Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von

Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Fast gleichzeitig mit meinen ersten Versuchen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen von der Natur der Kathodenoberfläche ist im physikalisch-chemischen Institut zu Göttingen auf Veranlassung Nernsts von Caspari[1]) die elektrische „Überspannung" untersucht worden, welche Kathoden aus verschiedenen Metallen notwendig haben, damit an ihnen gasförmiger Wasserstoff elektrolytisch entwickelt werden kann.

Ein recht weitgehender Parallelismus zwischen der Brauchbarkeit der Metalle für meine damaligen Zwecke und der Höhe der von Caspari bestimmten Überspannungswerte liess mich einen nahen Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen annehmen[2]), und ich habe schon in meiner ersten ausführlichen Publikation über den physikalisch-chemischen Teil meiner Untersuchungen eine Theorie dieses Zusammenhanges kurz skizziert[3]).

Ein tiefergehendes Eindringen in diesen Zusammenhang war aber nicht ohne weiteres möglich, weil die Grösse, welche Caspari als Überspannung bestimmt hatte, doch nur recht lose mit derjenigen zusammenhing, welche bei meinen Überlegungen als Überspannung figurierte.

Caspari hat seine Werte bestimmt für den Moment, in dem eben die Wasserstoffentwicklung greifbare Dimension annimmt, also für den in bezug auf die Wasserstoffentwicklung fast stromlosen Zustand des Systems, während ich bei meinen Untersuchungen auf stromdurchflossene Systeme mit ziemlich hoher kathodischer Stromdichte angewiesen war.

Ich habe daher alsbald nach Abschluss meiner erwähnten Publikation begonnen, die Überspannungswerte an verschiedenen Metallen

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 197 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 199 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

bei wechselnden Stromdichten zu bestimmen, bin aber dabei auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, welche, wie heute aus dem stark angeschwollenen Versuchsmaterial zu ersehen ist, nur zum kleinen Teil auf eine Unvollkommenheit der zuerst verwendeten Methode, in der Hauptsache aber auf die Kompliziertheit der untersuchten Erscheinung zurückzuführen sind.

Diese Kompliziertheit hat zur Folge gehabt, dass sich dieser erste Teil meiner Untersuchung weit über die Grenzen hinaus erstrecken musste, die ich mir anfänglich gesetzt hatte.

Ausserdem bin ich im Laufe dieser Arbeit auf eine unerwartete Erscheinung gestossen, deren Aufklärung ganz ausserhalb des ursprünglichen Rahmens derselben liegt. So halte ich es für zweckmässig, die Versuche über die kathodische Wasserstoffentwicklung in reiner Säure für sich zu behandeln und diejenigen über den Zusammenhang zwischen kathodischer Polarisation und Reduktionswirkung in einer besondern Abhandlung nachfolgen zu lassen[1]).

Bei einer grossen Zahl orientierender Versuche, welche nur zum kleinsten Teil in diese Publikation aufgenommen sind, weil sie zumeist später durch zweckmässiger angeordnete ersetzt werden konnten, hatte ich mich der Mitarbeit des Herrn Cand. chem. Karl Schmitz zu erfreuen. Im Hauptteil der Untersuchung aber hat mir Herr Dr. Kurt Naumann als Assistent ausserordentlich wertvolle Dienste geleistet, für die ich ihm meinen wärmsten Dank ausspreche.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit liegt schon seit Jahresfrist fertig vor. Seine Veröffentlichung hat sich infolge beruflicher Abhaltung verzögert.

Die Frage nach der kathodischen Überspannung ist ein Teil der Frage nach der kathodischen Polarisation überhaupt. Das Problem der Polarisation der Elektroden bei der Elektrolyse wird seit etwa einem Jahrhundert wissenschaftlich erforscht und so kann ihm heute kaum mehr eine Seite abgewonnen werden, welche nicht schon früher einmal experimentell oder spekulativ behandelt worden wäre.

Allerdings können sehr viele der frühern Resultate mit denen der Neuzeit nur mehr unvollkommen in Beziehung gesetzt werden, weil nach unserm heutigen Wissen die Fragestellung unscharf und die ver-

---

[1]) Diesen zweiten Teil der Arbeit hat Herr Dr. Kurt Naumann als Promotionsarbeit ausgeführt. In seiner Dissertation (Würzburg 1903) hat auch ein Teil der in dieser Abhandlung beschriebenen Resultate eine vorläufige Veröffentlichung gefunden.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

wendeten Methoden allzu unvollkommen waren. Weitaus die meisten der frühern Arbeiten[1]) berücksichtigen nur die Gesamtpolarisation. Beetz (1880) scheint der erste gewesen zu sein, der die Polarisation an den einzelnen Elektroden gemessen hat. Seither liegt eine grosse Anzahl von Bearbeitungen des Problems vor. Auch viele der im folgenden behandelten Fragen sind dabei mehr oder weniger eingehend verfolgt worden, und in manchen Punkten mag das von mir Gewonnene nur als Bestätigung oder Erweiterung früherer Publikationen gelten.

Ich habe mich — meinem ursprünglichen Ziele gemäss — auf die Untersuchung der Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure beschränkt, und zwar habe ich ausschliesslich stationäre Zustände der Elektrolyse mit deutlicher Wasserstoffentwicklung in Betracht gezogen[2]).

Die Versuchsanordnung war so getroffen, wie sie für die Verwendung der Elektrolyse zur Durchführung chemischer Reduktionen zweckmässig ist. Als Mass für das polarisierende Moment wurde ausschliesslich die Stromdichte an der Elektrode angesehen und in Ampère pro qcm (A. qcm) bestimmt und angegeben.

Die Beschränkung auf stationäre Zustände der Elektrolyse mit deutlicher Wasserstoffentwicklung schliesst meines Erachtens die Auffassung der beobachteten Phänomene als eine Übersättigungserscheinung im gewöhnlichen Sinne des Wortes von vornherein aus. Da meine Resultate in der Hauptsache, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ mit denen gleichartig sind, welche ohne diese Beschränkung gefunden worden sind, so wird man dem Begriff der Übersättigung bei Polarisationsbetrachtungen nur eine bescheidene Rolle zuweisen dürfen.

Der Beschränkung auf das Gebiet deutlicher Wasserstoffentwicklung

---

[1]) Eine Zusammenstellung derselben siehe Wiedemann, Elektrizität II. Im folgenden sind nur solche Autoren besonders genannt, welche die gleichen Probleme unter ungefähr den gleichen Polarisationsverhältnissen untersucht haben, wie ich.

[2]) Die Verschiedenheit der Wasserstoffpolarisation an verschiedenem Metall in angesäuertem Wasser im stationären Zustand der Elektrolyse hat schon 1884 auf Helmholtz' Veranlassung Pirani einwurfsfrei festgestellt (Auszug: Wied. Ann. 21, 69. 1884). Pirani gibt auch eine Zusammenstellung der einschlägigen frühern Befunde, auf welche verwiesen sei. Aus dem mir allein zugänglichen Auszug lässt sich nicht ersehen, bei welchen ungefähren Stromdichten Pirani gearbeitet hat, so dass ich seine Befunde der Höhe nach nicht mit den meinigen in Beziehung setzen kann. Die Reihenfolge der Metalle in der Polarisationsreihe *Pt, Cu, Ag, Sn, Pb, Cd* stimmt bis auf die Vertauschung von Kadmium und Blei mit der von mir gefundenen überein.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

habe ich zweifellos in erster Linie das scharfe Hervortreten einer einfachen quantitativen Gesetzmässigkeit in den Beziehungen zwischen Stromdichte und Polarisation zu danken. Anderseits aber hat sie mir von vornherein das Mass der Empfindlichkeit für meine Messmethoden diktiert. Eine Elektrolyse unter Wasserstoffentwicklung ist ein stürmischer Vorgang, und so hatten sehr empfindliche Messungen keine Aussicht auf Erfolg.

Ich habe daher von vornherein absichtlich den Grad der Empfindlichkeit niedrig gewählt. Sollte ich darin weiter gegangen sein, als es für einzelne Fälle die Sachlage unbedingt erforderte, so werden die betreffenden Versuche als orientierende dennoch ihren Wert behalten und können jederzeit durch genauere Messungen ergänzt werden.

Die oben erwähnte Komplikation der Erscheinungen beruht nach meiner heutigen Kenntnis derselben auf vier Punkten, welche gleichzeitig die Hauptergebnisse meiner Arbeit bilden.

1. Die Abhängigkeit der Polarisationshöhe von der kathodischen Stromdichte ist in erster Linie durch eine logarithmische Funktion gegeben. Dies lässt sich annähernd aus der Form der Potentialkurven für alle Metalle schliessen und wurde für Quecksilber und, wenigstens unter gewissen Kautelen, für Blei in weiten Grenzen der Stromdichte als scharf gültig erwiesen.

Dieses Resultat deckt sich mit dem, was Jahn und Schoenrock[1]) durch thermodynamische Überlegungen für die Abhängigkeit zwischen Stromstärke und kathodischer Polarisation geschlossen, und was Jahn[2]) speziell an Quecksilberkathoden in verdünnter Schwefelsäure sowohl durch direkte Messungen von Stromstärke und Klemmenspannung an einer Kombination derselben mit platinierten Platinanoden, als auch durch kalorimetrische Messungen an einem solchen System für die Gesamtpolarisation experimentell gefunden haben. Haber schreibt zwar[3]): „Für die kathodische Polarisation in Säuren, Laugen und Alkalisalzen konnte Jahn zeigen, dass die von ihm ausgeführten kalorimetrischen Messungen auf einen logarithmischen Zusammenhang von Stromstärke und Elektrodenpotential führen, wie ihn die Nernstsche Formel verlangt." Es scheint mir dies aber doch nur unter bestimmten Annahmen über die anodische Polarisation gültig zu sein, und ich halte daher den in meinen Versuchen liegenden direkten experimentellen Beweis für diesen Zusammenhang nicht für überflüssig.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 53 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **26**, 422 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **32**, 194 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Mein Resultat steht aber weiter in inniger Beziehung zu den Befunden von Haber und Russ[1]) über die Abhängigkeit von kathodischer Polarisation und Stromdichte bei Gegenwart von Depolarisatoren. Auch Haber und Russ fanden in weiten Grenzen der Stromdichte eine logarithmische Beziehung zwischen diesen beiden Faktoren, ihre Abhängigkeit ist also der Form nach die gleiche, ob ein Depolarisator vorhanden ist oder nicht[2]).

Man kann nach dem eben Gesagten für eine gegebene Kathode nicht ohne weiteres von einer bestimmten Überspannung sprechen, sondern man müsste das Resultat stets in Form einer Funktion:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

angeben, worin a und b Konstante, ε das Kathodenpotential, I die Stromdichte bedeutet. Da aber diese Funktion scharf und ohne weiteres nur für Quecksilber gilt, und bei andern Metallen die Beziehung zwischen Polarisation und Stromdichte nicht in gleich einfacher Weise sich darstellen lässt, so ist man bis auf weiteres genötigt, die kathodische Polarisation oder Überspannung stets auf eine bestimmte Stromdichte zu beziehen, wie das im folgenden geschehen wird.

2. Bei den meisten Metallen werden die Werte der kathodischen Wasserstoffpolarisation ausser durch die Stromdichte, durch eine Reihe von Umständen beeinflusst, von denen sich einige, wie z. B. die Oberflächenbeschaffenheit, experimentell schwer regulieren und definieren lassen.

Allerdings ist gerade der primäre Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit in mechanischem Sinne ein verhältnismässig geringer, so dass z. B. polierte und präparierte Bleielektroden nur wenig verschiedene Polarisationswerte zeigen[3]). Aber es spielen bei den meisten Metallen noch andere Faktoren eine grosse Rolle, welche vielleicht in einer chemischen Änderung der Oberfläche zu suchen sind, diese ihrerseits wiederum scheint in ihrer Geschwindigkeit von der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst zu werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900); **44**, 641 (1903) und **47**, 257 (1904).

[2]) Zu der gleichen Beziehung ist Gockel (Diese Zeitschr. **34**, 529. 1890) für die Gesamtpolarisation an Kohlenelektroden in einigen geschmolzenen Salzen gelangt, doch sind naturgemäss die verwendeten Stromdichten sehr niedrig und auch der Messbereich derselben nur klein.

[3]) Über die Abhängigkeit der Polarisation von der Oberflächenbeschaffenheit ist früher viel gearbeitet worden, so von Beetz, Streintz, Fromme und wohl am eingehendsten von Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 287. 1894). Letzterer fand bei Platin einen grossen, bei Silber einen etwas kleinern, bei Amalgamkathoden einen unerwartet geringen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Mechanische und chemische Änderungen der Elektrodenoberfläche werden bei vielen Metallen beide während der Elektrolyse durch den Kathodenvorgang selbst bewirkt, so dass sich im allgemeinen die Potentialwerte, je nach der Natur des Metalles, in engern oder weitern Grenzen von der vorherigen Strombeanspruchung der Kathode abhängig zeigen.

Ähnliches findet sich in der Polarisationsliteratur hier und da bemerkt. Insbesondere aber haben Haber und Russ (loc. cit.) bei Gegenwart von Depolarisatoren die gleichen Beobachtungen gemacht. Sie bezeichnen die Erscheinung als Hysteresis. Meine unabhängig von Haber ausgeführten Untersuchungen zeigen also, dass für solche Hysteresiserscheinungen die Gegenwart des Depolarisators nicht notwendig ist.

3. Einige Metalle (Blei, Kadmium, Silber, Kupfer) weisen, wenn die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, deutlich zwei völlig verschiedene Polarisationszustände auf. Dieselben sind im folgenden als Elevations- und Depressionszustand unterschieden.

Der Übergang vom Elevationszustand in den Depressionszustand erfolgt bei den genannten Metallen im Laufe der Elektrolyse von selbst und vielfach sprungweise. Er scheint aber auch durch andere Vorgänge erzielt werden zu können. So zeigen stark elektrolytisch oxydierte (präparierte) Bleielektroden nach der Reduktion des Superoxyds vielfach Depressionswerte[1]) des Kathodenpotentials.

Umgekehrt wird der Übergang vom Depressionszustand in den Elevationszustand hervorgerufen durch kathodische Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit, und zwar geht an Kadmium und Blei dieser Übergang wieder sprungweise vor sich.

Allgemein stehen Kathodenvorgang und Anodenflüssigkeit an der Kathodenoberfläche in einem ständigen Kampf. Die Anodenflüssigkeit erstrebt eine Depression, der Kathodenvorgang eine Elevation der Potentialwerte, so dass während der Elektrolyse unter Umständen äusserst labile Situationen entstehen können.

Da die Differenz zwischen den Kathodenpotentialen in beiden Zuständen sehr beträchtlich ist, z. B. beim Kadmium etwa 0·5 Volt für mittlere Stromdichten beträgt, so kann sich das Bild einer solchen Elektrolyse unter Umständen in wenigen Sekunden vollkommen ändern.

[1]) An die Annahme, dass in beiden Fällen die niedern Polarisationswerte auf die gleiche Ursache zurückzuführen seien, muss ich nach der unten geschilderten Sachlage einen Vorbehalt knüpfen.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Die Ursache der Depressionserscheinung liegt sicher in einer — wahrscheinlich chemischen — Änderung der Kathodenoberfläche und wird hervorgerufen von einem durch den Anodenvorgang dem Elektrolyten zugeführten Stoff. Der letztere scheint keines der bekannten Produkte anodischer Oxydation verdünnter Schwefelsäure zu sein. Die naheliegende Annahme, dass es sich um die Wirkung minimaler Mengen Platin handle, welche sich aus der Anode herauslösen und an der Kathode abscheiden, vermag zwar einen Teil der Beobachtungen zu erklären, nicht aber das gesamte Beobachtungsmaterial zu umfassen. So muss ich die Frage nach der Natur jenes Stoffs heute noch offen lassen. Weitere Versuche über die Ursachen der spontanen Depression sind im Gange.

Die Existenz zweier kathodischer Polarisationszustände an demselben Metall erinnert an die Beobachtungen über polarisiertes Eisen, Chrom u. dgl. Ob aber zwischen beiden Erscheinungen ein innerer Zusammenhang besteht, ist zum mindesten zweifelhaft. Ein näheres Eingehen auf diese Frage erscheint bei der eben geschilderten Sachlage heute unzweckmässig. Eine Verschiedenheit des Potentials im Ruhezustand, gegenüber Kadmiumsulfatlösung, konnte ich an Kadmiumelektroden im Elevations- und Depressionszustand nicht beobachten.

4. Nur am platinierten Platin und am Quecksilber ist für ein und dieselbe Stromdichte das Kathodenpotential zeitlich konstant. Bei den andern Metallen zeigt das Potential, während der Elektrolyse langsame zeitliche Veränderungen.

Bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit wird an rauhem und poliertem Blei ein zeitliches Polarisationsmaximum fast momentan erreicht, bei Kadmium etwas langsamer, aber spätestens innerhalb 10 Minuten, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten.

Dagegen steigt bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit an Kupfer, Nickel, Gold und blankem Platin das Kathodenpotential bei gleichbleibender Stromdichte stundenlang an, und an Platin konnte ein Maximum überhaupt nicht erreicht werden.

An allen diesen Metallen wird die zeitliche Änderung des Kathodenpotentials stark beeinflusst durch ein Zutreten der Anodenflüssigkeit, und bei den letztgenannten hat ein plötzlicher Zutritt von Anodenflüssigkeit während des Anstiegs des Kathodenpotentials ein sprungweises Zurückgehen desselben zur Folge.

Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die letztgenannten Metalle sich von vornherein in einer Art Depressionszustand befinden und langsam durch den Kathodenvorgang aus diesem erhoben werden. Das

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

platinierte Platin wäre dann ebenfalls im Depressionszustand, welcher an ihm besonders stabil ist.

Das Zusammentreffen der unter 2. und 3. genannten Umstände beim Blei hat eine Klärung der Polarisationsverhältnisse an diesem für die präparative Elektrolyse besonders wichtigen Metall längere Zeit hintangehalten.

Auch eine ausgedehnte Versuchsreihe mit Silber ergab anfangs kein zufriedenstellendes Resultat, weil hier die Labilität der unter 3. genannten Zustände eine sehr grosse ist, und erst als ich Kadmium und Quecksilber in die Untersuchung zog, hat sich eine Klärung ergeben, weil an beiden die unter 2. genannten Faktoren zurücktreten, und speziell am Quecksilber auch die unter 3. erwähnten Zustände zum mindesten eine ganz untergeordnete Rolle spielen.

Da die zu Beginn dieser Untersuchung angewendeten Methoden zur Bestimmung der Überspannungswerte gerade für das flüssige Quecksilber nicht verwendbar waren, habe ich dieses Metall erst spät in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Ich halte es aber für angezeigt, im experimentellen Teil ohne Rücksicht auf die Chronologie meiner Untersuchungen die am Quecksilber erhaltenen Resultate, als die einfachsten, vorweg zu beschreiben.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass man einem Metall nicht allgemein für eine gegebene Stromdichte einen Kathodenpotentialwert und damit eine bestimmte Überspannung zuweisen kann. Scharf lässt dies nur Quecksilber und platiniertes Platin zu. Wenn also in der am Schlusse dieser Abhandlung gegebenen Zusammenstellung eine Tabelle der Kathodenpotentiale und Überspannungen für 0,1 A. qcm sich findet, so gelten ihre Zahlen nur unter gewissen Prämissen. Ich habe die zeitlichen Maxima der Polarisation bei konstanter Stromstärke aufgenommen.

