Cl}^-} \tag{19}$$

Damit die Zersetzung der Kochsalzlösung stattfinden kann, müssen an den Elektroden die berechneten Potentiale (18) und (19) herrschen und zwischen den Elektroden ihre Differenz

$$\Delta V = +1,36 + 0,058 \cdot \log a_{\text{Cl}^-} + 0,058 \cdot p_H \tag{20}$$

Elektrolysieren wir zum Beispiel neutrale Kochsalzlösung mit der Aktivität $a_{\text{Cl}^-} = 1$ und dem p_H -Wert 7, so ist $\Delta V = 1,36 + 0,058 \cdot 7 = 1,77 \text{ V}$.

Wenn die Spannung zwischen den Elektroden diese theoretische Zersetzungsspannung (20) erreicht, so beginnen sich die Zersetzungsprodukte H₂ und Cl₂ zu bilden. Der dadurch bedingte Strom und die Konzentrationsänderungen an den Elektroden verursachen aber Polarisation, und der Vorgang kommt sofort wieder zum Stillstand.

Damit wirklich Elektrolyse stattfindet, müssen zu der theoretischen Zersetzungsspannung noch die dem

aufretenden Strome entsprechenden Polarisationsspannungen an beiden Elektroden angewendet werden. Ferner muss auch noch der Spannungsabfall im Elektrolyten kompensiert werden. Die Klemmenspannung bei einer Elektrolyse setzt sich also zusammen aus der Differenz der Elektrodenpotentiale, den Polarisationsspannungen und dem Spannungsabfall im Elektrolyten.

Die Polarisation bei Elektrolysen, besonders bei Gasentwicklungen, wird auch Überspannung genannt. Die Wasserstoffüberspannung ist von grossem wirtschaftlichem Interesse bei allen Elektrolysen mit Wasserstoffentwicklung. Die Überspannung ist stark vom Elektrodenmaterial abhängig. So ist sie für Wasserstoff unmerkbar klein an Platinelektroden, die mit Platinschwamm überzogen sind, beträgt aber beispielsweise an einer Bleielektrode ungefähr 0,36 V, bei Quecksilber sogar 0,44 V.

Ergebnis

Es wurden einige Fragen über den Aufbau der Elektrolyte, das Wesen der Elektrolytleitfähigkeit, des elektrolytischen Stromes und der elektrochemischen Potentiale erörtert. Natürlich sind hier nur die

grundlegenden Fragen gestreift worden. Aber auch das Wissensgebiet der Elektrochemie wurde und wird in kleinste Einzelheiten bearbeitet und erforscht.

In einer späteren Mitteilung soll gezeigt werden, wie die Erkenntnisse der Elektrochemie im chemischen Laboratorium der Forschungs- und Versuchsanstalt der Generaldirektion PTT angewendet werden, besonders beim Studium der Bleikorrosion.

Literatur

Lehrbücher über Elektrochemie:

- F. Kohlrausch* und *L. Holborn*. Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Auflage. Leipzig, 1916.
Fr. Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen. 4. Auflage. Leipzig, 1923.
A. Eucken. Lehrbuch der chemischen Physik. Leipzig, 1930.
J. Eggert. Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Auflage. Leipzig, 1941.
W. Feitknecht. Grundriss der allgemeinen und physikalischen Chemie. Basel, 1949.

Tabellenwerke mit Werten für die Elektrochemie:

- J. D'Ans* und *E. Lax*. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, 1949.
D. Hodgman. Handbook of Chemistry and Physics, 13th ed. Cleveland Ohio, 1937.

Le téléphone aux Etats-Unis

Rapport d'un voyage d'étude

Par *W. Furrer* et *A. Wettstein*, Berne

654.15(73)

621.395(73)

Avant-propos de la rédaction. Au printemps 1950, M. W. Furrer, chef du laboratoire de recherches et d'essais de la direction générale des PTT, recevait de M. J. Kelly, vice-président des «Bell Laboratories», une invitation à visiter ces laboratoires. En même temps, il était invité à faire une conférence devant l'«Acoustical Society of America» à l'occasion de son assemblée annuelle. Ces invitations donnaient à l'administration des PTT l'occasion bienvenue d'étudier de plus près le stade de développement et les perspectives d'avenir de la téléphonie américaine. Mais pour donner une image aussi complète que possible du téléphone aux USA, ces études ne devaient pas comprendre seulement l'examen de problèmes d'ordre purement scientifique touchant la technique des télécommunications, elles devaient permettre de jeter aussi un coup d'œil sur le service téléphonique pratique. L'administration des PTT a donc saisi l'occasion qui lui était offerte pour déléguer aux USA deux de ses fonctionnaires, un représentant du laboratoire de recherches et d'essais, M. W. Furrer, professeur, et un représentant de la division des télégraphes et des téléphones, M. A. Wettstein, vice-directeur. Le rapport ci-dessous doit donner aux lecteurs du «Bulletin technique» un aperçu de la téléphonie américaine qui sera certainement le bienvenu. L'original de cet article en langue allemande a paru dans le Bulletin technique n° 7, de 1951, pages 241 à 257.

Notre séjour aux Etats-Unis a duré du début d'octobre à la mi-novembre 1950; la plus grande partie du temps a été consacré à des conversations et des visites à l'American Telephone and Telegraph Company, désignée ci-après par ATT, et à l'International Telegraph and Telephone Company, désignée ci-après par ITT. Nous avons aussi eu l'occasion de visi-

Preface of the editor. In spring 1950 professor W. Furrer chief of the Laboratory of research and investigation of the PTT-administration was invited by the Vice-President of the Bell Laboratories, Mr. Dr. M. J. Kelly, to visit these laboratories. At the same time he was invited to give a lecture before the Acoustical Society of America on the occasion of its annual meeting. These invitations offered the PTT-administration a welcome occasion to study thoroughly the present state of development of the American telephone technics as well as its future. In order to get a most complete picture of the telephone in the USA, these studies should not only be restricted to the examination of the problems concerning telephone technics but also give an idea of the practical telephone service in the USA. The Swiss PTT-administration has profited by the opportunity and sent two delegates, namely a representative of the Laboratory of research and investigation, professor W. Furrer, and a representative of the division of telegraphs and telephones, Mr. A. Wettstein, vice-director. The following report shall give the readers of the Technical Bulletin a general view of the American telephone technics, which will certainly be welcome. The original of this article, written in German, has been printed in the Technical Bulletin number 7 of 1951, pp. 241—257.

ter des centraux manuels et automatiques à Westchester-County, des installations de téléphonie par faisceaux hertziens à Martinsville, Philadelphie, Valley-Forge, la station de répéteurs de Princeton ainsi que le service transocéanique de Lawrenceville. A Princeton, nous avons fait une courte visite aux laboratoires de la Radio Corporation of America