

Ungewöhnliche Erscheinungen bei der elektrolytischen Leitung

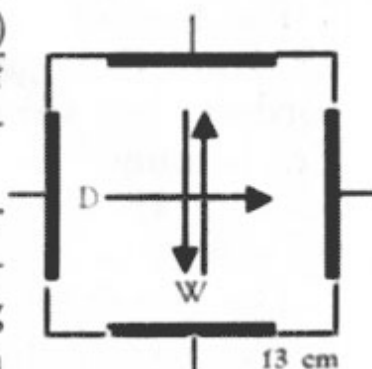
D. Kreichgauer und J. Jaschik

Die Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit einer Salzlösung mit der Stärke des zur Messung verwendeten Gleichstromes machte es wahrscheinlich, daß die wandernden Ionen keine einfachen Gebilde sein können, sondern regelmäßig gebaute Molekelhäufchen. Den Kern der Häufchen bildet das Ion, den Mantel eine größere, aber stark variable Anzahl von nur lose festgehaltenen Wassermolekeln. Wandert das Ion schnell, also bei größerer Stärke des Gleichstromes, so reißt sich das eine oder andere der anhängenden Wassermolekel los, die Wanderung des Häufchens wird erleichtert und die Leitfähigkeit muß steigen. Gerade diese Erscheinung zeigte sich bei den oben genannten Versuchen.

(Zeitschrift für Physik, Bd. 96, S. 107.)

Soll der Versuch gelingen, dann darf die Stärke des Meßstromes einen gewissen Betrag nicht überschreiten.

Man kann nun die Wanderung der Ionen auch auf anderem Wege beschleunigen, als durch Verstärkung des Meß-Stromes. Schickt man zum Beispiel (Abb. 1) einen sehr schwachen Gleichstrom D durch eine ganz verdünnte Lösung von Salzsäure (hier $\frac{1}{40}$ normal) und läßt immer nach kurzen Pausen auch noch einen starken, aber möglichst wenig gespannten Wechselstrom W quer zur Stromrichtung D fließen,¹ so wächst der Gleichstrom D jedesmal ganz deutlich, solange gleichzeitig mit ihm der Wechselstrom eingeschaltet ist. Auch letzterer reißt ja Wassermolekel aus der Wasserhülle des Ions los, so daß die Hülle durch zwei Kräfte verkleinert wird; das Ion erlangt dadurch größere Wanderungsfreiheit und die Leitfähigkeit steigt.



¹ Die Polarisation blieb wegen der kurzen Dauer jeder Strommessung unter der Messungsgrenze.

Das ist nicht die einzige bisher unbeachtete Erscheinung bei der elektrolytischen Leitung. Eine zweite tritt in folgendem Versuch auf: Zwei Blätter ganz dicken Filtrierpapiers wurden mit einer 25 prozentigen Lösung von Zinksulfat angefeuchtet. Sie lagen zwischen zwei Zinkblechen als Elektroden. Die Stromdichte betrug $0,0017 \text{ Amp. pro cm}^2$ des Stromquerschnittes. Der Versuch wurde auf 4 Stunden ausgedehnt, bis die Blätter anfangen zu trocknen. Solange trat auch keine deutliche Abnahme der Stromstärke auf. Letzteres war ohne Zweifel nur dadurch möglich, daß die Leitung des Stromes streng einseitig blieb. Also nur die fortwährend erneuerten Metallionen wanderten, die nicht ersetzbaren, deshalb immer in identisch gleicher Summe vorhandenen Säureionen aber blieben alle stehen. Ein Versuch mit vier angefeuchteten Blättern konnte auf fast 8 Stunden ausgedehnt werden. Während dieser ganzen Zeit blieb der Strom fast völlig konstant, es trat also weder Polarisation noch lokale Störung in der gleichmäßigen Verteilung des Salzgehaltes ein. Stromquelle war immer ein einziger Akkumulator.

Die hier verwendete hohe Konzentration der Lösung ist zum Gelingen des Versuches durchaus nicht gefordert; bei 10 mal geringerem Gehalt tritt die gleiche Erscheinung ein, wenn man nur auch die Stromstärke entsprechend reduziert. Die einseitige Leitung ist eben nur gegenüber der Stromdichte empfindlich.

Die einseitige Ionenwanderung kommt nicht nur bei der passiven elektrolytischen Leitung häufig vor, sie ist auch in „Elementen“ nicht selten, wie folgender Versuch mit dem so viel verwendeten primitiven Salmiak-elemente zeigt, das aus Zink und Kohle in Salmiaklösung besteht. Die Erscheinungen in diesem Elemente werden übersichtlicher, wenn wir es vereinfachen. Es bestehe nur aus einer Kohlenplatte und einer Zinkplatte, zwischen denen ein dickes, mit Salmiaklösung getränktes Blatt Filtrierpapier liegt. Ganz im Anfang sind darin nur zwei Ionenarten vorhanden, die positiven des NH_4 und die negativen des Cl . Schließt man den Kreis (über einen passenden Widerstand und ein Galvanometer), so kommen dadurch als dritte hinzu die positiven Zinkionen, die bei Stromschluß sofort anfangen, sich von der Zinkplatte abzulösen, und zwar in der gleichen Anzahl, wie die NH_4 -Ionen abwandern.