Die Tabelle (XII) weicht schon in der Reihenfolge mehrfach von der von Caspari[1]) aufgestellten, später von Müller[2]) und von Coehn und Dannenburg[3]) revidierten Tabelle ab. Sie zeigt grosse Unterschiede der einzelnen Metalle, den grössten zwischen platiniertem Platin und Quecksilber, bezw. Blei. Aber es fällt auf, dass zwischen platiniertem Platin und dem ihm nächststehenden Nickel ein ebenso grosser Potentialbereich liegt, wie der, welcher alle übrigen Metalle enthält.

Weiter erscheint mir recht bemerkenswert das Resultat, dass die

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 93 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **38**, 609 (1901).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

höchsten an Blei erzielten Kathodenpotentiale mit den am Quecksilber unter gleichen Verhältnissen beobachteten zusammenfallen. Es spricht dies dafür, dass mit diesen Werten eine obere Grenze der Potentialmöglichkeit erreicht ist, deren Höhe von der Natur des Metalls unabhängig ist.

Ein solches Ergebnis steht im besten Einklang mit einer Auffassung des Wesens der Überspannung, welche ich vor vier Jahren[1]) schon ausgesprochen habe. Nach dieser Hypothese ist die Entbindung gasförmigen Wasserstoffs an der Kathode ein Vorgang, welcher messbare Zeit braucht. Dagegen sehe ich keinen Grund zu der Annahme, dass die Entionisierung der Wasserstoffatome mit messbar kleiner Geschwindigkeit verlaufe. Dann ist die sichere Folge, dass sich Wasserstoff in irgend einer Form zwangsweise an der Kathodengrenzschicht ansammelt, und dieser zwangsweisen Ansammlung von elektromotorisch wirksamem Wasserstoff wird die Überspannung im stationären Zustand der Elektrolyse ihre Existenz verdanken. Diese Überspannung muss abhängig sein von der Konzentration jener Wasserstoffansammlung.

Vom Standpunkte dieser Hypothese ist anzunehmen, dass die Überspannung an Blei und an Quecksilber durch die Reaktionskonstante jenes Vorgangs ohne katalytische Einflüsse bestimmt werde, und kleinere Überspannungen durch katalytische Beschleunigungen des Vorgangs durch die Kathodenmetalle zustande kommen, welche am platinierten Platin ihr Maximum erreichen.

Die oben erwähnte experimentelle Feststellung einer logarithmischen Beziehung zwischen Kathodenpotential und Stromdichte verlockt dazu, diese Vorstellung rechnerisch zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wird zu überlegen sein, dass ein stationärer Zustand der Elektrolyse dann erreicht ist, wenn die Konzentrationsvermehrung jenes Wasserstoffs durch Zufuhr entladener Ionen und die Konzentrationsverminderung durch Übergang in gasförmigen Wasserstoff von Atmosphärendruck für jeden Moment gleich geworden sind. Erstere ist aber, wenn man vom Reststrom absieht, proportional der Stromstärke I, für letztere gilt, wenn sich n Moleküle zum Wasserstoffmolekül vereinigen, und k die Geschwindigkeitskonstante des irreversibel angenommenen Vorgangs ist, die Beziehung:

$$-\frac{dc_H}{dt} = kc_H^n.$$

Bei der meiner Ansicht nach nächstliegenden Annahme, dass es sich

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 200 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

um eine Ansammlung atomaren Wasserstoffs handle, würde $n = 2$ werden[1]).

Für den stationären Zustand der Elektrolyse erhält man die Beziehung:

$$kI = k.c_H'' \quad \text{und:} \quad c_H = K\sqrt[n]{I},$$

wenn k und K wiederum Konstanten bedeuten.

Wendet man zur Berechnung des Potentials dieser Wasserstoffelektrode die Nernstsche Formel:

$$E = R.T \ln \frac{c_H}{C_{H^+}}$$

an, so findet man für die absolute Temperatur T, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen C_{H^+} konstant bleibt, und die natürlichen Logarithmen durch Briggsche ersetzt werden:

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}0002 \,.\, T}{n} \log I + a,$$

wobei unter a alle von I unabhängig angenommenen Summanden vereinigt sind.

Dies stimmt nun formal mit dem Ergebnis des Experiments an Quecksilber und Blei überein, aber nicht zahlenmässig. Für 12° ergab das Experiment:

$$\varepsilon = a + 0{\cdot}107 \log I,$$

während sich nach der eben abgeleiteten Formel:

$$\varepsilon = a + \frac{0{\cdot}0570}{n} \log I$$

ergeben müsste, worin n keinesfalls kleiner als 1 werden kann.

Der mit log I verbundene Proportionalitätsfaktor ist also wesentlich grösser gefunden worden d. h. das Kathodenpotential wächst an Quecksilber und Blei mit wachsender Stromdichte viel rascher, als es nach den gemachten Annahmen sein dürfte.

Zu einem analogen Resultate hat Haber und Russ die Untersuchung des Kathodenpotentials bei der Reduktion an Nitrobenzol ohne Wasserstoffentwicklung geführt, und die beiden Forscher haben auch verschiedene Hypothesen, welche die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklären sollen, ausführlich diskutiert. Einfache durch mangelhafte Mischung der Kathodenflüssigkeit hervorgerufene Diffusionsstörungen für dieselbe verantwortlich zu machen, geht nicht an,

[1]) Will man mit Nernst die Annahme machen, dass die Wasserstoffatome ohne Zeitverbrauch in Moleküle übergehen, so müsste der Zeitverbrauch mit dem Übergang des stark komprimierten Wasserstoffgases in solches von Atmosphärendruck verbunden angenommen werden. n würde dann $= 1$ werden.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

weil ich mich wiederholt überzeugt habe, dass bei einer im stationären Zustand befindlichen, unter kräftiger Wasserstoffentwicklung verlaufenden Elektrolyse künstliche Bewegung der Kathodenflüssigkeit keinen Einfluss auf die Potentialhöhe hat[1]).

So bleibt nur die Auslegung, dass die oben eingeführten Annahmen, welche denen von Haber und Russ gemachten analog sind, unvollständig oder unrichtig seien.

Haber und Russ besprechen die Möglichkeit, dass es sich um eine Abweichung vom Gasgesetze handle. Es müsste also die in der Kathodengrenzschicht zwangsweise angesammelte Wasserstoffmodifikation, welche bei den Haberschen Versuchen die Reduktion allein, bei den hier in Betracht kommenden Versuchen, die Wasserstoffgasbildung allein und endlich bei den in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuchen die Reduktion und die Wasserstoffgasbildung gleichzeitig besorgt, nicht den Gesetzen verdünnter, sondern konzentrierter Lösungen folgen. Dies erscheint plausibel, insbesondere wenn man die Ansicht bevorzugt, dass es sich um eine Ansammlung atomaren Wasserstoffs oder von labilen Wasserstoffverbindungen handle, deren Konzentration ohne weiteres gross angenommen werden kann[2]). Aber schon Haber und Russ heben hervor, dass diese Hypothese ihre Beachtungen bezüglich der oben erwähnten Hysteresiserscheinungen nicht ohne weiteres einzuschliessen vermöge, da die Vorbehandlung der Elektroden auf den Wert von b in der experimentell gefundenen Beziehung:

$$\varepsilon = a + b \cdot \log I$$

von Einfluss sei. Analoges folgt aus meinen Beobachtungen an verschiedenen Metallen und in verschiedenen Zuständen derselben. Es wäre also die weitere Annahme notwendig, dass sich das oben erwähnte Gesetz von Fall zu Fall ändere. Damit verliert aber diese Hypothese zunächst einen praktischen Wert. Haber und Russ nehmen schliesslich ihre Zuflucht zu der Annahme einer die Kathode überziehenden Gashaut, deren ständiger Verbrauch und Neubildung einen Arbeitsaufwand bedinge, der sich zu dem von der Nernstschen Formel ge-

[1]) Brunner (Diese Zeitchr. 47, 84. 1904) hat die Geschwindigkeit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf eine Diffusionserscheinung zurückgeführt für den Fall, dass die Überführung absichtlich ausgeschlossen, Verarmungserscheinungen in der Grenzschicht also absichtlich hervorgerufen wurden. Die Bedingungen sind also denen meiner Versuche geradezu entgegengesetzt und deshalb die Resultate Brunners auf die von mir untersuchten Verhältnisse nicht übertragbar.

[2]) Vergl. hierzu Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2, 986. — Ferner Luggin, Diese Zeitschr. 16, 700 (1895).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

forderten addiere. Aber wenn ich die Meinung von Haber und Russ richtig verstehe, so scheint mir auch diese Auslegung bis auf weiteres nicht vielmehr zu sagen, als dass sich in diesen Fällen die experimentellen Befunde mit der Einfachheit der Auffassung, welche in der so überaus fruchtbaren Nernstschen Formel zum mathematischen Ausdrucke kommt, nicht vollkommen vereinbaren lassen. Es fällt nämlich meines Erachtens eine solche Gasschicht, wie sie ja schon vielfach angenommen worden ist[1]), unter die Möglichkeiten, welche die oben gegebene theoretische Ableitung umfasst, nur wären statt einem wirkenden Agens deren zwei vorhanden, deren elektromotorische Kräfte sich addieren, die aber auch beide an der Wasserstoffgasentwicklung und bei Haber an der Reduktionswirkung teilnehmen. Wenn nun Haber und Russ der verschiedenen Dicke der Gasschicht eine wesentliche Rolle zuschreiben, dann scheint mir eine solche Anschauung den verhältnismässigen einfachen Gesetzmässigkeiten, welche wir beiderseits gefunden haben, zunächst nicht mehr gerecht zu werden. Dass sich auch manche meiner Resultate mit der Annahme solcher Gashäutchen veranschaulichen lassen, sei ohne weiteres zugegeben, ob sie aber das ganze Tatsachengebiet zu umfassen vermag, erscheint mir mehr als zweifelhaft.

Neuerdings haben Foerster und Piguet (l.c.) die Habersche Hypothese für die Erklärung ihrer Befunde über die zeitlichen Änderungen der Anodenpotentiale während der Elektrolyse verwertet und ihre Ausführungen auch auf die Kathodenpotentiale übertragen. Sie betonen dabei mehrfach einen Gegensatz zwischen glatten und nichtglatten Elektroden. Meine Versuche mit präparierten Bleielektroden zeigen aber, dass ein solcher Gegensatz nicht existiert. Die Ausnahmestellung des platinierten Platins beruht offenbar nicht auf der mechanischen Beschaffenheit seiner Oberfläche allein.

Weiter sagen Foerster und Piguet: „Die Beobachtung lehrt, dass stets, wenn eine durch Elektrolyse stattfindende Gasentwicklung zu ihrer dauernden Durchführung eines besonders hohen Potentials bedarf, diese Potentiale für eine gegebene Stromdichte niemals sofort erreicht werden, sondern dass sie zu ihrer Ausbildung stets nicht unbeträchtlicher Zeit bedürfen. Solcher zeitlicher Potentialanstieg tritt an der Kathode wie an der Anode in gleicher Weise ein". Und weiter (l. c. S. 719): „Gerade der Umstand, dass stets, aber auch nur dann, wenn der Strom primär Gas entwickelt, an glatten Elektroden die starken zeitlich sich

[1]) Vgl. Förster und Piguet, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 718 (1904).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

ausbildenden Potentialanstiege eintreten, spricht am deutlichsten zugunsten der Haberschen Auffassung".

Dem gegenüber ist zu bemerken, dass, wie oben erwähnt, nach meinen Versuchen gerade bei den Metallen mit höchster Wasserstoffpolarisation, Blei und Quecksilber, ein solcher zeitlicher Anstieg des Kathodenpotentials nicht oder nur ganz untergeordnet beobachtet wird.

Dieser Umstand, und noch mehr die Tatsache, dass gerade an den Metallen mit höchster Überspannung die einfache logarithmische Beziehung zwischen ε und I am schärfsten verfolgt werden konnte, scheinen mir gegen die Erklärung der Verschiedenheit der Überspannungen durch die verschiedene Dicke einer Gashülle zu sprechen.

Ich möchte daher bis auf weiteres bei der oben gegebenen Auffassung bleiben, welche die Überspannung durch eine verschiedene katalytische Wirkung der Kathodenoberfläche auf den Vorgang der Wasserstoffgasbildung zurückführt. Elevationszustand und Depressionszustand sind dann ebenfalls durch eine verschiedene katalytische Beschleunigung jenes Vorgangs unterschieden anzunehmen, was keinerlei Schwierigkeiten macht, weil ohnehin durch die Versuchsergebnisse sehr wahrscheinlich wird, dass die beiden Zustände auf chemischen Verschiedenheiten der Kathodenoberfläche beruhen.

Eine scheinbare Schwierigkeit macht dann nur das sprunghafte gegenseitige Übergehen von Elevations- und Depressionszustand z. B. an Kadmium. Diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn man bedenkt, dass, wie das Experiment zeigt, Kathodenvorgang und Anodenflüssigkeit sich bekämpfen. Wenn nun beide an einer Kathode im Elevationszustand sich eine Zeitlang eben die Wage halten, dann aber durch äussere Einflüsse oder infolge einer Ungleichmässigkeit der Oberfläche an einer Stelle die Depression eintritt, so wird an ihr der Strom sich konzentrieren und dadurch an den andern Stellen der Kathodenvorgang geschwächt werden. Dies muss zu dem Verlauf der Depression führen, wie ihn meine Kurven wiedergeben, einerlei welcher Ursache die beiden Zustände ihre Existenz verdanken.

Ganz analog, wenn eine im Depressionszustand befindliche Elektrode sich unter der Wirkung des Kathodenvorgangs erholt. Jede Stelle, welche in den Elevationszustand übergeht, wird zunächst fast stromlos, dadurch wird die Stromdichte und somit die Wirksamkeit des Kathodenvorgangs an den übrigen Stellen erhöht. Auch dies muss eine sprunghafte Änderung des Potentials zur Folge haben.

Zum Schluss sei noch das Resultat meiner Versuche an Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen hervorgehoben. Ich fand, dass

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

die Potentialwerte an sich mit steigender Temperatur sinken, dass aber der Wert für b in der Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

mit steigender Temperatur ansteigt. Dies stimmt mit der oben gegebenen Ableitung überein. Nach ihr sollte b proportional der absoluten Temperatur sein.

Für eine schärfere Prüfung dieser Forderung sind meine Zahlen nicht genau genug, aber sie stehen mit ihr nicht im Widerspruch.

Der experimentelle Teil der Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert:

I. Präzisierung der Begriffe Kathodenpotential und Überspannung.
II. Die verwendeten Methoden der Polarisationsmessung.
  A. Verfahren der Überspannungsmessung durch Platinierung (Demonstration der Überspannung).
  B. Verfahren der Überspannungsmessung durch Vergleichung mit einer platinierten Platinkathode (Substitutionsverfahren).
  C. Verfahren der direkten Kathodenpotentialmessung.
III. Vorbereitung der Elektroden und des Elektrolyten.
IV. Wasserstoffpolarisation an Quecksilber.
  A. Allgemeines über die Messungen.
  B. Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte.
  C. Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Temperatur.
  D. Abhängigkeit von der Säurekonzentration.
  E. Depression an Quecksilber.
V. Wasserstoffpolarisation an Kadmium.
  A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.
  B. Depressionserscheinung an Kadmiumelektroden.
  C. Ursachen der Depressionserscheinung.
  D. Prädisposition zur Depression.
  E. Demonstration der Depressionserscheinung.
  F. Auslösung der Depressionserscheinung.
  G. Kathodenpotentiale an Kadmium im Beginne der Polarisation.
  H. Zusammenstellung der Elevations- und Depressionswerte von Kadmium.
VI. Wasserstoffpolarisation an Blei.
  A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit. 1. rauhe. 2. polierte. 3. präparierte Kathoden. 4. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration.
  B. Depressionserscheinung am Blei.
  C. Elevation bei Blei. 5. Höhe der Elevationswerte am Blei.
VII. Wasserstoffpolarisation an Silber.
VIII. Wasserstoffpolarisation an Kupfer, Nickel, Wismut, Zinn, Gold, Platin.
  A. Verhalten bei gleichbleibender Stromstärke.
  B. Potentiale bei wechselnder Stromdichte.
IX. Zusammenfassung der Hauptresultate.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

I. Präzisierung der im folgenden gebrauchten Begriffe Kathodenpotential und Überspannung.

Kathodenpotential. Wenn im folgenden Kathodenpotentiale „direkt bestimmt" wurden, so geschah dies durch Kombination der Kathode und des Elektrolyten (verdünnte Schwefelsäure) mit einer Quecksilber-Merkurosulfatelektrode, und die Werte der elektromotorischen Kraft dieser galvanischen Kette werden direkt als Kathodenpotentiale ε mit positivem Vorzeichen aufgeführt. Will man aus diesen Potentialen ε die sogenannten absoluten Potentiale (Ostwald) berechnen, so hat man von ihnen das absolute Potential der Merkurosulfatelektrode nach Ostwald und Wilsmore[1]) für zweifach normale Schwefelsäure 0·951, für Normalschwefelsäure 0·956 abzuziehen.

Zur bessern Verdeutlichung sei ein Beispiel angeführt: Ein System Bleikathode in doppeltnormaler Schwefelsäure von 0·04 A. qcm[2]) durchflossen, ergab mit der Merkurosulfatkathode kombiniert eine elektromotorische Kraft von 1·93 Volt. Danach war in diesem Fall die Flüssigkeit um 0·979 Volt positiver als die Bleikathode.

Unter der kathodischen Überspannung für eine bestimmte Stromdichte sei im folgenden, nach dem Vorgang von Caspari, die Potentialdifferenz verstanden, welche die betreffende stromdurchflossene Kathode gegen eine reversible Wasserstoffelektrode zeigt. Sie ergibt sich aus dem eben definierten Kathodenpotential ε durch Subtraktion des Potentials der reversiblen Wasserstoffelektrode gegen die Merkurosulfatelektrode (0·674 für doppeltnormale und 0·679 für normale Schwefelsäure)[3]).

In dem oben gebrauchten Beispiel war also die Überspannung der Bleikathode $1{\cdot}93 - 0{\cdot}674 = 1{\cdot}256$ Volt, während ihr absolutes Potential (Potentialdifferenz gegen die Elektrolyten) nur 0·98 Volt beträgt. Es rührt dieses auf den ersten Blick befremdende Verhältnis daher, dass die reversible Wasserstoffelektrode gegen den Elektrolyten positiv, die stromdurchflossene Bleikathode negativ ist, so dass zur Berechnung der Überspannung die beiden Potentialdifferenzen Wasserstoffelektrode—Elektrolyt und Elektrolyt—Bleikathode zu addieren sind. $0{\cdot}277 + 0{\cdot}979 = 1{\cdot}256$.

Aus diesen Erörterungen geht deutlich hervor, dass es für die vor-

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **36**, 94 (1901).

[2]) Die Stromdichte wird im folgenden stets in dieser abgekürzten Weise statt „Ampère pro qcm" angegeben werden.

[3]) Wilsmore, Diese Zeitschr. **35**, 330 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

liegende Arbeit wenig zweckmässig wäre, mit den sogenannten absoluten Potentialen zu rechnen.

Dagegen wäre nahegelegen, alle Angaben über die Kathodenpotentiale auf die reversible Wasserstoffelektrode zu beziehen, das heisst also überall nur die Überspannungen anzugeben. Da jedoch die genauesten meiner Zahlen die direkt gemessenen Potentiale ε sind, so habe ich vorgezogen, sie selbst in die Tabellen aufzunehmen. Der Übersichtlichkeit halber habe ich dann auch die auf anderm Wege (Substitutionsverfahren) erhaltenen Zahlen auf diese Potentiale ε umgerechnet.

