Werk

Label: Rezension

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011|LOG_0699

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

A. P. Sokolow: Experimentelle Untersuchungen über die Elektrolyse des Wassers. (Wiedemanns Annalen der Physik. 1896, Bd. LVIII, S. 209.)

In einer theoretischen Untersuchung der Erscheinungen der Elektrolyse und galvanischen Polarisation war v. Helmholtz zu folgendem Schlusse gekommen: Die zur Zersetzung des Wassers erforderliche elektromotorische Kraft ist unmittelbar abhängig von den Dichtigkeiten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, die an den Elektroden vorhanden sind; je geringer diese Dichtigkeiten, eine desto schwächere elektromotorische Kraft ist imstande, die Zersetzung des Wassers hervorzubringen, und in einer vollkommen gasfreien Flüssigkeit kann keine untere Grenze als Null für diese Kraft existiren. Ausser den Versuchen, die v. Helmholtz selbst zur Prüfung seiner Formeln und zur Verificirung einiger aus seiner Theorie abgeleiteten Schlussfolgerungen angestellt, sind nur wenige Experimente in dieser Richtung angestellt worden, darunter solche von Bartoli (Rdsch. VI, 25) und von Arons (Rdsch. VI, 76), welche im Widerspruch mit den Beobachtungen v. Helmholtz' schon eine Entwickelung von Gasblasen bei elektromotorischen Kräften bedeutend unter 1 Volt (bis 0,33 V.) beobachteten, während v. Helmholtz, selbst als er statt der wenig empfindlichen Methode der Gasentwickelung die Beobachtung der Druckzunahme des Knallgases im Voltameter als Kriterium der Wasserzersetzung wählte, viel höhere Werthe gefunden.

Herr Sokolow hat sich die experimentelle Lösung der folgenden vier, diese Frage betreffenden Punkte zur Aufgabe gestellt: 1. Auffinden eines directen Beweises, dass die Zersetzung des Wassers durch beliebig kleine elektromotorische Kräfte bewirkt wird (denn die Versuche von Bartoli und von Arons konnten als Freiwerden occludirter Gase gedeutet werden). 2. Versuch, den Druck des durch ein Calomel-Element entwickelten Knallgases zu bestimmen. 3. Verfeinerung der Beobachtung aufsteigender Gasblasen und genauere Ermittelung der elektromotorischen Kraft der Polarisation bei Atmosphärendruck (der v. Helmholtzschen Constanten Aa). 4. Studium der Verzögerungsphänomene bei der Elektrolyse. In der vorliegenden Abhandlung haben jedoch nur die drei ersten Punkte ihre Erledigung gefunden, während der vierte Gegenstand einer besonderen Abhandlung sein soll.

Dass die Wasserzersetzung, wie es die v. Helmholtzsche Theorie verlangt, bei jeder auch noch so geringen elektromotorischen Kraft stattfindet, wird gegenwärtig von Niemand bezweifelt; ein directer, experimenteller Beweis hierfür fehlte jedoch. Um einen solchen beizubringen, war es wichtig, ein empfindliches Kennzeichen zu finden, nach welchem man unmittelbar auf die stattfindende Wasserzersetzung schliessen könnte. Verf. wählte hierfür die Polarisationserscheinungen an den Elektroden, an denen beim Durchgang des Stromes Gasschichten entstehen, welche in die Flüssigkeit diffundiren; bringt man in die Nähe der Elektroden isolirte Platinspitzen, so werden diese von den Gasen polarisirt und werden dies an einem empfindlichen Elektrometer, mit dem sie verbunden werden, angeben. Die Versuche wurden in einem O-förmigen, mit 10 procentiger Schwefelsäurelösung gefüllten Voltameter angestellt, in dem den plattenförmigen Platinelektroden in 0,5 mm Abstand die Spitzen gegenüberstanden; zur Messung der elektromotorischen Kräfte wurde ein Lippmannsches oder ein Mascartsches Elektrometer verwendet. Zur Polarisation der Elektrodenplatten wurden stets elektromotorische Kräfte benutzt, welche 0,05 Volt nicht überschritten, andererseits aber bis 0,005 V. heruntergingen; die Potentiale jeder einzelnen Platte und jeder Spitze wurden so lange abgelesen, bis Spitze und Platte gleich stark polarisirt waren; dann wurde das Voltameter entladen und die Beobachtungen bis zu den Potentialen O verfolgt.