Jetzt stehen also drei Ionenarten zur Wanderung bereit. Können sich alle drei gleichzeitig auf den Weg machen? Keineswegs. Die beiden positiven allein (Zn und NH_4) finden die Bahn zur Anode ganz frei. Wenn sie sich von der Zinkplatte loslösen und anfangen zu wandern, werden sie schon beim ersten Schritt gegen die Kohle hin durch neu gebildete Zinkionen ersetzt; sie hinterlassen also keinen ionenleeren Raum auf ihrer Bahn. Ganz anders liegen die Umstände für die Cl -Ionen. Diese könnten auf keine Weise ersetzt werden, wenn sie anfangen, sich von der Kohle weg gegen die Zinkplatte hin (durch das Filtrierpapier hindurch) in Bewegung zu setzen; hinter ihnen bliebe sonst ein nicht nur an Chlorionen, sondern an allen Ionen leerer Raum. Wo nämlich keine (negativen) Chlorionen mehr vorhanden sind, da können sich auch durchaus keine (positiven) Zn - und NH_4 -Ionen aufhalten.

Die Schwierigkeiten sind damit nicht zu Ende. Findet denn der Kopf des Chlorionenzuges freien Raum vor sich, wenn er auf die Zinkplatte stößt? Keineswegs; dort wird ja kein einziges Chlorion oder Chloratom weder herausgenommen noch neutralisiert. Alle bleiben also während der ganzen Stromdauer, die auf mehrere Stunden ausgedehnt wurde, fest und unversehrt auf ihrer Stelle. Somit könnte sich weder der Kopf, noch weniger der Schweif der Chlorionenreihe bewegen, ohne sofort den Strom des Elementes zu unterbrechen oder wenigstens rapid zu schwächen. Im Experiment zeigt sich das deutlich, denn das primitive Element arbeitet stundenlang ohne jede Störung bei konstantem Strom. Also erst der Mangel an neuem freiem Raum für die zur Kathode drängenden Zinkionen bringt hier die Wirksamkeit allmählich zum Stillstand, nicht ein ionenleerer Raum. Hätten die Chlorionen ihre Reihen zwischen Kopf und Schweif der Kolonne verdichtet oder gelichtet, so müßte eine ganz entsprechende Veränderung auch bei den positiven Ionen (NH_4 und Zn) die Folge gewesen sein und das Element wäre schon nach einer Minute seiner Tätigkeit in sichtbare Unordnung geraten. Besonders die homogene räumliche Verteilung der hierin sehr empfindlichen Anionen (Cl) duldet niemals eine, selbst ganz lokale Veränderung, das zeigen so viele unvorsichtige Dauerversuche über Elektrolyse, sogar schon manche, aus der Literatur

bekannte, unvorsichtige Messungen mit dem Silber-voltameter bei zu geringer Fläche der Anode.

Verfolgen wir hier noch auf einem anderen Wege die beschriebenen, ungewöhnlichen Vorgänge vor der Kathode. Der negative Strom bringt aus der Drahtleitung fortwährend neue Elektronen zur Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Schon beim ersten Schritt in die Flüssigkeit hinein hört aber dieser Elektronenstrom völlig auf, da alle von außen in die Flüssigkeit strömenden Elektronen von den positiven Ionen (z. B. den Silberionen, den Ammonionen usw.) verschluckt werden.

Im Akkumulator tritt eine von der bisher beschriebenen völlig verschiedene Form der Wanderung auf. Der Einfachheit wegen habe der Wanderungsweg Cylinderform. Dann ist die Summe der Mittelgeschwindigkeiten beider entgegenwandernden Ionenarten (H_2 und SO_4) an jedem Punkte des Weges gleich groß (die wahren Geschwindigkeiten variieren natürlich in jedem Abschnitt des Weges fortwährend). Wo also das eine noch gar nicht oder ganz langsam wandert (am Kontakt mit der Ausgangselektrode), da hat das zweite seine größte (End-)Geschwindigkeit. Wo das eine mit mittlerer Schnelligkeit wandert, in der Mitte des ganzen Weges, dort tut dies auch das andere. Nur so kann die Dichte der Packung einer Ionenart über den ganzen Ionenweg hin gleich der der anderen Art bleiben. Jedes Momentbild aller bewegten Ionen wäre, trotz fortwährender Beschleunigung in der Wanderung, den folgenden Bildern fast gleich. Dieser dritte Pfeiler in der Theorie des Akkumulators ist bisher übersehen worden.

Zusammenfassung: Sowohl die einseitige wie die zweiseitige Wanderung der Ionen zeigt Anomalien. 1. Beide können durch einen überlagernden, querlaufenden Wechselstrom beschleunigt werden. 2. Wenn die Elektroden aus dem Metall des Kations bestehen, dann tritt sicher einseitige Stromleitung auf, falls der Strom schwach genug ist. 3. Im Zink-Salmiak-Kohle-Element wandern bei mäßiger Beanspruchung nur die beiden (sich ergänzenden) Kationen Zink und Ammonium. 4. Die Wanderung der Ionen im Akkumulator weicht stark ab von dem Bild, das man bisher davon entworfen hat.

Abgeschlossen im Oktober 1937.