II. Die verwendeten Methoden der Polarisationsmessung.

A. Verfahren der Überspannungsmessung durch Platinierung (Demonstration der Überspannung).

In den ersten Stadien meiner Untersuchungen habe ich mich bemüht, die Überspannungswerte an verschiedenartigen Kathoden nach einem schon früher von mir[1]) kurz skizzierten Verfahren zu bestimmen, welches darin besteht, dass man die Klemmenspannung eines Systems Anode—Schwefelsäure—Kathode misst, dann der Schwefelsäure etwas Platinchlorid zusetzt und die Klemmenspannung wieder misst, nachdem sich die Kathode mit einer Schicht von schwammigem Platin überzogen hat. Nachdem aber die mit diesem Verfahren bestimmten Überspannungswerte ohne ersichtlichen Grund von Fall zu Fall recht verschieden ausfielen und nicht zu entscheiden war, ob dies einem Fehler des Verfahrens zuzuschreiben oder im Wesen der zu messenden Eigenschaft begründet sei, habe ich die Methode verlassen. Auf Grund meiner jetzigen Kenntnis des Gegenstandes ist zu sagen, dass nur ein kleiner Teil der beobachteten Unregelmässigkeiten einem prinzipiellen Fehler der Methode zur Last fällt. Dieser besteht darin, dass die Platinierung bei einigen Metallen, insbesondere aber beim Zinn, auch dann nicht mit Sicherheit zu dem für platiniertes Platin gültigen Kathodenpotential führt, wenn ziemlich reichliche Mengen Platinchlorid angewendet werden. Vielmehr bleibt, infolge unvollständiger Platinierung der Kathodenfläche, das Potential häufig ziemlich viel höher, und daran ändert dann auch vielfach ein erneuter Platinchloridzusatz nichts. Es ist dies ohne Zweifel so auszulegen, dass durch eine erste, nicht vollkommen gleichmässige Platinierung der nicht platinierte Teil der Kathodenfläche stromlos wird, so dass sich weiteres Platin nur an den platinierten Stellen niederschlägt. Aber, wie erwähnt, macht sich dieser Fehler nur bei einigen

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 195 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Metallen stärker geltend. Bei Kupfer und Blei kann man sicher sein, dass, wenn auf wiederholten Zusatz von wenig Platinchlorid keine Herabminderung der Klemmenspannung des Apparates mehr statthat, das für platiniertes Platin gültige Kathodenpotential erreicht ist. Bei diesen Metallen ist das Verfahren sowohl zur angenäherten Bestimmung, als hauptsächlich zur Demonstration der Überspannung sehr geeignet, und es wird zu diesem Zweck vorteilhaft in ähnlicher Form (mit hohem Widerstand im äussern Stromkreis) angewendet, wie sie unten (Abschnitt V) für die Demonstration der Depressionserscheinung beschrieben ist. Man beobachtet die Klemmenspannung des aus einem blanken Platintiegel als Anode und einer zentral angebrachten, walzenförmigen Kathode bestehenden Apparates, bis sie einige Minuten konstant bleibt, setzt dann dem Elektrolyten einen Tropfen konzentrierter Platinchloridlösung zu, beobachtet wieder die Klemmenspannung und überzeugt sich nach einigen Minuten, ob die letztere bei weiterm Platinzusatz konstant bleibt. Die Differenz der anfänglichen und der schliesslichen Klemmenspannung gibt dann sehr annähernd das Kathodenpotential der Versuchskathode für die betreffende Stromdichte, bezogen auf eine platinierte Platinkathode unter den gleichen Stromverhältnissen.

B. Verfahren der Überspannungsmessung durch Vergleichung mit einer platinierten Platinkathode (Substitutionsverfahren).

Zunächst in der Absicht, die Brauchbarkeit der vorhin erwähnten Methode zu prüfen, habe ich mir einen Apparat konstruiert, welcher gestattet, eine walzenförmige Kathode aus beliebigem Material in genau gleicher Stellung zur Anode durch eine gut platinierte Platinkathode zu ersetzen. Ich verwendete dabei als Anode einen grossen Platintiegel. Dieser Apparat hat sich über Erwarten geeignet zur Bestimmung der Mehrspannung an einer beliebigen Kathode gegenüber einer platinierten Platinkathode erwiesen, so dass ich eine grosse Zahl der im folgenden beschriebenen Versuche mit ihm ausgeführt habe und es für zweckmässig halte, ihn hier etwas näher zu beschreiben[1]).

Fig. 1 zeigt den Apparat in $^1/_4$ der natürlichen Grösse. Der als Anode dienende Platintiegel A war 75 mm hoch und oben 62 mm weit. Er war während des Versuchs von einem Wasserstrom umspült, welcher durch den Zinkbecher B von unten zufloss und oben über den Rand desselben in eine ringförmige, mit Abflussrohr (auf der Zeichnung

[1]) Ich habe den Apparat der neunten Versammlung der Bunsengesellschaft demonstriert; vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 604 (1902).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

nicht zu sehen) versehene Rinne abfloss. Der Tiegel wurde in diesem Kühlbecher auf einem Messingkranz durch federnde Messingklammern festgehalten, durch welche auch die Stromzuführung und die Verbindung mit dem Voltmeter geschah. Der Kühlbecher selbst war durch drei Füsse auf einer paraffinierten Holzscheibe b befestigt, welche auf einer festen Bodenscheibe c um etwa 1 cm nach jeder Seite verschiebbar war und mittels Schrauben festgelegt werden konnte. Diese ganze Vorrichtung stand zwischen den Säulen C des Kathodenhalters aus starkem Eisenflachstab, welche unten durch starke Winkeleisen miteinander verbunden und auf der Grundplatte befestigt waren. Sie waren oben sorgfältig eben gefeilt und trugen vorn und hinten starke, federnde Messingblechstreifen d, welche einen Querbalken D aus Messingflachstab bequem aufzusetzen gestatteten und denselben in vertikaler Lage festhielten. Gleichzeitig besorgten sie die Stromzuführung zur Kathode und die Verbindung mit dem Voltmeter. Der Querbalken D trug in der Mitte, vertikal verschiebbar und mittels Schraube e verstellbar, den eigentlichen Kathodenhalter E, einen Messingrundstab mit Muffe f, in welche die walzenförmige Kathode K eingeschraubt oder eingeschoben wurde. Ein Anschlagstift g, welcher beim Einsetzen des Querbalkens stets an die eine Säule angepresst wurde, verbürgte die jedesmalige richtige Stellung der Kathode zum Anodentiegel, wenn dieselbe einmal durch Zentrierung des Tiegels (durch Verschieben von b auf c) in horizontaler und durch Verstellen von E mittels der Schraube e in vertikaler Richtung festgelegt war.

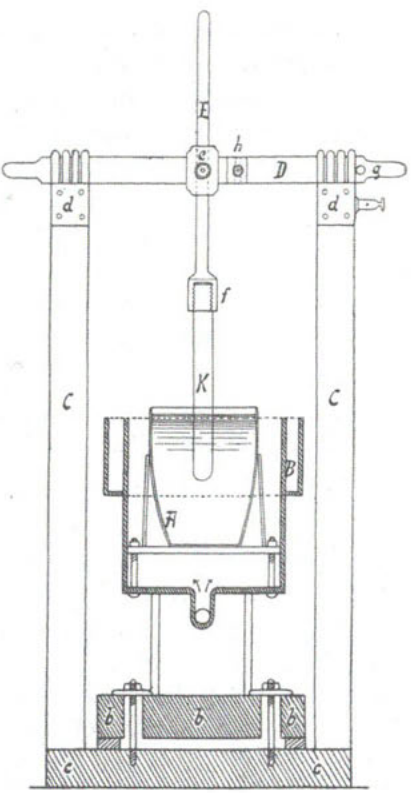


Fig. 1.

Die letztere Einstellung bedurfte noch einiger Hilfsapparate. Der eine derselben bestand aus einem Gestell, ganz ähnlich wie das Kathodengestell C konstruiert, welches aber zwischen den Säulen ein

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

vertikal verstellbares Eisentischchen mit aufgekitteter Spiegelglasplatte besass.

Der zweite bestand aus einem eisernen Querbalken, der statt der Kathode einen verstellbaren, mit stumpfer Glasspitze und mit Nonius versehenen Massstab trug, mittels dessen das Tischchen auf beliebige Höhe eingestellt werden konnte. War dies geschehen, so konnte durch Aufsetzen des Querbalkens mit der Kathode auf die Säulen und das Tischchen auch die Kathodenkuppe in den gewünschten Abstand von der Querbalkenauflage gebracht werden. Zur Berechnung der benetzten Kathodenfläche war dann nur noch der Stand des Elektrolytenspiegels unter jener Auflagefläche zu messen. Dies ermöglichte eine zweite vertikale Bohrung h im Querbalken D, durch welche ein Messingstift mit stumpf abgeschliffener Glasspitze so weit eingesenkt wurde, dass die letztere eben den Flüssigkeitsspiegel berührte. Der Stift wurde dann mittels der Schraube bei h in dieser Stellung fixiert und durch Vermittlung des Tischchenapparats mit dem erwähnten Massstab der fragliche Abstand gemessen. Die Differenz der für Kathodenkuppe und Glasstiftabstand gemessenen Werte ergab dann die Eintauchhöhe. In ähnlicher Weise konnte durch Variierung der Flüssigkeitsmenge jede gewünschte Eintauchhöhe und damit Elektrodenfläche eingestellt werden. Übrigens habe ich fast immer die gleiche Flüssigkeitsmenge (150 ccm) verwendet, wobei dann, solange weiter am Apparat nichts geändert wurde, durch Fixierung der Höhe von E auch die Kathodenfläche gegegeben war. Für die Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens ist wesentlich, dass eine horizontale Verschiebung der Kathode im Tiegel selbst um 5 mm und bei kräftigem Strom keine nachweisbare Änderung der Klemmenspannung zur Folge hat. Viel empfindlicher ist die Spannung gegenüber einer vertikalen Verschiebung der Kathode. Da aber die beschriebenen Hilfsapparate eine Reproduktion der vertikalen Stellung bis auf $^1/_{10}$ mm ohne jede Unbequemlichkeit gestatten, sind auch in dieser Beziehung die Fehler verschwindend klein.

Zur Messung der Klemmenspannung dieses Apparats diente ein von Reiniger in München angefertigtes Präzisionsvoltmeter mit einem Messbereich von 0—5 Volt, welches 0·001—0·002 Volt zu schätzen gestattete.

Die Kathoden verwendete ich bei diesem Verfahren stets in Form von Zylindern von 10 mm Durchmesser, deren unteres Ende halbkugelig abgedreht war, als Vergleichskathode einen auf einen Kupferkern aufgezogenen Platinzylinder derselben Form, welcher in einem Bad von reinem Platinchlorid elektrolytisch mit Platinmohr überzogen war. Von

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Zeit zu Zeit wurde diese Platinkathode in konzentrierte Salpetersäure getaucht und wieder sorgfältig mit Wasser gewaschen, um etwa niedergeschlagene Spuren von Fremdmetallen zu entfernen. Frische Platinierung war nur notwendig nach einer mechanischen Beschädigung.

Diese Platinkathode ergab, wenn der Anodentiegel mit frischem Elektrolyten beschickt war, für eine bestimmte Stromdichte und Temperatur sehr rasch eine stundenlang konstant bleibende Klemmenspannung, welche unter gleichbleibenden Bedingungen von Fall zu Fall sehr nahe übereinstimmend gefunden wurde. Einen Beleg hierfür habe ich auf der Würzburger Versammlung der Bunsengesellschaft[1]) mitgeteilt, so dass er hier übergangen werden kann. Hier sei der Vollständigkeit halber noch der anfängliche Verlauf der Klemmenspannungsänderung in einem Beispiel demonstriert. Die Temperatur war 15°, Elektrolyt doppeltnormale Schwefelsäure, kathodische Stromdichte 0·12 A. qcm. Der Tiegel war frisch ausgerieben.

¼	½	¾	1	2	3	4	6	8	10	15	20	40 Min.
2·300	2·311	2·315	2·318	2·325	2·332	2·335	2·339	2·341	2·343	2·344	2·346	2·346 Volt.

Wenn der Tiegel schon längere Zeit polarisiert war, so wird die Klemmenspannung noch wesentlich rascher konstant. Bei Ausführung einer Überspannungsmessung wurde daher im allgemeinen zuerst die Platinkathode eingesetzt und bis zur Konstanz polarisiert, dann (unter Verwendung des Tischchenapparats) die Versuchskathode an ihre Stelle gebracht und rasch durch Änderung des äussern Widerstands die Stromstärke reguliert. Der Stromschluss geschah durch Aufsetzen des Querbalkens auf die Kathodenhaltersäulen. Zum Schluss des Versuchs wurden durch abermalige Substitution der Versuchskathode durch die Platinkathode die Platinwerte nochmals bestimmt. Nur wenn sie sich nicht wesentlich geändert hatten, konnte der Versuch als einwurfsfrei betrachtet werden. Die Differenzen der mit der Versuchskathode und mit der Platinkathode bestimmten Potentialwerte geben sehr nahe die Überspannung der Versuchskathoden an, weil die Überspannung der platinierten Platinkathode über die reversible Wasserstoffelektrode auch bei ziemlich hohen Stromdichten nur gering ist. Ich habe aber im folgenden meist auch diese mit der Substitutionsmethode erhaltenen Werte durch Addition des Potentials der platinierten Kathode (siehe unten Kapitel I) für die jedesmalige Stromdichte auf die Merkurosulfatelektrode umgerechnet und so in die Tabellen aufgenommen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 605 (1892). Foerster und Piguet haben inzwischen von dieser Konstanz Gebrauch gemacht zur Bestimmung von Anodenpotentialen (Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 714 (1904).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

C. Verfahren der direkten Kathodenpotentialmessung.

Die Messungen wurden, wie schon erwähnt, dadurch ausgeführt, dass die stromdurchflossene Kathode mit einer Merkurosulfatelektrode kombiniert und die elektromotorische Kraft des Systems nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Um die störende Wirkung des Potentialgefälles innerhalb der stromdurchflossenen Elektrolyten auszuschliessen, habe ich die Anordnung gebraucht, welche Haber auf Luggins Vorschlag in seiner Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten[1]) zuerst angewendet hat. Es wird dabei die leitende Verbindung der Kathode mit der Merkurosulfatelektrode durch eine mit dem Elektrolyten gefüllte Glaskapillare bewerkstelligt, welche sich dicht an die Kathode anlegt.

Da in meinen Versuchen fast stets nur sehr gut leitende Elektrolyte Verwendung fanden, so dass das Potentialgefälle im Elektrolyten nur ein geringes blieb, hatte ich nicht nötig, wie es Haber beschreibt, grosse Sorgfalt auf die Auswahl der Kapillare zu legen. Ich habe stets ziemlich weite Kapillaren gewählt, so dass der Widerstand in der mit Schwefelsäure gefüllten Kapillare kein allzugrosser wurde. Da ausserdem eine grössere Genauigkeit der Potentialmessungen als etwa 1 bis 2 Millivolt für die meisten meiner Zwecke unnötig war, so konnte ich mich mit einem viel weniger empfindlichen Elektrometer begnügen, als es Haber angewendet hat.

Bei der grossen Zahl der für meine Arbeit nötigen Ablesungen war es mir wertvoll, das Mikroskop zu vermeiden. Ich habe daher den Quecksilberfaden des Kapillarelektrometers durch einen einfach konstruierten Projektionsapparat auf eine vor direktem Licht geschützte weisse Papierfläche projiziert. Weiter habe ich die Bequemlichkeit des Verfahrens durch eine Schaltungsart wesentlich gesteigert, welche gestattet, das gesuchte Potential direkt an einem Voltmeter abzulesen, so dass die Berechnung desselben aus dem Kompensationswiderstand wegfällt.

In dieser Form ist die Potentialmessungsmethode äusserst bequem anzuwenden und ist von Naumann und mir[2]) auch vielfältig benutzt worden, um das Potential an Kathoden bei elektrolytischen Reduktionen zu bestimmen, so dass ich es für zweckmässig halte, die Einzelheiten noch etwas näher zu beschreiben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

[2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Schaltung der Apparate (Fig. 2).

P ist der Elektrolyseur mit der Kathode K, durch welchen die Batterie E_1 den im Ampèremeter A gemessenen, durch den Widerstand W_1 regulierten Arbeitsstrom sendet. Eine Wippe gestattet, die Klemmenspannung des Elektrolyseurs durch das Voltmeter V zu messen, wenn

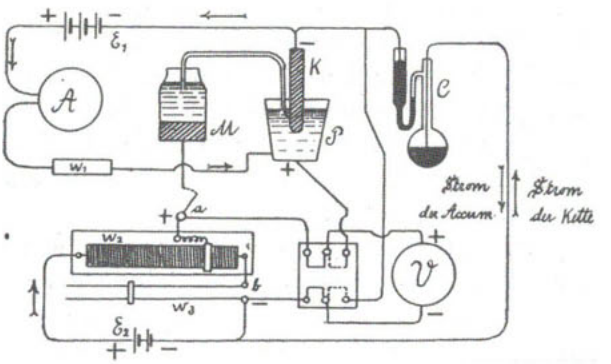


Fig. 2.

mit ihr die punktierte Verbindung hergestellt wird. Bei der ausgezogenen gezeichneten Stellung der Wippe verbindet dieselbe das Voltmeter mit den beiden Enden des variierbaren Widerstandes $w_2 + w_3$, durch welchen wiederum die Batterie E_2 (zwei hintereinandergeschaltete Bleiakkumulatoren) den Kompensationsstrom sendet. Das Voltmeter zeigt also in jedem Moment die Spannung zwischen jenen Widerstandsenden und damit auch, wenn das Elektrometer C stromlos erscheint, die E. K. an, welche zur Kompensation des Systems Kathode K—Elektrolyt—Merkurosulfatelektrode M notwendig ist.

Als Kompensationswiderstand habe ich mit Vorteil die Kombination eines Ruhstratschen Widerstands von 70 Ohm mit einem Gleitwiderstand aus dünnem Platiniridiumdraht verwendet. Als Voltmeter diente das oben schon erwähnte Instrument von Reiniger. Ich habe es von Zeit zu Zeit mit einem Siemensschen Präzisionsinstrument verglichen.

Die Kapillaren.

Die Kapillaren wurden aus gewöhnlichem Glasrohr von etwa 3·3 mm äusserm Durchmesser durch Ausziehen hergestellt, und zwar für vertikale Kathoden in der Form Fig. 3*a*, für horizontale in der Form 3*b*. Zwischen die Kapillare und die Merkurosulfatelektroden wird zweckmässig ein kleiner Glasapparat der in Fig. 3*c* gezeichneten Form eingeschaltet und durch Gummischlauch mit beiden verbunden. Der Teil *c* dient als Schwefelsäurereservoir und erlaubt durch kurzes Öffnen des

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Hahnes, etwa in die Kapillare eingedrungene Gasbläschen zu entfernen.

Der Durchmesser der Kapillarenspitze betrug zwischen 0·5 und 0·8 mm. Ein Einfluss der verschiedenen Weite auf das Resultat konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

III. Vorbereitung der Elektroden und des Elektrolyten.

Ganz besonderer Wert musste in der vorliegenden Arbeit auf die Reinheit von Elektrode und Elektrolyt gelegt werden, weil es ja von vornherein sicher war, dass schon ganz minimale Verunreinigungen die zur Messung kommenden Werte stark beeinflussen werden. Es gilt dies für den Elektrolyten in viel höherm Masse, als für die Elektroden (Kathoden), weil eine ganz geringfügige Verunreinigung derselben, welche während der Elektrolyse an der Kathode abgeschieden wird, die allein in Betracht kommende äusserste Oberfläche der letztern unter Umständen viel stärker verunreinigen kann, als ein selbst mehrere Prozente betragender Gehalt der Kathodenmasse an einer fremden Substanz.