Um zur Ermittelung des zweiten Punktes die elektromotorische Kraft der Wasserzersetzung zu bestimmen, die einem gegebenen Knallgasdruck entspricht, construirte der Verf. einen sehr empfindlichen, mit der Zersetzungszelle verbundenen Gasdruckmesser, auf dessen Einrichtung hier nicht eingegangen werden kann. Die Zersetzungszelle wurde mit den Polen eines Calomelelementes verbunden, dessen elektromotorische Kraft 1,072 V. gleich war, und nachdem die ersten sich lebhaft entwickelnden Gasblasen verschwunden waren, beobachtete man bis zum 14. Tage eine erst schnell, dann immer langsamer werdende Druckzunahme, und nachdem der Druck sein Maximum erreicht hatte, folgte eine Druckabnahme, die ungefähr 2 Monate anhielt und dann einer ununterbrochenen Druckzunahme Platz machte, die in einem Versuche 16 Monate andauerte, so dass der Druck von 0,0075 mm bis 2,53 mm Enddruck gestiegen war. Während des Versuches wurden wiederholt Messungen der Stromstärke vorgenommen und die durchgegangene Elektricität mit dem entstandenen Gasdruck verglichen. Da sich zweifellos zeigte, dass neben der Wasserzersetzung auch gleichzeitig Vereinigung von H und O stattfinde, konnte auf diesem Wege die Constante Aa (die elektromotorische Kraft der Wasserzersetzung bei Atmosphärendruck) nicht ermittelt werden.

Verf. wandte sich daher der Methode der Gasblasen-Beobachtung zu und construirte einen näher beschriebenen Apparat, der sehr empfindlich war und Beobachtungen bei noch geringeren elektromotorischen Kräften als die Drucksteigerung gestattete. Hierbei wurde eine Reihe von Umständen, welche auf die Gasblasenentwickelung von Einfluss sind, ermittelt. An dieser Stelle genüge es jedoch, die Resultate der ganzen Untersuchung nach des Verf. Zusammenstellung wiederzugeben:

1. Es ist durch Versuche mit dem O-förmigen Apparat der directe Beweis erbracht, dass die Elektrolyse des Wassers bei beliebig kleinen elektromotorischen Kräften stattfindet.

2. Im Gegensatz zu den v. Helmholtzschen Versuchen wurde gefunden, dass schon ein Volt durch Elektrolyse des Wassers Knallgas von leicht messbarem Drucke entwickelt. So wurde in einem Versuche, welcher 16 Monate lang dauerte, Knallgas bis zum Drucke von 2,53 mm durch ein Calomelelement entwickelt, und es liess sich aus der Druckzunahme schliessen, dass dieser noch lange nicht der Grenzdruck war.

3. Aus diesem Ergebniss wird gefolgert, dass der unsichtbaren Elektrolyse bei kleinen elektromotorischen Kräften Hindernisse entgegenstehen müssen, ähnlich denen, die auch die Verzögerung der sichtbaren Elektrolyse zur Folge haben. Es müssen von der Oberfläche der Elektrode Kräfte ausgehen, welche die ausgeschiedenen Gase festhalten und so ihre Diffusion ins Innere der Flüssigkeit verhindern, das sind Adsorptionskräfte der Gase an das Platin und andere Metalle.

4. Die bei verschiedenem Drucke des Sauerstoffs beobachtete, sichtbare Elektrolyse (Aufsteigen von Wasserstoffblasen) führt zu Resultaten, die mit der v. Helmholtzschen Theorie quantitativ nicht übereinstimmen; der Grund dafür ist wieder in den Hindernissen zu suchen, welche der Elektrolyse entgegenwirken und mit wachsendem Druck viel schneller wachsen, als dieser Druck selbst.

5. Diese Versuche lassen jedoch, bei geringen Drucken angestellt, für die Constante Aa der v. Helmholtzschen Grundformel einen viel kleineren Werth finden als alle anderen Beobachtungsmethoden, nämlich den Werth $Aa = 0{,}745$ Volt.

6. Aus diesem Werthe ergeben sich die Dissociationsconstante q des Wassers und der osmotische Druck p des dissociirten Knallgases zu $q = 2{,}27 \cdot 10^{-20}$ g/cm³; $p = pa \cdot 4{,}2 \cdot 10^{-18}$. Doch sind diese Grössen noch immer zu klein, so dass der gefundene Werth von Aa noch immer zu gross sein dürfte.