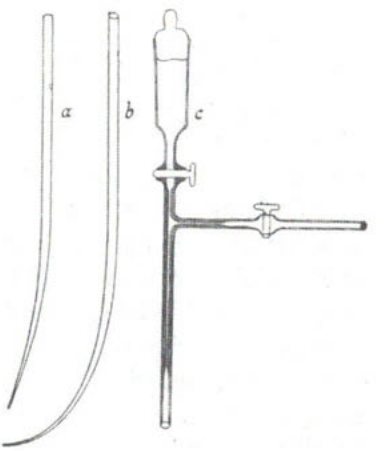


Fig. 3.

Diese Voraussage hat sich durch das Experiment vollauf bestätigt, und so habe ich mich bei den Kathodenmetallen mit den reinsten im Handel erhältlichen Sorten zufrieden gegeben und nur auf die völlige Reinhaltung der Oberfläche für den Moment der Messung Wert gelegt.

Vorbereitung der Elektroden.

Die Reinhaltung der Elektroden geschieht am sichersten durch Freilegen einer neuen Oberfläche für jeden Versuch. Ich habe dies fast stets durch Abreiben mit gereinigtem[1]) Seesand unter Verwendung reiner entfetteter Baumwolle[2]) und gleichzeitiges Abspülen mit reichlichen Mengen Wasser erreicht. Wird dabei eine direkte Berührung der Elektroden mit der Hand vermieden, so wird sie von reinem Wasser

[1]) durch mehrstündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser.

[2]) Chemisch reine Verbandwatte.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

vollkommen benetzt. Die Oberfläche wird bei dieser Behandlung, je nach der Weichheit der Metalle, mehr oder weniger rauh. Schliesslich wurde die Elektrode mit reinem Alkohol und reinem Äther abgespült. Wenn die Elektroden eine hiervon abweichende Behandlung erfahren haben, ist es im folgenden besonders hervorgehoben.

Die Reinigung des Quecksilbers geschah in der üblichen Weise durch Waschen mit 20%iger Salpetersäure und Destillation im Vakuum.

Reinigung der Schwefelsäure.

Sehr geringe metallische Verunreinigungen der Schwefelsäure können die im folgenden dargestellten Resultate vollkommen verschleiern. Ich habe zwar nicht selten konzentrierte Schwefelsäure des Handels untersucht, welche allen Anforderungen bezüglich Reinheit genügt hat, aber meist ist dem nicht so.

In dem folgenden Verfahren habe ich ein Mittel gefunden, mit Sicherheit aus der reinen konzentrierten Schwefelsäure des Handels ein Präparat herzustellen, das für solche Versuche genügend rein ist.

In einem offenen Rundkolben wurde die konzentrierte Schwefelsäure zur Entfernung vorhandener arseniger Säure als Arsentrichlorid, unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff (aus Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt, welche zuvor mehrere Stunden, unter zeitweiligem Einwerfen von gepulvertem Chlornatrium auf 250° erhitzt war), zwei Stunden auf 250° erhitzt. Dann wurde der noch gelöste Chlorwasserstoff durch einen raschen Luftstrom ausgetrieben und die Säure aus einer Glasretorte, welche zur Hälfte mit haselnussgrossen Quarzstücken beschickt war, destilliert. Die Retorte lag in einem sog. Baboblech, und der aus diesem herausragende Teil war vollkommen mit Asbestpapier gedeckt. So geht die Destillation sehr glatt und rasch vor sich. Das erste chlorwasserstoffhaltige Destillat, etwa $^1/_{10}$, wurde verworfen. Der Rest konnte fast vollkommen abdestilliert werden.

Zum Verdünnen der Schwefelsäure wurde zweimal destilliertes Wasser verwendet, wie es im hiesigen Institut zu Leitfähigkeitsmessungen benutzt wird. Seine Reinheit wurde durch die Bestimmung der Leitfähigkeit kontrolliert.

IV. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber.

A. Allgemeines über die Messungen.

Die Versuche wurden in dem früher von Tafel und Schmitz[1]) beschriebenen Apparat angestellt. Nur wurde bei den meisten Ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 282 (1902). Fig. 93.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

suchen der Abstand zwischen Porzellanzelle und Quecksilberoberfläche grösser als früher, nämlich ca. 30 mm genommen, was die Anwendung eines höhern Bechers und einer grössern Flüssigkeitsmenge im Kathodenraum (110 ccm) bedingte.

Die Kapillare wurde in der unten (Abschnitt VI, Fig. 7) näher bezeichneten Weise, mittels einer besondern Bohrung des ringförmigen Stopfens in den Apparat eingeführt und oberhalb des Gummistopfens mit einer Klammer gefasst, so dass sie leicht auf und ab bewegt und gedreht werden konnte.

Die Konstanthaltung der Temperatur geschah durch Umspülen des Elektrolyseurs mit einem kräftigen Wasserstrom, mittels eines mit Überlauf versehenen Glasmantels, in den das Wasser zentral von unten einströmte, und welcher eine bequeme Beobachtung der Vorgänge im Innern des Elektrolyseurs gestattete.

Für die Versuchsreihen bei konstanter Temperatur habe ich als Kühlflüssigkeit das Leitungswasser angewendet, dessen Druck mittels eines mit Überlauf versehenen Reservoirs konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Kühlwassers blieb dann, wenn erst das in den Hausleitungen gestandene Wasser entfernt war, am gleichen Tage lange Zeit sehr konstant. Und auch an verschiedenen Tagen waren die Abweichungen nicht bedeutend. Die Temperatur im Elektrolyseur blieb bei Stromstärken von 0·01—1 A. recht konstant, stieg aber bei höhern Stromstärken nicht unbeträchtlich.

So fand ich bei einem Versuch, während dessen das Kühlwasser mit konstanter Geschwindigkeit zufloss: bei 0·01 A. 12·3°, bei 1 A. 13·0°, bei 2·5 A. (kurze Zeit) 13·8°, bei 5 A. (kurze Zeit) 15·5°.

Der Versuch, die Temperaturänderungen bei verschiedenen Stromstärken durch Variieren des Kühlwasserstroms auszugleichen, hat sich nicht bewährt.

Die kleinern Temperaturabweichungen bei verschiedenen Stromstärken oder an verschiedenen Tagen können übrigens leicht durch Umrechnung unter Verwendung der, wie unten beschrieben, bestimmten Temperaturkoeffizienten der Kathodenpotentiale eliminiert werden. Die Zahlen der nachfolgenden Tabellen für konstante Temperatur sind sämtliche auf 12° umgerechnet (vgl. Kapitel IV. C.). Es ist allerdings anzunehmen, dass bei den 1 Ampère übersteigenden Stromstärken die gemessenen Temperaturen nicht mehr ganz den wesentlich in Betracht kommenden entsprechen, so dass diese Versuche von vornherein mit einer Unsicherheit behaftet sind.

Bei den Versuchen über den Einfluss der Temperatur wurde eben-

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

falls Leitungswasser in konstantem raschen Strom verwendet, welches vor Eintritt in den Kühlmantel ein 5 m langes Schlangenrohr passierte, das in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen, mit Wasser gefüllten Thermostaten lag.

Bei den Versuchen mit Quecksilber zeigte sich eine grosse Tendenz der Schwefelsäure, zwischen Glas und Quecksilber hineinzukriechen. Man sieht nach längerm Gang der Elektrolyse bei höhern Stromdichten zwischen Quecksilber und Glaswand Gasblasen aufsteigen, und wenn hier und da umgeschüttelt wird, so kann es so weit kommen, dass Gasblasen durch das Quecksilber hindurchtreten, also am Boden des Glasgefässes unter der Quecksilbermasse gebildet werden. Dadurch muss die Stromdichte kleiner ausfallen, als beabsichtigt. Der Fehler hat sich aber selbst im letztgenannten Falle nur geringfügig erwiesen und war, wenn es sich nur um den Rand handelt, überhaupt nicht mehr nachweisbar. Es lässt sich dieses Einkriechen der Schwefelsäure vermeiden, wenn man das Glas innen mit einer dünnen Paraffinschicht überzieht. Die mit einem so vorbereiteten Glase angestellten Resultate ergaben das gleiche Resultat wie die andern.

Es möchte vielleicht von vornherein erscheinen, dass bei den im folgenden beschriebenen Resultaten die Bewegung der Kathodenflüssigkeit eine wesentliche Rolle spielen müsste. Dem ist aber nicht so. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass, wenigstens bei kathodischen Stromdichten über 0·0004 A. qcm, eine künstliche Bewegung der Kathodenflüssigkeit keinen bleibenden Einfluss auf die Höhe des Kathodenpotentials hat. Wurde der ganze Elektrolyseur mit der Hand umgeschwenkt, so dass eine lebhafte Bewegung von Quecksilber und Elektrolyt eintrat, so hatte dies allerdings den Erfolg, dass das Potential vorübergehend sank, es stellte sich aber sehr rasch wieder auf den alten Wert ein. Dieses vorübergehende Sinken der Spannung ist zweifellos der Bewegung (Erneuerung) der Quecksilberoberfläche zuzuschreiben, denn das Einleiten eines kräftigen Stromes Wasserstoff in die Kathodenflüssigkeit, hatte keinen Einfluss auf die Potentialhöhe, solange nicht dadurch die Quecksilberoberfläche in sichtliche Bewegung kam. Wurde eine solche absichtlich hervorgebracht dadurch, dass der Wasserstoff direkt über die Quecksilberoberfläche geleitet wurde, so wurden die Potentialwerte herabgedrückt, und zwar mit zunehmender Stärke des Wasserstoffstromes stärker (bei 0·004 A. qcm im Maximum um 20 Millivolt). Sobald aber der Gasstrom abgestellt wurde, stellte sich der alte Wert wieder her. Ganz den gleichen Effekt hatte das Einleiten eines Sauerstoffstromes, so dass auch eine chemische Wirkung des Wasser-

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

stoffs ausgeschlossen ist, und es sich nur um eine Folge der Bewegung der Elektrodenmasse handeln kann.

Bei festen Kathodenflächen ist die Stellung der Haber-Luggin-schen Kapillare durch die Berührung beider eindeutig festgelegt. Nicht so bei der Quecksilberoberfläche, welcher der Kapillare ziemlich stark ausweichen kann. Ich habe besondere Versuche angestellt über den Einfluss der Art des Anlegens der Kapillare. Sie ergaben, dass dieser Einfluss verschwindend klein ist. Einerlei ob die Kapillare eben an die glatte Oberfläche angelegt wurde, oder ob sie so weit eingetaucht wurde, dass ein geringes weiteres Eintauchen ein Untertauchen zur Folge hatte, wurden unter sonst gleichen Umständen dieselben Kathodenpotentiale beobachtet. Übrigens wurde die Stellung der Kapillare bei den meisten Versuchen so gewählt, dass eben Berührung mit der Quecksilberoberfläche statt hatte, ohne dass dieselbe merklich deformiert wurde.

Weiter ist noch der Einfluss des Anlegens der Kapillare an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche zu besprechen. Die oben beschriebene Art der Einführung der Kapillare gestattete, dieselbe einmal, ungefähr in der Mitte der kreisförmigen Quecksilberfläche anzulegen und von da aus, durch Drehen des Kapillarenstiels, in einem Halbkreis nach beiden Seiten hin Punkte mit beliebigem Abstand von der Glaswand aufzusuchen.

Bei der Stellung von poröser Zelle und Quecksilberoberfläche zueinander, wie sie oben beschrieben wurde (Abstand 30 mm), hat sich ein sicher messbarer Einfluss der Stelle, an welcher die Kapillare angelegt wurde, nicht ergeben, selbst dann nicht, wenn die Kapillare da angelegt wurde, wo die Wölbung des Meniskus beginnt. Wenn aber der Abstand zwischen Quecksilberoberfläche und Zelle wesentlich kleiner als 30 mm war, so ergab die Messung in der Mitte meist ein deutlich, wenn auch nicht beträchtlich höheres Resultat, als gegen den Rand zu. Zum Beispiel betrug bei einem Abstand von von 6 mm für die Stromdichte 0·004 A. qcm, dieser Unterschied 5—10 Millivolt. Solch kleine Abstände wurden daher vermieden.

Endlich war noch zu untersuchen, ob die Menge des als Kathode dienenden Quecksilbers einen Einfluss auf die Höhe des Kathodenpotentials, oder wenigstens auf die Geschwindigkeit ausübe, mit welcher sich nach Schliessen des Stromes der konstante Potentialwert einstellt. Ich habe die Menge des Quecksilbers zwischen 15 ccm und 75 ccm variiert und einen solchen Einfluss nicht erkennen können.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

B. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Stromdichte.

Die Versuche wurden übereinstimmend so ausgeführt, dass zunächst mit einer Stromdichte von 0·004 elektrolysiert wurde, bis das Kathodenpotential etwa 5—10 Minuten konstant geblieben war. Dieser konstante Wert wurde, ausser bei den Versuchen mit 40%iger Schwefelsäure sehr rasch (in 1—2 Minuten) erreicht, so dass meist nur die erste Ablesung einen deutlich geringen Wert (4—10 Millivolt) ergab. Bei einigen Versuchen, insbesondere solchen mit verdünnter Schwefelsäure, fiel es auf, dass sich ein abnorm niederes (um etwa 15 Millivolt niederes) Potential mehrere Minuten lang hielt, welches beim Umschütteln des Apparates sofort in das normale überging.

Hatte sich das Potential eingestellt, so wurden durch möglichst rasches Variieren des Widerstandes nacheinander die Stromdichten 0·003, 0·002, 0·001 und 0·0004 A. qcm eingestellt und jedesmal der zugehörige Potentialwert beobachtet. Dann wurden dieselben Stromdichten in der Reihenfolge rückwärts wieder eingestellt und die Beobachtungen wiederholt. Sie ergaben meist genau dasselbe Resultat wie vorher. Unter Umständen wurde derselbe Gang nochmals durchgemacht, dann aber wurden, ebenfalls wieder so rasch als möglich, nacheinander die höhern Stromdichten 0·01, 0·02, 0·03 und 0·04 A. qcm eingestellt und die zugehörigen Potentiale gemessen. Auch diese Reihe wurde mindestens noch einmal rückwärts und wieder vorwärts durchgenommen, und schliesslich wurden die Messungen auf die höhern Stromdichten bis zu 0·2 A. qcm ausgedehnt. Zum mindesten immer am Beginn und Schluss einer solchen Reihe wurde Temperatur und Zeit notiert, bei den höhern Stromdichten meist bei jeder Potentialablesung die Temperatur. Zur Verdeutlichung dieses Verfahrens sei eines der Versuchsprotokolle ausführlicher mitgeteilt.

Um die Stromdichte rasch in den weiten, eben bezeichneten Grenzen variieren und messen zu können, war eine besondere Apparatur notwendig. Ich benutzte zur Messung ein Präzisionsampèremeter von Siemens u. Halske mit drei Messbereichen, welches vor jeder neuen Stromdichtenreihe umgestöpselt wurde. Es wurde mit zwei verschiedenen Schaltungen der stromliefernden Akkumulatorenbatterie (meist zu 4 und 6 Volt) gearbeitet; die weitere Regulierung der Stromstärke geschah im groben mittels eines Widerstandes von im ganzen 168 Ohm aus 1 mm starkem [1]) Nickelindraht, welcher in acht Abteilungen von 2×50,

[1]) Die Widerstände wurden so dick im Draht gewählt, damit auch bei den höhern Stromstärken der Einfluss der allmählichen Erwärmung des Widerstandes

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Tabelle 1. (Versuchsprotokoll.)

Kathodenfläche 25 qcm. Kathodenflüssigkeit 110 ccm. 2-norm. Schwefelsäure. Zellenkuppe 29 mm über dem Quecksilberspiegel.

Zeit	Ampère					Temp.
	0·1	0·075	0·05	0·025	0·01	
2	1·803	—	—	—	—	12·1°
4	1·805	—	—	—	—	12·3
			Quecksilber umgeschüttelt.			
12	1·822	—	—	—	—	12·3
19	1·823	—	—	—	—	—
	—	1·811	—	—	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	—	—	1·720	12·3
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	1·811	—	—	—	—
27	1·824	—	—	—	—	12·3
29	1·824	—	—	—	—	—
	—	1·810	—	—	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	—	—	1·762	—	—
	—	—	—	—	1·720	12·2
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	1·810	—	—	—	—
41	1·825	—	—	—	—	12·4
	0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	
42	1·825	—	—	—	—	—
	—	1·865	—	—	—	12·5°
	—	—	1·897	1·917	—	—
51	—	—	—	—	1·930	12·9
53	—	—	—	—	1·930	13·0
	—	—	—	1·916	—	—
	—	—	1·897	—	—	12·9
	—	1·866	—	—	—	12·8
59	1·824	—	—	—	—	12·8
	—	1·864	—	—	—	—
	—	—	1·897	—	—	12·7
	—	—	—	1·917	—	—
	—	—	—	—	1·931	13·0
	1·0	1·5	2·5	5·0		
	—	1·953	—	—	—	13·1°
	—	—	1·977	—	—	13·7
	—	—	—	2·022	—	15·5
			Zur Abkühlung 20′ auf 1 Ampère gehalten.			
90	—	—	1·977	—	—	13·8°
	—	—		2·023	—	15·5

vermieden blieb, was die rasche Einstellung der konstanten Stromstärken sehr erleichterte.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

2×20, 2×10, 5 und 2 Ohm durch kräftige Hebelschalter geschaltet werden konnte. Die noch fehlende Abteilung von 3 Ohm bestand aus einem Kurbelwiderstand aus demselben Draht in zehn Abteilungen. Die genaue Einstellung der Stromstärke endlich geschah durch einen Gleitkontakt zwischen starken Platiniridiumdrähten.

All dies war so montiert, dass der Beobachter des Ampèremeters bequem und rasch die verschiedenen Widerstände variieren konnte. Selbstverständlich war zur Beherrschung dieser Apparatur eine gewisse Übung notwendig.

Da die meisten Versuche dieser Art mit doppeltnormaler Schwefelsäure ausgeführt sind, so sollen sie allein hier Berücksichtigung finden. Sie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, und zwar sind die Versuche 5., 6., 7., 8. die massgebenden, weil bei den andern der Abstand der Zelle von der Quecksilberoberfläche (siehe oben) zu klein genommen worden war, nämlich für 1. und 2. zwischen 5 und 10 mm, für 3·5 mm für 4. 9 mm.

In diesen letztern Versuchen weichen insbesondere die Potentialwerte bei niedern Stromdichten untereinander und von denen der übrigen Versuche ziemlich stark ab.

Tabelle 2.

Kathodenpotentiale an Quecksilber in 2-norm. H_2SO_4 bei 12°.

Stromdichte A. qcm	Versuchsnummer 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
0·0004	—	—	1·688	1·691	1·707	1·710	1·707	1·719
0·001	—	1·734	1·743	1·739	1·752	1·754	1·751	1·760
0·002	—	1·763	1·778	1·775	1·784	1·786	1·785	1·792
0·003	—	—	—	1·800	—	1·8055	1·804	1·810
0·004	1·780	1·805	1·813	1·816	1·818	1·820	1·818	1·825
0·01	1·837	1·856	1·852	1·861	1·857	1·8585	1·860	1·865
0·02	1·884	1·895	1·887	1·900	1·888	1·890	1·891	1·898
0·03	1·912	1·914	1·902	1·922	1·906	1·9065	1·909	1·918
0·04	1·928	1·930	1·919	1·935	1·922	1·923	1·922	1·932
0·06	1·951	1·952	1·942	—	1·942	1·942	1·942	1·956
0·08	1·965	1·967	1·961	—	1·958	1·958	1·957	—
0·10	1·975	1·981	1·972	—	1·972	1·970	1·973	1·981
0·12	1·988	1·993	1·980	—	1·983	1·982	1·985	—
0·14	1·999	—	—	—	—	—	—	—
0·16	2·008	2·011	1·996	—	2·002	2·001	2·003	—
0·20	—	—	—	—	—	2·011	2·017	2·031

Die Versuche 5., 6., 7. und 8. ergeben unter sich gut übereinstimmende Werte. Diese Werte für verschiedene Stromdichten schliessen sich sehr nahe einer logarithmischen Kurve an, und zwar gilt dies zwischen $I = 0{\cdot}0004$ und $I = 0\,04$ sehr scharf.

Bei höhern Stromdichten wächst das Potential rascher als der

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Logarithmus der Stromdichte. Diese Verhältnisse erhellen am besten aus der folgenden Zusammenstellung, in welche die in ihren Einzelwerten sehr nahe übereinstimmenden Versuche 5., 6. und 7. in Mittelwerte vereinigt sind.

Die Tabelle 3 enthält in der ersten Kolumne die Stromdichten und daneben unter $\varepsilon_{5,6,7}$ und ε_8 die zugehörigen Potentiale.

Unter $b_{5,6,7}$ und b_8 sind die Unterschiede dieser Potentiale von der bei der zehnfachen Stromdichte beobachteten eingeschrieben, also zum Beispiel bei Stromdichte 0·001 für b_8, 0·105 als die Differenz der bei 0·01 und 0·001 beobachteten Potentiale 1·865 und 1·760. Wenn die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte genau von der Art der Gleichung: $\varepsilon = a + b \log I$
wäre, so müssten jene Differenzen b konstant sein.

Tabelle 3.

A. qcm.	$\varepsilon_{5,6,7}$	$b_{5,6,7}$	ε_8	b_8
0·0004	1·708	0·111	1·719	0·106
0·001	1·752	0·1065	1·760	0·105
0·002	1·785	0·105	1·792	0·106
0·003	1·805	0·102	1·810	0·108
0·004	1·819	0·103	1·825	0·107
0·01	1·8585	0·113	1·865	0·116
0·02	1·890	0·124	1·898	0·133
0·03	1·907	—	1·918	—
0·04	1·922	—	1·932	—
0·06	1·942	—	1·956	—
0·08	1·958	—	—	—
0·10	1·972	—	1·981	—
0·12	1·983	—	—	—
0·14	—	—	—	—
0·16	2·002	—	—	—
0·20	2·014	—	2·031	—

Es lag nahe, diese Versuche auch auf noch tiefere Stromdichten zu verfolgen. Ich habe das unter Ersatz des Ampèremeters durch ein Spiegelgalvanometer getan, aber nur bis etwa 0·00008 A. qcm habe ich brauchbare Einstellungen des Polarisationswertes erhalten, und auch diese wurden bleibend etwas verändert, wenn in die Flüssigkeit ein Gasstrom eingeleitet wurde. Ausserdem waren die Einstellungen verschieden, je nachdem die eingestellte Stromdichte von oben oder von unten her erreicht war. Bei noch tiefern Stromdichten liessen sich (auch wenn der Elektrolyt vorher mit Wasserstoff gesättigt war) irgendwie konstante Werte nicht mehr erzielen. Es walten also dann offenbar wesentlich andere Faktoren im Elektrolyseur vor, als bei den mich speziell interessierenden höhern Stromdichten, und ich habe daher die Versuche nicht weiter verfolgt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

C. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Temperatur.

Die gleichen Versuche mit doppelt normaler Schwefelsäure, wie im vorigen Kapitel beschrieben, wurden bei verschiedenen Temperaturen wiederholt (Versuchsanordnung siehe oben), und zwar bei 26·4°, 38·5° und 39·3°. Auch hier hat sich im allgemeinen die gleiche Abhängigkeit zwischen Stromdichte und Potential gezeigt, und auch hier gilt die logarithmische Beziehung recht scharf zwischen 0·0004 und 0·04 A. qcm. Die in die Tabelle 4 eingesetzten Werte b haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 3.

Tabelle 4.

A. qcm	12·4°		26·4°		38·5°		39·3°		51°	
	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b
0·0004	1·718	0 106	1·665	0·112	1·612	0·119	1·610	0·121	—	—
0·001	1·759	0·105	1·713	0·111	1·661	0·118	1·660	0·118	—	—
0·002	1·791	0·106	1·7465	0·1115	1·697	0·118	1·6955	0·1215	—	—
0·003	1·809	0·108	1·7665	0·1115	1·717	0·119	1·7155	0·1225	—	—
0·004	1·824	0·107	1·777	0·114	1·731	0·119	1·731	0·121	1·699	0·123
0·01	1·864	0·116	1·824	0·116	1·779	0·121	1·778	0·128	1·747	0·131
0·02	1·897	0·133	1·858	0·131	1·815	0·134	1·817	0·141	1·785	0·146
0·03	1·917	—	1·878	—	1·836	—	1·838	—	1·809	—
0·04	1·931	—	1·891	—	1·850	—	1·852	—	1·822	—
0·06	1·955	—	1·912	—	—	—	1·865	—	1·844	—
0·08	—	—	—	—	1·887	—	1·892	—	1·863	—
0·10	1·980	—	1·940	—	1·900	—	1·906	—	1·878	—
0·14	—	—	1·963	—	1·924	—	—	—	—	—
0·20	2·030	—	1·989	—	1·949	—	1·958	—	1·931	—

Es zeigt sich also, dass wohl die Potentialwerte selbst mit der Temperatur fallen[1]), und zwar bei tiefen Stromdichten sehr beträchtlich, z. B. für 0·001 A. qcm und eine Temperaturdifferenz von ca. 25° um 0·1 Volt, dass aber die Werte für b in der Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

mit der Temperatur etwas ansteigen.

Wenn man aus den Werten für b innerhalb der Grenzen, in denen die logarithmische Beziehung genau gilt ($I = 0{\cdot}0004$ bis $0{\cdot}04$) das Mittel nimmt, so erhält man folgende Tabelle

12 °	0·105
12·4°	0·106
26·4°	0·112

[1]) Zu einem scheinbar entgegengesetzten Resultat gelangte früher Roszkowski (Diese Zeitschr. 15, 315. 1899), als er die Polarisation von Quecksilber für gleiche polarisierende Kräfte bei 17—20° und 79—87° verglich. Es rührt dies wohl daher, dass bei höherer Temperatur die Stromstärke wesentlich höher war als bei tiefer.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

38·5°	0·119
39·3°	0·121

aus welcher zu ersehen ist, dass in erster Annäherung die Werte für b der Temperatur proportional wachsen. Für eine schärfere Präzisierung dieser Verhältnisse reicht die Genauigkeit der von mir verwendeten Versuchsanordnung und Messmethode nicht aus. Immerhin scheint mir auch schon das vorliegende Resultat von einigem Wert zu sein.

Aus diesen Versuchen wurden die Temperaturkoeffizienten berechnet, welche, wie oben hervorgehoben, benutzt worden sind, um die bei wenig von 12° abweichenden Temperaturen gemessenen Werte für genau 12° umzurechnen. Es errechnete sich pro Celsiusgrad für die übergedruckten Stromdichten die untergedruckten Korrekturen in Millivolt.

0·0004	0·001	0·002	0·003	0·004	0·01	0·02	0·03	0·04	0·06	0·1	0·2
3·8	3·3	3·3	3·0	3·3	2·9	2·8	2·8	2·9	3·0	2·9	2·9

Die sich aus den Temperaturabweichungen bei den einzelnen Versuchen ergebenden Korrekturen waren also in allen Fällen nur geringfügig.

D. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Säurekonzentration.

In ganz ähnlicher Weise wie die Versuche mit doppeltnormaler Schwefelsäure habe ich solche mit $^1/_{10}$-, $^1/_5$-, $^1/_1$-normaler und endlich mit 40, 25 %iger Säure angestellt. Dabei wurde als Hilfselektrode für die normale Säure die Merkurosulfatelektrode in normaler Schwefelsäure verwendet, während bei allen übrigen Konzentrationen die Merkurosulfatelektrode in doppeltnormaler Säure Anwendung fand. In den Fällen, in welchen die Konzentrationen im Elektrolyseur und in der Normalelektrode nicht übereinstimmten, wurde der oben gezeichnete, mit der Kapillare direkt verbundene Glasapparat mit derselben Säure beschickt, wie der Elektrolyseur und zwischen diesen Glasapparat und die Hilfselektrode noch ein kleines Erlenmeyerkölbchen mit der gleichen Säure geschaltet. In der Tabelle 5 sind die so direkt beobachteten Werte zusammengestellt, nur bei $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ist die Differenz zwischen der Merkurosulfatelektrode in $^1/_1$- und $^2/_1$-norm. Schwefelsäure (nach Wilsmore 0·005 Volt) von den beobachteten Werten subtrahiert.

Bei diesen Versuchen liefert die direkte Messung die Summe der Potentialsprünge an der Kathode des Elektrolyseurs und an der Hilfselektrode vermehrt beziehungsweise vermindert um die elektromotorische Kraft, welche an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Schwefelsäuren auftritt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Tabelle 5.

A. qcm	$^1/_{10}$-n. H_2SO_4		$^1/_5$-n. H_2SO_4		1-n. H_2SO_4		2-n. H_2SO_4		2-n. H_2SO_4		40·25% H_2SO_4	
	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b
0·00004	1·621	0·106	1·575	0·147	—	—	—	—	—	—	—	—
0·0002	1·695	0·107	1·677	0·124	—	—	—	—	—	—	—	—
0·0004	1·727	0·107	1·722	0·105	1·718	0·113	1·708	0·111	1·719	0·106	—	—
0·001	1·762	0·119	1·764	0·107	1·769	0·106	1·752	0·106	1·760	0·105	1·563	0·234
0·002	1·802	0·133	1·798	0·109	1·797	0·105	1·785	0·105	1·792	0·106	1·615	0·231
0·003	1·818	0·156	1·817	0·126	1·815	0·109	1·805	0·102	1·810	0·108	1·654	0·206
0·004	1·834	0·172	1·827	0·145	1·831	0·108	1·819	0·103	1·825	0·107	1·713	0·159
0·01	1·886	—	1·871	0·191	1·875	—	1·858	0·113	1·865	0·116	1·797	0·117
0·02	1·935	—	1·909	—	1·902	—	1·890	0·124	1·898	0·133	1·836	0·117
0·03	1·974	—	1·943	—	1·924	—	1·907	—	1·918	—	1·860	—
0·04	2·006	—	1·972	—	1·939	—	1·922	—	1·932	—	1·872	—
0·06	—	—	—	—	—	—	1·942	—	1·956	—	1·889	—
0·08	—	—	2·062	—	—	—	1·958	—	—	—	—	—
0·10	—	—	—	—	—	—	1·972	—	1·981	—	1·914	—
0·12	—	—	—	—	—	—	1·983	—	—	—	—	—
0·16	—	—	—	—	—	—	2·002	—	—	—	—	—
0·20	—	—	—	—	—	—	2·014	—	2·031	—	1·953	—

Diese elektromotorische Kraft lässt sich leider nicht mit Sicherheit genau berechnen, aber sicher sind sie für grosse Konzentrationsverschiedenheiten recht beträchtlich. So berechnet sie sich für $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure gegen doppeltnormale Säure nach der Formel[1]):

$$\pi = \frac{\frac{l_K}{n_e} - \frac{l_A}{n_e'}}{l_K + l_A} R \cdot T \ln \frac{p}{p_1},$$

wenn man (ziemlich willkürlich) für l_K 296, für l_A 41·9, für $\frac{p}{p_1}$ 16·4 (aus dem Äquivalentleitvermögen berechnet) einsetzt zu 0·057 Volt.

Desto auffallender ist es, dass die bei den obengenannten Versuchen direkt beobachteten auf gleiche Temperatur reduzierten Werte für die Konzentration $^1/_{10}$- bis $^2/_1$-norm. innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichten nur sehr wenig voneinander abweichen. Die Unsicherheit über die Grösse der Korrektur hält mich davon ab, die sämtlichen korrigierten Werte aufzuführen. Es genügt wohl zum Vergleich, sie für eine Stromdichte anzugeben. Die durch die Konzentrationsverschiedenheit bedingte elektromotorische Kraft wirkt (bei verdünntem Elektrolyten) derjenigen des Systems Kathode-Hilfselektrode entgegen. Sie wäre also den beobachteten Werten hinzuzuaddieren. Es berechnen sich dann für die Stromdichte 0·001 die folgenden Potentiale für die übergedruckten Konzentrationen.

[1]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) S. 171.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

$^1/_{10}$-norm.	$^1/_5$-norm.	$^1/_1$-norm.	$^2/_1$-norm.
1·824	1·809	1·769	1·752
			1·760

Bei der 40 %igen Säure müsste die Korrektur in umgekehrtem Sinne angebracht werden. Sie betrüge unter analogen Annahmen, wie oben berechnet — 0·008, der korrigierte Potentialwert für die Stromdichte 0·001 A. qcm, also 1·555.

Jedenfalls also ergibt sich aus diesen Versuchen, dass der Einfluss der Konzentration des Elektrolyten zwischen $^1/_{10}$- und 2-norm. ein verhältnismässig geringer ist, beim Übergang zu höhern Konzentrationen aber beträchtlicher wird. Ferner ist hervorzuheben, dass auch bei den verdünnten Säuren die logarithmische Beziehung zwischen Potential und Stromdichte in weiten Grenzen bestehen bleibt, diese Grenzen aber bei verdünnter Säure etwas gegen die kleinen Stromdichten hingerückt erscheinen. In der Tabelle sind diese Grenzen durch Umrahmung angegeben.

Die gleichen Grenzen gelten für die oben hervorgehobene nahe Übereinstimmung der Potentialwerte bei gleicher Stromdichte und wechselnder Konzentration. Diese Übereinstimmung macht die Gleichheit der Werte b in der Tabelle für jenes Gebiet selbstverständlich. Es ist aber hervorzuheben, dass diese Gleichheit der b-Werte auch für die wie oben angegebenen korrigierten Potentialwerte bestehen bleibt.

E. Depression an Quecksilber.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, tritt am Quecksilber die Depressionserscheinung sehr stark zurück. In 2-norm. Schwefelsäure habe ich sie überhaupt nicht beobachtet, selbst nicht bei sehr tiefen Stromdichten und auch nicht bei einem Versuche, bei welchem mit 0·04 A. qcm ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum 6 Stunden lang polarisiert wurde. Das Potential blieb während dieser ganzen Zeit konstant, und als der Apparat über Nacht stromlos gestanden hatte, stellte sich bei Fortsetzung der Polarisation das frühere Potential sofort wieder ein.

Dagegen trat eine Art Depression ein, wenn mit sehr kleinen Stromdichten in 40 %iger Schwefelsäure gearbeitet wurde.

Bei einem bei 12° ohne poröse Zelle unter häufigem Wechsel der Stromdichte ausgeführten Versuch wurde bei 0·004 A. qcm, welche von oben her erreicht waren, das Potential 1·72 beobachtet, woran halbminutenlanges Unterbrechen des Stroms nichts änderte. Als aber der Strom 2 Minuten unterbrochen blieb, zeigte sich ein Potential von

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

etwa 1·39, welches bei gleichbleibender Stromstärke sich eine halbe Stunde erhielt, trotzdem der Apparat kräftig bewegt wurde. Als aber zeitweise die Stromdichte auf 0·04 A. qcm erhöht worden war, ergab sich für 0·004 wieder der Wert 1·7. Es wird also das Quecksilber von hochprozentiger Säure ohne Strom in einen Depressionszustand übergeführt, aus dem es wohl mit 0·04, nicht mehr aber mit 0·004 A. qcm herausgerissen wird. Bei 0·0008 A. qcm habe ich das Eintreten einer plötzlichen Depression (um etwa 0·2 Volt) auch während der Polarisation beobachtet.

V. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Kadmium.

A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.

Die Verfolgung der Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte ist für das Kadmium nicht in der gleichen, einfachen Weise möglich, wie für das Quecksilber, weil die Potentialwerte für eine bestimmte Stromstärke sich viel langsamer als beim Quecksilber konstant einstellen (5—25 Minuten) und sich verschieden einstellen, je nach der Strombeanspruchung, welche die Kathode vorher erfahren hat. Solche Versuche wurden bei 10—11° mit doppeltnormaler Schwefelsäure in dem oben (II. B.) beschriebenen Apparat ausgeführt, wobei aber zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine Tonzelle mit halbkugeligem Boden in den Platintiegel (mittels eines Glasdreiecks) eingestellt wurde. Die Kadmiumelektrode (Form vgl. oben) wurde vor jedem Versuch mit Sand und Wasser abgerieben. Die eintauchende Fläche war 10 qcm. Der Apparat wurde so vorbereitet, dass mit dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten Stromschluss in ungefähr der gewünschten Stärke stattfand, und ebenso erst durch das Herausnehmen der Strom unterbrochen wurde.

Je nachdem nun die abgeriebene Elektrode jedesmal nur bei einer Stromdichte untersucht wurde (I), oder aber die ursprüngliche Einstellung für 0·01 (II) oder 0·025 (III) geschah und von da aus die höhern Stromdichten so rasch als möglich (vgl. Abschnitt IV B.) durch Herausnehmen von Widerstand erreicht wurden, ergaben sich folgende Potentialwerte für die übergedruckten Stromdichten.

Tabelle 6.

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
I.	1·782	1·838	1·875	1·886	1·891	1·904	1·910
	—	1·837	1·865	1·879	1·893	1·908	1·898
II.	1·782	1·858	1·900	1·935	1·952	1·962	1·972

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
III.	—	1·838	1·888	1·915	1·938	1·940	1·950
IIIa.	—	1·800	1·857	1·890	1·915	1·930	—
Hg	1·858	—	1·932	—	1·972	1·986	1·997

Einen massgebenden Wert können nur die Zahlen der Reihen I. beanspruchen, weil jene der übrigen Reihen von der Raschheit des Aufeinanderfolgens der einzelnen Ablesungen abhängig sind. So sank z. B. das Potential nach Beobachtung des Wertes II 0·15 A. von 1·898, als die 0·15 A. zwei Minuten konstant erhalten wurden, um 0·014, und wenn man, wie beim Quecksilber beschrieben, die Reihe rasch wieder zurückgeht, so findet man viel tiefere Werte als beim Aufwärtsgehen, so z. B. für die Reihe III, die unter IIIa der Tabelle beigefügten Werte.

Die eben geschilderten Befunde lassen sich, im Zusammenhalt mit den am Quecksilber beobachteten, kaum anders deuten, als dass mit der Strombeanspruchung der Kadmiumelektrode eine Veränderung ihrer Oberfläche verbunden sei, welche auf die Höhe des Potentials einen nicht sehr grossen, aber doch deutlich hervortretenden Einfluss habe. Die Veränderung der Oberfläche scheint mit wachsender Stromdichte stärker zu werden. So sind auch die Zahlen der Reihe I nicht im selben Masse miteinander vergleichbar, wie die an Quecksilber für verschiedene Stromdichten bestimmten Potentialwerte, weil eigentlich bei jeder Stromdichte die Kadmiumelektrode in einem durch eben diese Stromdichte hervorgerufenen besondern Zustand untersucht wird.

Ich habe es aus diesen Gründen unterlassen, am Kadmium dem gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenpotential näher nachzugehen. Immerhin ist schon aus den oben gegebenen Zahlen zu ersehen, dass die Potentialwerte und damit also auch die Überspannungswerte an Kadmium in doppeltnormaler Schwefelsäure nur weniger als 0·1 Volt kleiner sind als die des Quecksilbers (*Hg*), und dass die Kurve der Abhängigkeit von Stromdichte und Potential ungefähr der beim Quecksilber parallel geht, also in erster Annäherung ebenfalls eine logarithmische ist.

Auch in 50 %iger Schwefelsäure fand ich das Potential an der Kadmiumkathode bei einer Stromdichte von 0·125 nur um rund 0·1 Volt niederer als an Quecksilber (1·810 gegen 1·914).

Bei niedern Stromdichten aber macht sich in so konzentrierter Säure eine Depressionserscheinung bemerkbar.

B. Depressionserscheinung an Kadmiumelektroden.

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Beziehungen behalten beim Kadmium ihre Gültigkeit nur so lange, als Kathoden- und Anodenraum

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

bei der Elektrolyse getrennt sind. Ist dies, wie bei dem unter II. B. beschriebenen Substitutionsverfahren zur Bestimmung der Überspannung nicht der Fall, so werden diese Beziehungen durch die Erscheinung der Depression des Kathodenpotentials vollkommen verwischt.

Die Fig. 4 gibt den zeitlichen Verlauf der Potentialänderung[1]) an einer Kadmiumelektrode in doppeltnormaler Schwefelsäure bei 16·5° für die gleichbleibende Stromdichte von 0·125 A./qcm.

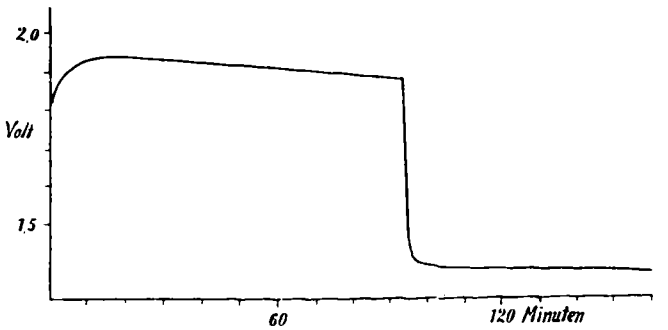


Fig. 4.

Die Kathode war direkt vor dem Versuch mit feuchtem Sand und Watte abgerieben, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült, der Elektrolyt war aus in der früher beschriebenen Weise gereinigter Schwefelsäure hergestellt.

Man sieht, dass nach kurzem Anstieg das Kathodenpotential wieder langsam etwas fällt. Nach 80 Minuten machte sich bei dem Versuch eine eigentümliche Unruhe des Voltmeterzeigers (mit nur geringen Abweichungen von der Mittellage) bemerkbar, welche andauerte, bis gelegentlich einer Erschütterung des Apparats plötzlich (nach 93 Minuten) ein rapider Abfall der Überspannung um fast 0·5 Volt statt hatte. Nach demselben blieb der Voltmeterzeiger wieder vollkommen ruhig, und die Überspannung sank noch kurze Zeit langsam, blieb aber dann vollkommen konstant.

Der Unterschied zwischen diesem Depressionswerte und dem höchsten Elevationswerte der Überspannung betrug 0·555 Volt.

Solche Versuche habe ich mit frisch abgeriebenen Kadmiumelektroden unter jedesmaliger Erneuerung des Elektrolyten häufig wiederholt und dabei auch mehrfach das Kathodenpotential, nach der oben beschriebenen Methode, unter Zuhilfenahme einer Merkurosulfatelektrode

[1]) Die Potentiale bezogen auf die Merkurosulfatelektrode vgl. I. und II B. (Schluss).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

direkt bestimmt. Die Resultate dieser direkten Methode stimmten mit denen der gleichzeitig angewandten Substitutionsmethode vollkommen überein, so dass kein Zweifel darüber sein kann, dass es sich um eine Änderung des Kathodenpotentials handelt.

Im grossen und ganzen ergaben die sämtlichen Versuche dasselbe Bild. Eine Erschütterung des Apparats im kritischen Zeitpunkte ist nicht wesentlich. Stets findet man nahe die gleichen Zahlen für Elevations- und Depressionswert. Die Tabelle 7 enthält eine solche Zusammenstellung, wobei als Elevationswert (ε_1) der maximale Wert des Kathodenpotentials, als Depressionswert (ε_2) derjenige angegeben ist, welcher nach eingetretener Depression mindestens zehn Minuten als konstant beobachtet wurde. Ausserdem enthält die Tabelle unter t_1 und t_2 die Zeiten in Minuten von Stromschluss ab gerechnet, nach welchen der Maximalwert sich einstellte, beziehungsweise die rapide Depressionserscheinung eintrat.

Tabelle 7.

	ε_1	t_1	ε_2	t_2
1.	1·843	15	1·393	128
2.	1·918	17	1·368	93
3.	1·903	25	1·373	115
4.	1·876	19	1·390	120

In diesen kurz nacheinander mit der gleichen Kadmiumkathode angestellten Versuchen sind auch die Zeiten, nach welchen die Depression eintrat, annähernd gleich, bis auf den Versuch 2, bei welchem die Depression gelegentlich einer zufälligen Erschütterung des Apparates eintrat. Aber bei spätern Versuchsreihen habe ich zum Teil ohne bewusste Abänderung der Versuchsbedingungen starke Abweichungen von diesen Zeiten beobachtet.

So zeigte dieselbe Kathode, welche zu den Versuchen der Tabelle benutzt worden war, bei der Wiederholung der Versuche nach fast Jahresfrist die Depressionserscheinung so rasch, dass die Elevationswerte sich nur wenige Minuten erhielten. Eine frisch gegossene Kadmiumelektrode ergab dann damals jene Zeit in drei Versuchen zu 40, 50 und 54 Minuten.

Im übrigen aber blieb bei diesen sämtlichen Versuchen die Erscheinung ungefähr dieselbe.

Es ist ferner zu bemerken, dass Abweichungen von dem durch Fig. 4 gegebenen Verlauf der Potentialänderung auch dahin beobachtet wurden, dass der allmähliche Abfall des Potentials nach Erreichung des Maximums etwas rascher statt hatte, als dort, und allmählicher in den rapiden Abfall überging. Einen solchen Verlauf zeigt Fig. 5, Kurve I.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Anderseits zeigt die Kurve II der gleichen Figur einen Fall, in welchem der rapide Abfall nicht auf einmal zum Depressionswert führte, sondern unterwegs eine Unterbrechung erfuhr. Auch derartiges konnte ich mehrfach beobachten.

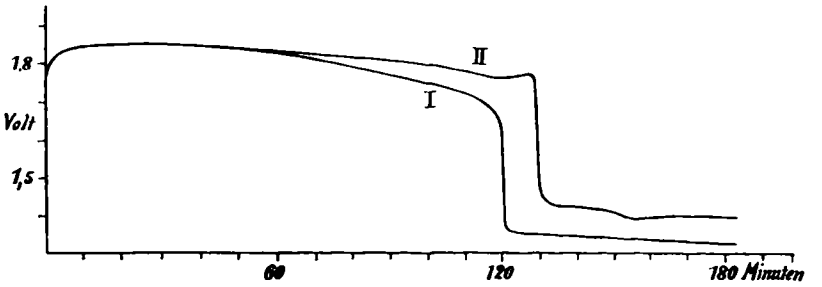


Fig. 5.

Das Übereinstimmende der sämtlichen einschlägigen Versuche ist, dass eine Kadmiumkathode mit frisch blossgelegter Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure, unter den oben genannten Stromverhältnissen stets nach längerer oder kürzerer Zeit die rapide Depressionserscheinung zeigt, wenn sie **nicht** von der Anode (Platin) durch ein Diaphragma getrennt ist.

Im Gegensatz hierzu trat die rapide Depressionserscheinung nicht[1]) ein, wenn eine solche Trennung von Kathoden- und Anodenflüssigkeit durchgeführt wurde, wie dies bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen geschehen ist.

Ich habe ad hoc unternommene Versuche, unter Verwendung einer sehr dichten porösen Zelle und den vorhin genannten Strombedingungen sechs Stunden fortgesetzt, ohne dass die Erscheinung eintrat. Vielmehr wurde dabei nur ein ganz allmähliches Sinken des Potentialwertes beobachtet, welches vom Ende der ersten Stunde ab, bis zum Abbrechen des Versuchs nur 0,06 Volt ausmachte.

Ein solches Beispiel zeigt Fig. 6, Kurve I.

Die Depressionserscheinung beruht auf einer Veränderung der Kathodenoberfläche, denn die Depression wurde niemals aufgehoben, wenn eine in den Depressionszustand gebrachte Kadmiumelektrode aus dem Elektrolyseur genommen, der Elektrolyt erneuert und die Kathode wieder eingesetzt wird.

Sie wurde auch nicht aufgehoben, wenn die Kathode in der Zwischen-

[1]) Ausgenommen in einem Fall, bei welchem in 50%iger Schwefelsäure nach zweistündiger Versuchsdauer bei sehr geringer Stromdichte (0·025 A. qcm) die Depressionserscheinung auch bei Anwendung einer grossen Zelle eintrat.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

zeit nur mit Wasser abgespült oder auch mit Alkohol und Äther getrocknet wurde, selbst dann nicht, wenn sie zwischen Herausnehmen und Wiedereinsetzen mehrere Tage liegen blieb. Endlich zeigte eine im Depressionszustand befindliche Elektrode auch dann noch den Depressionswert, wenn sie nach dem Trocknen bis zum beginnenden Schmelzen des Kadmiums erhitzt worden war.

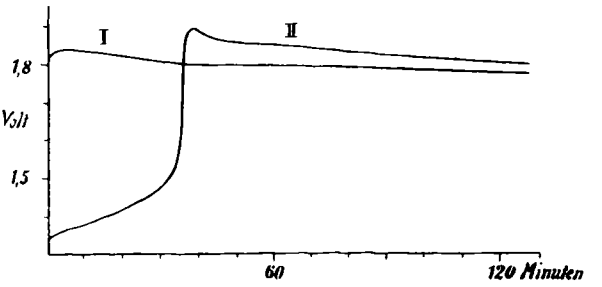


Fig. 6.

Dagegen zeigte sich die Depression jedesmal aufgehoben, wenn die Oberfläche der Kadmiumkathode durch sorgfältiges Abreiben oder Abfeilen mit Sicherheit erneuert worden war. Auf näheres hierüber soll erst weiter unten eingegangen werden.

Ein weiteres Mittel, den Depressionszustand einer Kadmiumkathode aufzuheben, besteht darin, dass man sie unter Trennung des Kathoden- und Anodenraumes durch eine poröse Zelle weiter kathodisch polarisiert, dann steigt das Kathodenpotential zuerst langsam, dann immer rascher und erreicht zuletzt sprunghaft den Elevationswert. Drei solcher Versuche ergeben sehr nahe übereinstimmende Bilder. Eines davon zeigt Fig. 6, Kurve II.

C. Ursachen der Depressionserscheinung.

Die eben beschriebene Erscheinung der Elevation lässt keine andere Deutung zu, als dass der Kathodenvorgang bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dem Zustandekommen der Depressionserscheinung entgegen arbeite, dass also für den Eintritt der Depression andere Faktoren massgebend seien.

Was oben über diesen Eintritt gesagt ist, macht sehr wahrscheinlich, dass es bei den bisher beschriebenen Versuchen der Anodenvorgang ist, welcher die Depression der Kathodenpotentialwerte hervorruft und von Beginn der Elektrolyse ab hervorzurufen strebt, und zwar ist von vornherein kaum eine andere Deutung möglich, als dass durch den Anodenvorgang irgend ein Stoff in den Elektrolyten hinein-

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

gebracht werde, welcher, an die Kathode hinübergeführt, deren Polarisationszustand in der geschilderten Weise beeinflusse. Dass dem wirklich so ist, hat mir eine Reihe von ad hoc ausgeführten Versuchen bewiesen, von denen der folgende die grösste Beweiskraft hat.

Eine Kadmiumkathode wurde in der am Eingang dieses Abschnitts beschriebenen Weise, aber unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine dichte Porzellanzelle polarisiert. Siebenmal hintereinander wurde die Kathode aus dem Elektrolyten herausgenommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und wieder eingesetzt. Zum siebenten Male wurde gleichzeitig der Elektrolyt im Kathodenraum erneuert, und trotzdem hatte sich der Elevationswert erhalten.

Inzwischen war in einem zweiten Elektrolyseur, welcher aus einer grossen Platinschale als Anode und einem von einer Porzellanzelle umgebenen Platinzylinder als Kathode bestand, doppeltnormale Schwefelsäure acht Stunden lang mit der gleichen anodischen Stromdichte, wie im ersten Elektrolyseur elektrolysiert worden. Jetzt wurde die Anodensäure dieses Apparats in einer Probe titriert und durch Verdünnen mit Wasser wieder auf die ursprüngliche Konzentration gebracht. Dann wurde die Kathode des ersten Apparats zum achten Male herausgenommen, abgespült, mit Alkohol und Äther getrocknet und gleichzeitig die Kathodensäure durch die eben genannte Anodensäure des zweiten Apparats ersetzt. Als nun die Kathode wieder eingeführt und nach $1^1/_2$ Minuten die erste Potentialbestimmung gemacht wurde, ergab sich das Potential zu 1·785 statt 1·880. Aber dieses Potential sank dann rapide innerhalb einer weitern Minute auf 1·425 und erreichte 5 Minuten nach Beginn den niedrigsten Wert mit 1·380. Das ist der gleiche Wert, welcher oben als Depressionswert bezeichnet wurde. Während aber beim Polarisieren ohne Scheidewand das Potential nach Eintritt der Depressionserscheinung ganz langsam weitersinkt, begann dasselbe hier alsbald wieder langsam zu steigen. Zwei ganz analog ausgeführte Versuche, bei denen nur die anfängliche Stabilität der Elevationswerte nicht so sorgfältig geprüft wurde, und der Ersatz der Kathodenflüssigkeit 40 Minuten nach Beginn geschah, ergaben ein ganz gleiches Bild. Bei einem dieser Versuche wurde die Elektrolyse nach Eintritt der Depression längere Zeit fortgesetzt. Das Ansteigen des Potentials wurde dann immer rascher, ohne gerade rapid zu werden, und nach etwa $1^1/_2$ Stunden war wieder der Elevationswert in der frühern Höhe erreicht.

Wenn der Ersatz der Kathodenflüssigkeit durch eine Anodensäure geschah, welche nur kurze Zeit ($^1/_4$ Stunde) anodisch behandelt war, so traten die eben beschriebenen Erscheinungen nicht ein. Bei etwas

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

längerer Vorbehandlung traten sie wenigstens nicht sicher ein. Ebenso wird das Resultat unsicher, wenn man nur einen Teil der Kathodensäure durch anodisch behandelte Säure ersetzt. Dadurch werden auch die naheliegenden Versuche, den Austausch zwischen Kathodensäure und Anodensäure des gleichen Elektrolyseurs vorzunehmen, unsicher, weil für diesen Fall ein vollkommener und rascher Austausch in meinem Apparat nicht wohl durchführbar war.

Die bisher beschriebenen Tatsachen bestätigen die oben gemachte Annahme, dass sich bei der Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure an der Anode ein Stoff bildet, welcher die Depressionserscheinung an der Kathode hervorzurufen strebt, und dessen Konzentration mit der Zeit zunimmt. Diese Konzentrationszunahme geht offenbar besonders weit, wenn die Anodenflüssigkeit nicht zur Kathode gelangt, aber sie hat auch im umgekehrten Fall bis zu einem gewissen Masse statt, welches dadurch begrenzt ist, dass jener Stoff durch den Kathodenvorgang selbst unschädlich gemacht wird, ebenso wie auch seine Wirkung (der Depressionszustand der Kathode) durch den Kathodenvorgang wieder aufgehoben werden kann.

Es sind also, wenn eine Kadmiumkathode in verdünnter Schwefelsäure einer Platinanode gegenüber steht, an der erstern ständig zwei Faktoren im Widerstreit: der Kathodenvorgang selbst und die Wirkung eines an der Anode gebildeten Stoffs. Bezüglich der Natur dieses Stoffs drängt sich zunächst die Annahme auf, dass es sich um ein oxydierendes Agens handle. Da ist nun zu konstatieren, dass die Depressionserscheinung an einer unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum in der für Fig. 6, I geschilderten Weise polarisierten Kathode nicht eintrat, wenn von Anfang an anodisch entwickelter, also ozonhaltiger Sauerstoff an der Kathode vorbeigeleitet wurde. Vielmehr war der Verlauf der Potentialänderung während fünf Stunden fast genau derselbe, wie in dem Versuch der Fig. 6, I.

Ebensowenig trat die Depressionserscheinung ein, als bei derselben Versuchsanordnung (ohne Sauerstoffeinleiten) nach dreistündiger Polarisation (siehe unten) in den Kathodenraum fünf Tropfen einer 30%igen Wasserstoffsuperoxydlösung eingetragen wurden, trotzdem zehn Minuten nach dem Eintragen noch reichliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd vorhanden waren. Unter normalen Verhältnissen haben sich übrigens unter den hier eingehaltenen Bedingungen, auch nach längerer Elektrolyse ohne Diaphragma, höchstens Spuren von Wasserstoffsuperoxyd im Elektrolyten nachweisen lassen.

Denselben negativen Erfolg hatte mehrmals wiederholtes Eintragen

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

von 1 ccm einer 10%igen Lösung von Ammoniumpersulfat in die Kathodenschwefelsäure.

Hiernach ist also jener dem Elektrolyten an der Anode zugeführte, die Depressionserscheinung an der Kathode während der Elektrolyse hervorrufende Stoff weder Sauerstoff, noch Ozon, noch Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure.

Bemerkenswert ist, dass der oben geschilderte Versuch, bei welchem die Depression einer Kadmiumkathode nach zweistündiger Polarisation im abgetrennten Kathodenraum nach Austausch der Kathodenflüssigkeit durch eine achtstundenlang anodisch behandelte Schwefelsäure eintrat, in genau gleicher Weise gelang, als diese Anodensäure vorher 20 Minuten gekocht worden war. Bei einem weitern Versuch habe ich diese Säure mit schwefliger Säure gesättigt, diese wieder weggekocht, durch Verdünnen mit Wasser die alte Konzentration hergestellt und trotzdem mit ihr den gleichen Erfolg wie ohne diese Behandlung erzielt. Der wirksame Stoff muss also sehr beständig sein.

Solche Tatsachen haben mir immer wieder die Vermutung aufgedrängt, dass die spontane Depression während der Elektrolyse durch minimale Mengen an der Anode in Lösung gehenden Platins hervorgerufen werde.

Dass ein Platingehalt des Elektrolyten eine Erniedrigung des Kathodenpotentials an Kadmium, Blei und dergl. hervorrufe, ist ja ohne weiteres anzunehmen. Speziell an Kadmium kann man durch absichtlichen Zusatz von sehr kleinen Platinmengen nicht nur an einer frischabgeriebenen Kathode in frischem Elektrolyten ganz ähnliche Bilder[1]) erhalten, wie sie die spontane Depression bietet, sondern es tritt hier sogar wieder eine Erholung der Potentialwerte ein, wenn man in platinfreiem Elektrolyten weiter polarisiert. Am Blei (siehe unten) dagegen habe ich eine solche Erholung der durch Platin hervorgerufenen Potentialerniedrigung nicht beobachtet, während die spontane Depression ebenso wie am Kadmium aufgehoben wird, sobald man unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit elektrolysiert[2]).

Aber auch eine ganze Reihe der an Kadmium beobachteten, mit der Depression und Elevation zusammenhängenden Tatsachen lassen sich mit der Annahme, dass die spontane Depression auf einer reinen Platinwirkung beruhe, nicht wohl in Einklang bringen, ebensowenig die unten beschriebenen am Silber.

---

[1]) Diese Versuche hat Herr Emmert ausgeführt.

[2]) Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Die endgültige Klärung der Frage erhoffe ich von Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Bruno Emmert unternommen habe.

D. Prädisposition zur Depression.

Zu den bisher genannten Wirkungen, welche auf die Depressionserscheinung Einfluss haben und sich gegenseitig bekämpfen, tritt noch ein dritter Faktor hinzu. Es ist nämlich eine gewisse Prädisposition der Kadmiumkathode notwendig, damit die Anodensäure ihre Wirkung auf sie ausüben kann.

Dies zeigen am prägnantesten zwei Versuche, bei welchen von vornherein der Kathodenraum mit anodisch behandelter Schwefelsäure beschickt war. Trotzdem erhielt sich der Elevationswert eine Stunde lang. Als dann die Kathodenflüssigkeit wiederum durch anodisch behandelte Säure ersetzt wurde, trat sehr rasch die Depressionserscheinung ein.

Es ist dies wohl kaum anders zu verstehen, als dass durch den Kathodenvorgang selbst die Kadmiumelektrode allmählich eine Veränderung erleidet, welche jenem Anodenstoff die Einwirkung erleichtert. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Veränderung in einer Auflockerung der Kathodenoberfläche sucht.

Dafür spricht, ausser einigen Beobachtungen an Bleikathoden, auf welche unten näher eingegangen wird, folgende Tatsache:

In der gleichen Versuchsserie (Tabelle 7), in welcher die Depression an einer glatten Kadmiumelektrode viermal in minimal 90 Minuten eingetreten war, trat sie, als 17 Minuten nach Beginn der Elektrolyse 0·25 ccm einer konzentrierten Kadmiumsulfatlösung zugegeben wurden, so dass sich die Elektrode mit einer dünnen, elektrolytisch abgeschiedenen Kadmiumschicht überzog, schon in der 35. Minuten nach Beginn ein. Auch Eintauchen der blanken Elektrode in konzentrierte Salpetersäure und nachheriges Abspülen mit Wasser, ferner Eintauchen in Kadmiumsulfatlösung scheint die Empfindlichkeit einer Kadmiumkathode zu erhöhen. Auch glaube ich, aus meinem gesamten Versuchsmaterial schliessen zu dürfen, dass eine und dieselbe Elektrode, bei längerer Verwendung zu den verschiedensten Versuchen, allmählich im grossen und ganzen labiler wurde. Doch haftet solchen Schlüssen eine Unsicherheit an, weil ich bis heute noch kein Mittel habe, eine Kathode mit Sicherheit auf einen definierten Stabilitätsgrad zu bringen.

Ganz besonders disponiert für die Depressionserscheinung sind Elektroden, bei welchen nach eingetretener Depression die Oberfläche nur unvollständig erneuert worden ist. Das ist offenbar der Fall, wenn

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

man eine solche Elektrode mit Sand und Wasser abreibt und dabei nicht sehr sorgfältig verfährt.

Solche Elektroden zeigen von Fall zu Fall ein recht verschiedenes Verhalten, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum elektrolysiert.

1. Die Kathode setzt mit dem Depressionswert ein, oder mit einem wenig höhern. Dieser sinkt aber bald, und zwar meist sprungweise. Dies bedeutet ein Misslingen der Oberflächenspannung.

2. Die Kathode setzt mit einem mittlern Wert ein, der anfangs langsam, später sprunghaft ansteigt, aber nicht immer sofort in den normalen Elevationswert übergeht, welcher vielmehr häufig nur langsam vollends erreicht wird.

3. Die Kathode zeigt im Moment des Einsetzens den normalen Elevationswert oder wenigstens einen nur ganz wenig tiefern, der rasch in den normalen übergeht (Gelingen der Oberflächenspannung). Ein sofortiges Einsetzen mit dem normalen Elevationswert kommt nur bei besonderer Behandlung vor, nämlich wenn man die sorgfältigst mit feuchtem Sand abgeriebene Kathode kurze Zeit in frischem Elektrolyten polarisiert, herausnimmt, mit Wasser abspült, dann mit Watte oder einem Leinentuch unter festem Aufdrücken trocken reibt und als bald wieder einsetzt.

Solche Versuche habe ich mit einer besondern Versuchsanordnung ausgeführt, die auch eine bequeme Demonstration der Depressionserscheinung zulässt, und daher hier kurz beschrieben sei.

E. Demonstration der Depressionserscheinung.

Die Kathode[1]) wird in ähnlicher, aber einfacherer Weise, wie dies oben (II B) beschrieben, in einen Platintiegel von ca. 30 ccm Inhalt, der in eine Messingfassung mit Stromzuführungsklemme eingesteckt ist, zentral eingehängt, so dass sie leicht herausgenommen und ungefähr wieder in die gleiche Stellung gebracht werden kann. Kathode und Platintiegel werden unter Zwischenschaltung von (parallel) zwei sechzehnkerzigen Glühlampen mit einer Lichtleitung von 110 Volt verbunden. Wird der Tiegel bis fast zum Rand mit doppeltnormaler Schwefelsäure beschickt, und ist die Kathode bis etwa 1 cm vom Tiegelboden eingetaucht, so geht durch das System eine Strom von ca. 0·9 Amp., welcher

[1]) Zweckmässig ist eine der von E. Merck in den Handel gebrachten Kadmiumstangen, die man an einem Ende halbrund zufeilt und vor dem Einsetzen frisch mit Watte und feuchtem Sand abreibt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

durch eine Änderung im Widerstand des Elektrolyseurs nur wenig beeinflusst wird. Kathode und Tiegel werden ausserdem mit einem Voltmeter verbunden, welches mindestens Zehntelvolt anzeigt.

Die Verbindung des Voltmeters mit der Kathode muss aber (zweckmässig mittels eines Quecksilbernapfs) so eingerichtet sein, dass zugleich mit dem Herausnehmen der Kathode aus dem Elektrolyten auch das Voltmeter stromlos wird, weil dasselbe andernfalls mit den vollen 110 Volt belastet würde.

Die Klemmenspannung des Elektrolyseurs ist unter den geschilderten Bedingungen etwa 3·6 Volt im Elevationszustand und etwa 3 Volt im Depressionszustand.

Ich habe bei dieser Anordnung ein Siemenssches Präzisionsvoltmeter für 5 Volt[1]), eingeteilt in 0·01 Volt, benutzt, welches infolge seiner starken Dämpfung sich fast momentan einstellt, so dass die Klemmenspannung und damit das Kathodenpotential sofort nach dem durch das Einsetzen der Kathode bewirkten Stromschluss beobachtet werden kann.

Der Eintritt der Depression kündigt sich meist durch Unruhigwerden des Voltmeterzeigers an und dokumentiert sich durch ein sprungweises Zurückgehen desselben um ca. 0·5 Volt. Eine Regulierung der Stromstärke ist in Anbetracht des grossen äussern Widerstandes unnötig.

Der gleiche Apparat kann auch zur Demonstration anderer in dieser Arbeit behandelter Erscheinungen dienen.

F. Auslösung der Depressionserscheinung.

Wenn eine Kadmiumelektrode durch eine der vorerwähnten Behandlungsarten für den Angriff des oben erwähnten Anodenstoffs reif geworden und dieser in der genügenden Konzentration vorliegt, so tritt ein äusserst labiler Zustand ein, der sich durch das oben erwähnte, meist leichte, manchmal recht kräftige Schwanken des Kathodenpotentials kennzeichnet. Während dieses Zustandes, welcher nach einiger Zeit von selbst zur Depressionserscheinung führt, kann dieselbe sehr häufig durch eine Reihe von Operationen willkürlich ausgelöst werden, so durch heftige Erschütterungen des Apparats. Dies geschah z. B. bei dem in Fig. 4 dargestellten Versuch. Ähnlichen Erfolg haben Abtasten der Kathode mit einem Glasstab, kurzes Herausnehmen der Elektrode aus dem Elektrolyten und Wiedereinsetzen, kurzes Öffnen des Stromes ohne Herausnehmen der Kathode.

[1]) Steht nur ein solches bis zu 3 Volt zur Verfügung, so kann man sich helfen, indem man es mit einem geeigneten grossen Widerstand parallel schaltet.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

G. Die Kathodenpotentiale an Kadmium im Beginn der Polarisation.

Wie schon erwähnt und wie aus den bisher mitgeteilten Kurven ersichtlich, beobachtet man ein sofortiges Einsetzen der Kathode mit dem höchsten Potentialwert nur bei besonderer Behandlung, das gilt auch für blanke Elektroden, die noch nicht im Depressionszustand waren[1]).

Diese Beobachtungen lassen sich dahin deuten, dass eine lockere Kadmiumoberfläche auch durch andere Einflüsse (etwa Wirkung des Luftsauerstoffs oder dergl.) als durch den oben mehrfach erwähnten, seiner Natur nach noch unbekannten Anodenstoff wenigstens stellenweise in den Depressionszustand gebracht werden kann. Es mag aber sein, dass es sich hierbei nicht in allen Fällen um die gleiche Ursache der Potentialerniedrigung handelt. Sicher scheint mir die Ursache festgestellt, wenn die niedern Werte beim Beginn der Elektrolyse sich sprunghaft erhöhen, wie dies hauptsächlich bei solchen Kathoden beobachtet wurde, welche schon einmal im Depressionszustand waren.

H. Zusammenstellung der Elevations- und Depressionswerte von Kadmium.

In der Tabelle 8 sind die bei den verschiedensten Versuchen an Kadmium in doppeltnormaler Schwefelsäure beobachteten Werte des Kathodenpotentials bei 0·125 A. qcm Stromdichte angegeben. Als Elevationswerte sind die Maximalwerte des Kathodenpotentials aufgenommen. Die Rubrik „Zeit" gibt an, wieviel Minuten nach Beginn dieses Maximums beobachtet wurde. Als Depressionswerte figurieren diejenigen Werte, welche nach Eintritt der Depression zehn Minuten lang konstant geblieben sind. Die Versuche 1.—6. sind ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum, die übrigen anfänglich mit Scheidung derselben ausgeführt.

Für die Beurteilung des Kathodenpotentials des Kadmiums im Elevationszustand sind nur die unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit angestellten Versuche 7.—12. brauchbar. Ihr Mittelwert ist 1·905. Er stimmt mit dem Mittelwert der Versuche 11. und 12., welche behufs endgülti-

[1]) Es ist interessant, dass zu diesem speziellen Zweck nicht Wegreiben von Kathodensubstanz von der Oberfläche, sondern Reiben mit hartem Material am besten ist. So ist das Abreiben mit einer groben Leinwand dem mit Flanell in dieser Beziehung weit überlegen, trotzdem die Kadmiumelektrode an Flanell viel stärker abfärbt, als an Leinen. Es hat mich dies auf die Idee gebracht, dass reibungselektrische Zustände eine Rolle spielen, aber kürzeres oder auch längeres Laden der Elektroden auf hohe positive oder negative Potentiale hat keinen erkennbaren Einfluss gehabt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Tabelle 8.

Nr.	Temperatur	Elevation	Zeit	Depression	Differenz
1.	16 °	1·843	15	1·393	0·550
2.	16·4	1·918	17	1·368	0·550
3.	16·4	1·873	12	—	—
4.	16·5	1·903	25	1·373	0·530
5.	—	1·893	13	—	—
6.	—	1·876	19	1·390	0·486
7.	11	1·899	8	1·380	0·519
8.	10	1·880	5	1·392	0·488
9.	10	1·925	7	1·385	0·540
10.	10	1·912	10	1·380	0·532
11.	11	1·904	5	—	—
12.	11	1·908	5	—	—

ger Festsetzung der Überspannung besonders sorgfältig ausgeführt worden sind, überein. Zwei ebenso bei 0·1 A. qcm ausgeführte Versuche (vgl. Tabelle 7) ergaben als Mittelwert 1·892. Das Mittel der Depressionswerte in der Tabelle ist 1·384.

Auffallend ist, dass im Depressionszustand die Änderung der Werte mit der Stromdichte weniger stark zu sein scheint, als im Elevationszustand. Ich fand bei einem ganz analog wie oben angestellten Versuch folgende Werte (vgl. IV. B. und V. A.).

0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15	A. qcm
1·267	1·275	1·293	1·299	1·306	1·310	1·319	

Die Differenz bei einer Steigerung der Stromdichte von 0·01 auf 0·1 A. qcm betrug hier nur 0·039 Volt, während sie im Elevationszustand (V. A.) zu 0·11 Volt gefunden wurde.

VI. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Blei.

A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.

1. Rauhe Bleikathoden.

Wenn man eine frischgegossene Elektrode aus reinem Blei mit Watte und feuchtem Sand abreibt, so erhält sie eine rauhe mattglänzende Oberfläche. Solche Elektroden sind im folgenden als „rauhe" bezeichnet. Wird eine solche rauhe Elektrode unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum kathodisch polarisiert, so stellt sich, wenigstens bei höhern Stromdichten, im Gegensatz zum Kadmium sofort oder sehr rasch ein hoher Wert des Kathodenpotentials ein, der bei mittlern Stromdichten in den meisten Fällen 10—20 Minuten lang ziemlich konstant bleibt, bei hohen Stromdichten (0·15—0·3 A. qcm) jedoch alsbald ziemlich stark zu sinken beginnt und in allen Fällen bei

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

fortgesetzter Polarisation zuerst rascher, dann langsamer und ziemlich gleichmässig weiter sinkt, so dass ein Grenzwert nicht gefunden wurde. So waren die Kathodenpotentiale bei einer mit 0·3 A. qcm in 2-norm. Säure und zylindrischen Kathoden durchgeführten Elektrolyse zu verschiedenen Zeitpunkten nach Stromschluss die folgenden:

1	5	10	20	30	60[1]) Minuten
1·356	1·304	1·290	1·272	1·251	1·202 Volt
	0·013	0·003	0·0018	0·0021	0·0016 Volt.

Die Zahlen der dritten Reihe geben den Abfall des Potentials pro Minute an.

Über die Abhängigkeit dieses Abfalls von der Stromdichte gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluss, in welche der Abfall zwischen der ersten und elften Minute aufgenommen ist.

0·1	0·125	0·15	0·20	0·25	0·30 A. qcm
0·004	0·015	0·037	0·055	0·066	0·068

Die Höhe der maximalen Werte ist wie beim Kadmium, so auch beim Blei verschieden je nach der Strombeanspruchung, welche die Kathode vorher erfahren hat.

Die folgende Tabelle 9 gibt die an der gleichen Kathode bei 10—11° in 2-norm. Säure gefundenen Potentialwerte unter II, als bei 0·01 A. qcm beginnend, die höhern Stromdichten wie oben beschrieben so rasch als möglich eingestellt und das zugehörige Potential gemessen wurde. III gibt die analogen Resultate, wenn bei 0·025 begonnen wurde. I endlich gibt die Resultate (für jede Stromdichte zwei Versuche), wenn für jede Stromdichte die Elektrode frisch abgerieben und mit Stromschluss die betr. Stromdichte eingestellt wurde.

Tabelle 9.

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
I.	1·760	1·797	1·843	1·880	1·898	1·902	
	1·769	1·815	1·845	1·867	1·899	—	
II.	1·760	1·865	1·935	1·965	1·980	1·990	2·000
III.	—	1·797	1·885	1·935	1·965	1·980	1·990

Die unter den zuletzt genannten Bedingungen erhaltenen Werte sind wie beim Kadmium tiefer als die andern, und zwar sind hier die Unterschiede grösser als dort.

[1]) Bei dieser langen Dauer der Elektrolyse muss sich die Schwefelsäure im Kathodenraum durch Herauswandern von SO_4-Ionen stark verdünnt haben. Die Berechnung ergibt, dass sie nach 60 Minuten etwa 1·5-norm. war. Nach den unten aufgeführten Resultaten kann aber dieser Umstand keinen grossen Einfluss auf die Potentialwerte gehabt haben. Immerhin hat mich derselbe abgehalten, solche Versuche allzulange fortzusetzen.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Es ist also anzunehmen, dass die mit der Strombeanspruchung der Kathode verbundene Oberflächenänderung beim Blei rascher eintrete als beim Kadmium.

Bei dieser Sachlage ist, auch wenn man bei der Polarisation stets möglichst gleichmässig verfährt, eine vollkommene Übereinstimmung der für die gleiche Stromdichte an verschiedenen Elektroden erhaltenen Potentialwerte kaum zu erwarten. Die folgende Tabelle 10 gibt unter a die maximalen Potentialwerte, welche an zwei verschiedenen Bleikathoden bei 0·0625 A. qcm beobachtet wurden, unter b die gleichen Werte für drei Kathoden bei 0,125 A. qcm. Die Kathoden waren für jede Bestimmung frisch mit Sand abgerieben und der Elektrolyt erneuert. Beide Tabellen gelten für 10—11° und 2-norm. Säure.

Tabelle 10.

			a.			Mittel
I.	1·905	1·903	1·910	1·876		1·898
II.	1·871	1·871	1·896			1·879
			b.			
I.	1·984	1·981	1·969	1·982	1·977	1·980
II.	1·972	1·972	1·987	1·967	1·977	1·975
III.	1·997	1·994	1·997	1·987	—	1·994

Es erhellt aus diesen Zahlen deutlich eine geringe individuelle Verschiedenheit der Bleikathoden, welche sehr wahrscheinlich mit einer verschiedenen Dichte und Auflockerungsfähigkeit derselben zusammenhängt.

Dass auch für kleinere Stromdichten bei verschiedenen Elektroden aber gleichartigem Verfahren recht nahe übereinstimmende Resultate erhalten werden, zeigt noch die folgende Versuchsreihe, welche bei 15° mit horizontalen rauhen Bleikathoden bei 0·04 A. qcm ausgeführt wurde. Auch hier wurde für jeden Versuch der Elektrolyt (2-norm. Säure) erneuert.

1·890 1·902 1·900 1·891 1·880
im Mittel also 1·893

2. Polierte Bleikathoden. (Apparat mit horizontaler Kathode.)

Die vorhin ausgesprochene Vermutung, dass die kleinen individuellen Verschiedenheiten rauher Bleikathoden von einer verschiedenen Auflockerungsfähigkeit derselben unter der Wirkung des Kathodenvorgangs herrühre, liess erwarten, dass man mit unter starkem Drucke polierten Elektroden gleichmässigere Resultate erhalten könne, weil durch solche Behandlung die Auflockerungsfähigkeit auf ein Minimum herabgedrückt zu werden versprach.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Da sich ein solches Polieren unter starkem Druck an einer Bleiplatte einfacher ausführen lässt, als an zylindrischen Elektroden, wurde für diese Versuche ein besonderer Apparat angewendet, der ganz analog dem für Quecksilberversuche gebrauchten aufgebaut war. Fig. 7.

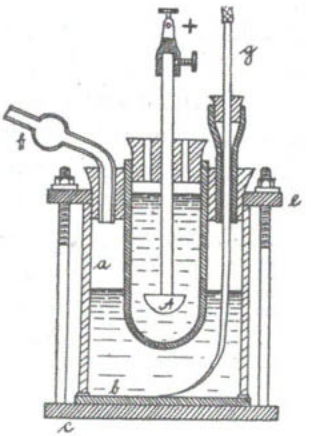


Fig. 7.

Statt des Glasgefässes des Quecksilberapparates dient ein 62 mm hoher, 57 mm weiter Glasring *a*, dessen Rand beiderseits eben abgeschliffen ist. Mittels eines gut vergoldeten starken Messingrings *e* und vier Schrauben wird dieser Ring gegen die auf die starke Messingplatte *c* gelegte kreisrund geschnittene Elektrodenplatte *b* gepresst, zur Dichtung dient ein aus ganz dünner Kautschukplatte geschnittener Kreisring. Oben ist der Kathodenraum wie beim Quecksilberapparat durch einen ringförmigen Gummistopfen abgeschlossen, durch welchen die dichte poröse Zelle mit halbkugeligem Boden gehalten wird. Dieser Gummiring besitzt ausserdem vier Bohrungen. Zwei davon tragen das Thermometer und ein Gasableitungsrohr *f*, eine dritte ein dünnwandiges Glasrohr, durch welches die zur Potentialmessung verwendete Kapillare *g* eingeführt wird. Bei Versuchen, bei welchen der entweichende Wasserstoff gemessen werden soll, wird über den Kapillarenstiel und dieses Rohr ein Gummischlauch gezogen[1]). *H* ist ein paraffinierter Korkstopfen, der die Anode *I* (Blei oder Platin) trägt. Die Stromzuführung zur Kathode geschieht durch eine auf den Messingring *B* aufgesetzte Klemme.

Die Elektrodenplatten wurden aus reinem Bleiblech geschnitten, mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt, oberflächlich mit feuchtem Sand und Watte abgerieben, mit Alkohol und Äther getrocknet, dann mit einem grossen Achatpistill und Öl unter starkem Aufdrücken geglättet und schliesslich mit Watte und Öl poliert.

Bei solchen Elektroden macht die Entfettung grosse Schwierigkeiten. Am meisten hat es sich bewährt, dieselben zuerst mit Alkohol

[1]) Die hauptsächlichste Verwendung hat dieser Apparat bei der nachfolgenden Untersuchung gefunden, die ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Naumann über den Zusammenhang von Kathodenpotential und Reduktionswirkung ausgeführt habe. Deshalb ist der Apparat hier auch in der Form gezeichnet, wie er hier für solche Versuche Verwendung fand.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

und Äther abzuspülen und dann einige Stunden in reinem Äther liegen zu lassen. Aber auch so gelingt es nicht immer, die letzten Spuren von Fett zu entfernen, was zur Folge hat, dass bei der Elektrolyse Wasserstoffblasen hartnäckig an der Kathode haften bleiben. Tritt diese Erscheinung sehr stark ein, so müssen dadurch die Potentialwerte erhöht werden, weil die in Betracht kommende Kathodenfläche verkleinert, die Stromdichte also erhöht wird.

Unter diesem Fehler litten manche dieser Versuche mit polierten Elektroden, so dass die Übereinstimmung ihrer Resultate nicht immer befriedigend war.

Immerhin lassen sie deutlich erkennen:

1. dass die Polarisationswerte an polierten Bleikathoden meist etwas höher sind, als an rauhen. So fanden sich die Potentiale in zwei Fällen bei 0·04 A. qcm und 14° für die polierte Elektrode zu 1·925 und 1·927, während das Mittel von fünf Versuchen an der rauhen Elektrode unter den gleichen Bedingungen (siehe oben) 1·893 ergeben hatte.

2. dass die maximalen Werte für die verschiedensten Stromdichten sehr annähernd mit den am Quecksilber gefundenen übereinstimmen.

Für jede in der folgenden Tabelle aufgenommene Potentialbestimmung wurde eine frisch polierte Kathode und frischer Elektrolyt (2-norm. Schwefelsäure) verwendet. Die Temperaturen lagen zwischen 12 und 15°.

Die Tabelle 11 stellt unter ε_{Hg}, ε_{Pb} die für die gleiche Stromdichte und unter sonst möglichst übereinstimmenden Bedingungen erhaltenen Werte zusammen, wobei bei ε_{Hg} das Mittel meiner sämtlichen Versuche aufgenommen ist.

Tabelle 11.

	Ampère qcm					
	0·0004	0·001	0·004	0·01	0·04	0·10
ε_{Hg}	1·713	1·756	1·822	1·862	1·927	1·977
ε_{Pb}	1·723*	1·725	—	1·860	1·925	1·965
	—	1·732	1·854*	1·868	1·927	—
	—	1·745	1·822**	—	—	—
	—	1·785*	—	—	—	—
	—	1·758**	—	—	—	—
	—	1·765	—	—	—	—
	—	1·746	1·838	1·863	1·944	—

Bei den mit Stern bezeichneten Versuchen war ein besonders starkes Haften der Wasserstoffblasen konstatiert worden. Es ist daher anzunehmen, dass die Werte etwas zu hoch sind.

Über den Einfluss des Haftens der Blasen habe ich einige

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

besondere Versuche angestellt. So wurden bei einem Versuch, bei welchem sehr starkes Haften statthatte, Glasperlen in den Apparat gegeben, durch welche bei leichtem Hin- und Herneigen des Apparats die haftenden Wasserstoffblasen von der Kathode abgelöst werden konnten. Bei 0·001 A. qcm wurde das Potential von 1·797 auf 1·765 erniedrigt. Es stieg dann wieder innerhalb zweier Minuten auf 1·781 und fiel bei Wiederholung der Behandlung wieder auf 1·765. Dieser Wert ist daher in die Tabelle aufgenommen.

Eine ähnliche Herabminderung konnte bei klebenden Kathoden durch Einleiten eines starken Wasserstoffstromes hervorgerufen werden. Auf diese Weise sind die in der Tabelle mit zwei Sternen bezeichneten Werte erhalten.

Es sei übrigens hervorgehoben, dass bei sehr geringen Stromdichten ein Festhaften der Blasen bis zu mässiger Grösse regelmässig beobachtet wird und offenbar von der Anwesenheit von Fett unabhängig ist. Bei höhern Stromdichten lösen sich dann die Blasen gleichmässig ab. In solchen Fällen hat die willkürliche Entfernung der Blasen auch bei niedern Stromdichten durch Erschüttern des Apparates und dergl. auf die Höhe des Potentialwertes keinen nachweisbaren Einfluss gehabt. Ich nehme an, dass dann im Gegensatz zu dem Zustand bei Vorhandensein von Fett die Blasen nur mit einer ganz minimalen Fläche an der Kathode festsitzen, so dass ihr Einfluss auf die Stromdichte an der Kathode sehr gering bleibt.

Wenn man von einer, wie oben angegeben, polierten Elektrode durch leichtes Abreiben mit feuchtem Sand und Watte die äusserste Oberfläche entfernt und sie nochmals mit Äther behandelt, so erhält man an ihr eine sehr gleichmässige Wasserstoffentwicklung. Die an solchen Elektroden gemessenen Potentialwerte sind in der letzten Reihe der Tabelle 11 aufgeführt. Sie zeigen keine wesentliche Abweichung von den übrigen.

Der Ausfall dieser Versuche bestätigt die oben ausgesprochene Vermutung, dass die Erhöhung der Potentialwerte an polierten Bleikathoden gegenüber den rauhen weniger der Glättung als der Verdichtung der Oberflächenschicht zuzuschreiben sei.

3. Präparierte Bleikathoden[1]).

Versuche mit präparierten Bleielektroden geben in den meisten Fällen im grossen und ganzen die gleichen Resultate wie mit rauhen.

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **34**, 204 (1900).

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Wenn die oxydierte Elektrode direkt in den Elektrolyten eingesetzt wurde, so fand im ersten Moment keine Wasserstoffentwicklung statt, und das Potential zeigte sich sehr tief. Aber schon nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute setzte die Wasserstoffentwicklung ein, und das Potential stieg bedeutend und erreichte etwa eine Minute nach Beginn einen annähernd konstanten Wert. Dieser war für die gleiche Stromdichte etwas tiefer als bei der rauhen Elektrode.

Z. B. fand ich für 0·125 A. qcm im Vertikalapparate für die gleiche Elektrode und unter übereinstimmenden Versuchsbedingungen im präparierten Zustand bei zwei Versuchen 1 Minute nach Beginn übereinstimmend 1·845, im rauhen Zustand (vgl. oben) 1·902.

Ausserdem aber sinken bei der präparierten Elektrode die Werte wesentlich rascher als bei der rauhen, so dass bei den eben genannten Versuchen nach 10 Minuten, wieder übereinstimmend, der Wert 1·798 gefunden wurde. Die Differenz betrug also 0·047 gegen 0·015 an der rauhen Elektrode. Einer der Versuche wurde eine Stunde lang fortgesetzt, der Wert war dann 1·764, so dass also auch hier das Fallen der Werte sich stark verlangsamt.

In einigen Fällen jedoch habe ich an präparierten Elektroden von vornherein viel tiefere Werte des Kathodenpotentials beobachtet, worauf im nächsten Abschnitt einzugehen sein wird.

4. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration.

Im allgemeinen ergab sich übereinstimmend mit den Beobachtungen am Quecksilber, dass das Kathodenpotential ceteris paribus mit der Verdünnung der Säure wächst. Jedoch ist der Unterschied innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentrationen gering.

So ergaben zwei mit normaler und doppeltnormaler Schwefelsäure im Horizontalapparat an polierten Bleikathoden vorgenommenen Messungen für die übergedruckten Stromdichten die untenstehenden Potentialwerte:

	0·001	0·01	0·04 A. qcm
norm.	1·776	1·890	1·956
2-norm.	1·748	1·864	1·926

wobei die Zahlen für 2-norm. Säure Mittelwerte aus 6, 2 und 2 Versuchen vorstellen (vgl. Tabelle 11).

Eine andere Versuchsserie lässt einen Vergleich der Werte für 2-norm. Schwefelsäure und 50%ige Säure zu, welch letztere ich zu den meisten meiner elektrolytischen Reduktionen verwende. Es ergab sich bei 0·125 A. qcm für 2-norm. Säure 1·902, für 50%ige Säure 1·855[1]).

[1]) Über die notwendigen Korrekturen vgl. Kapitel IV. D. Auch bei 50%iger

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Auch der Einfluss der Temperatur auf das Kathodenpotential ist wie beim Quecksilber, so auch beim Blei, kein bedeutender, und zwar nimmt das Potential mit steigender Temperatur etwas ab. Genauere Versuche hierüber habe ich unterlassen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, das Bleipotential für eine bestimmte Temperatur zu präzisieren.

B. Depressionserscheinung am Blei.

Wenn man die Bleikathoden ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum unter Verwendung einer Platinanode in verdünnter Schwefelsäure polarisiert, so zeigen sich ganz analoge Erscheinungen, wie am Kadmium. Die Kathodenpotentiale sind zunächst längere Zeit im grossen und ganzen dieselben, welche mit Scheidung von Kathoden- und Anodenraum beobachtet werden, dann aber setzt die Depressionserscheinung ein. Sie fällt beim Blei weniger markant aus, als beim Kadmium, und tritt auch im allgemeinen wesentlich später ein.

Einen besonders scharf ausgeprägten Fall mit rauher Bleikathode zeigt die Fig. 8 (0·125 A. qcm, 2-norm. Schwefelsäure, 12°).

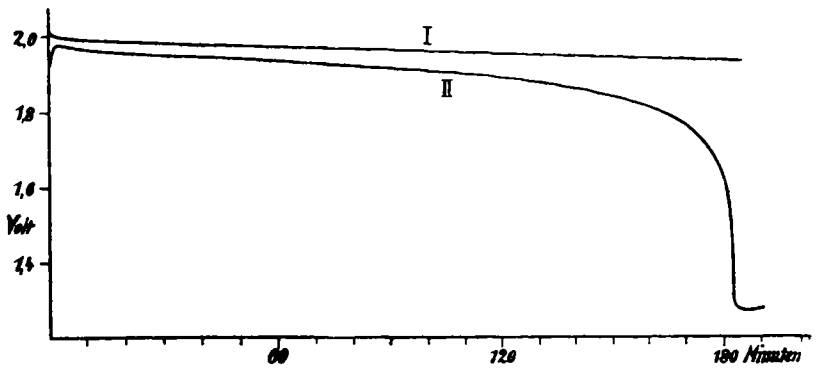


Fig. 8.

Kurve I zeigt den Verlauf während der ersten drei Stunden. Nach diesen wurde die Elektrode mit feuchtem Sand und Watte abgerieben und wieder in den alten Elektrolyten eingesetzt. II zeigt die Fortsetzung des Potentialganges.

Einen viel weniger markanten Fall zeigt Fig. 9. (Dieselben Bedingungen.) In diesem Fall ist deutlich eine sonderbare Fähigkeit der Bleielektrode zu erkennen, sich aus dem Depressionszustand wieder zu

Säure wurde als Vergleichselektrode Quecksilber-Merkurosulfat in 2-norm. Schwefelsäure benutzt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

erholen, wie sie der Kadmiumelektrode nicht im selben Masse zukommt. Dieser Eigentümlichkeit der Bleielektrode ist es wohl auch zuzuschreiben, dass die Depressionswerte am Blei in den einzelnen Fällen recht verschieden ausfallen. So fand ich als tiefste Potentialwerte in vier unter ganz analogen Bedingungen mit rauhen Bleikathoden angestellten Versuchen die folgenden: 1·325, 1·350, 1·478, 1·493 (Elevationswert ca. 2 Volt). Die Depression betrug also zwischen 0·5 und 0·7 Volt.

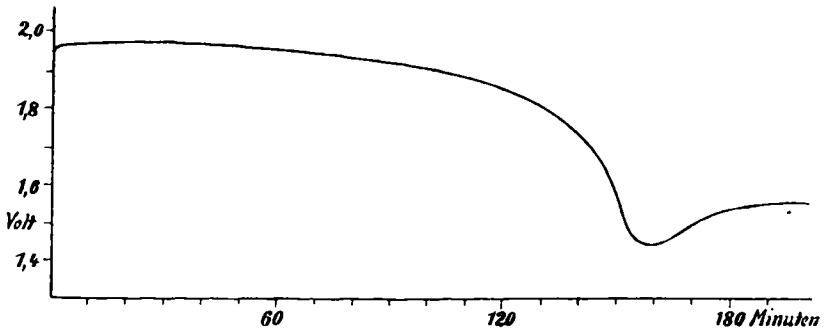


Fig. 9.

Das Verhalten nach eingetretener Depression ist übrigens in den einzelnen Fällen recht verschieden gefunden worden, in einem derselben blieb der Wert 1·48 $2^1/_2$ Stunden innerhalb 0·005 Volt konstant.

Sehr dichte Bleikathoden scheinen, im Vergleich mit den rauhen, stabiler zu sein. So trat bei einer (wie im vorigen Kapitel beschrieben), polierten und dann wieder schwach rauh geriebenen Elektrode der Potentialabfall weit gleichmässiger ein als vorhin beschrieben.

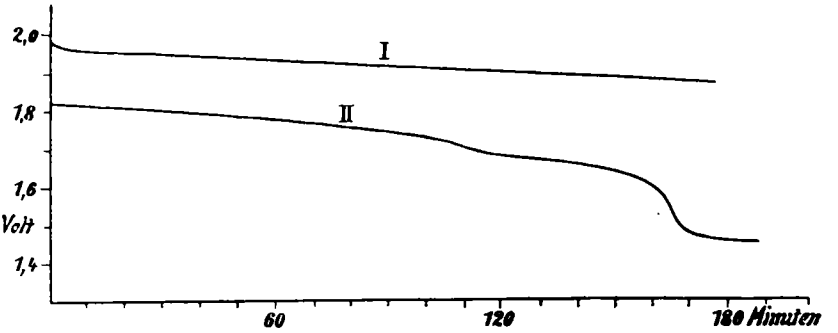


Fig. 10.

Präparierte Elektroden dagegen sind entschieden labiler als rauhe, und insbesondere tritt bei ihnen die Depression sehr leicht auch durch andere Einflüsse ein, als durch langes kathodisches Polarisieren unter

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Bespülung mit Anodenflüssigkeit. In der Regel zeigen sogar die präparierten Bleikathoden, wenn die durch rapides, Bruchteile einer Minute dauerndes Ansteigen des Potentials sich kennzeichnende Reduktion der Bleisuperoxydschicht beendet ist, zunächst Depressionswerte oder wenigstens solche, welche zwischen diesen und den Elevationswerten liegen. Das weitere Verhalten ist dann in den verschiedenen Fällen sehr verschieden.

Wenn die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, so können folgende Fälle beobachtet werden:

1. Die Kathode setzt mit einem Depressionswert ein (1·315, 1·335, 1·345, 1·345, 1·354, 1·356 in sechs Versuchen), welcher sich dann sehr konstant hält (längste Beobachtungszeit 50 Minuten). Ein solches Beispiel zeigt Fig. 11, I.

Dies beobachtet man insbesondere bei solchen Elektroden, welche kräftig und lange Zeit elektrolytisch oxydiert waren (0·02 A. qcm 10 bis 40 Minuten lang).

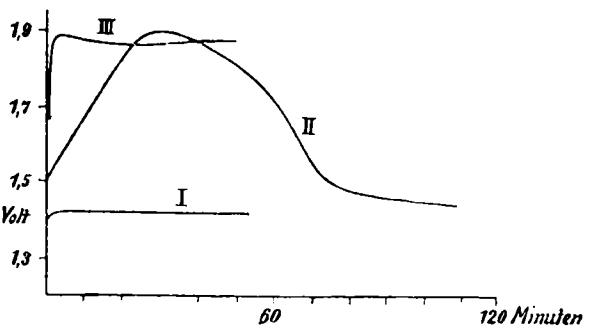


Fig. 11.

2. Die Kathode setzt mit einem tiefen Wert ein, der sich allmählich erholt und durch ein Maximum geht, worauf dann die Depressionserscheinung statt hat. Einen solchen Fall stellt die Fig. 11, II dar. Die Kathode war 40 Minuten oxydiert.

3. Die Kathode setzt mit einem tiefen oder mittlern Wert ein, der aber innerhalb weniger Minuten sich auf den Elevationswert erhebt, worauf dann ungefähr derselbe Verlauf zu konstatieren ist, wie bei rauhen Elektroden (Fig. 11, III.). Dieser Fall tritt meist dann ein, wenn man nur sehr kurze Zeit (3—15 Minuten) elektrolytisch oxydiert.

Dieses völlig verschiedene Verhalten verschieden präparierter Elektroden, über dessen Gründe im Einzelfall ich auch heute noch nur sehr im grossen und ganzen etwas aussagen kann, hat meine Resultate zu Beginn der Arbeit, als ich mit Rücksicht auf die Brauchbarkeit der

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

präparierten Elektroden zu Reduktionszwecken, gerade sie besonders berücksichtigte, vollkommen unübersichtlich gestaltet und hat lange Zeit den Einblick in diese komplizierten Erscheinungen hintangehalten.

Insbesondere sind durch dieses Verhalten meine Versuche mit wechselnden Stromdichten anfangs vollkommen ergebnislos geblieben, weil das Gleichgewicht zwischen den die Depression begünstigenden (Anodenstoff usw.) und den die Depression bekämpfenden (Kathodenvorgang) Faktoren sich mit wechselnder Stromdichte verschiebt.

Einen besonders prägnanten Fall dieser Art bietet ein Versuch, bei welchem eine Kathode von 7·5 qcm Fläche zunächst mit 1 A. polarisiert wurde. Das Potential setzte mit einem Depressionswert ein (1·452), der sich zuerst rasch, dann langsam erhob und nach 15 Minuten 1·717 betrug. Nun wurde die Stromstärke auf 1·25 A. gesteigert. Das Potential betrug zuerst 1·736 stieg aber innerhalb 15 Minuten auf 1·856, um dann 5 Minuten konstant zu bleiben. Nun wurde die Stromstärke 1·5 eingestellt, rasch das Potential beobachtet (1·882) und dann so rasch als möglich nach rückwärts wieder die Stromstärken 1·25, 1·0, 0·75 und 0·5 eingestellt. Dabei wurden die folgenden Potentiale beobachtet: 1·856 (also wie vorher) 1·817, 1·416, 1·356. Zweifellos waren die beiden ersten Werte Elevationswerte, die beiden letzten Depressionswerte. Es hatte also wohl noch bei 0·125 A. qcm Stromdichte der Kathodenvorgang genügt, die Depression unter den sonst obwaltenden Bedingungen hintanzuhalten, nicht mehr aber bei 0·095 A. qcm. Als nun die Reihe der Stromstärken nach aufwärts durchlaufen wurde, fand sich das Potential zu

0·75		1·0		1·25		1·5
1·421	→	1·447	→	1·476	→	1·507

und bei abermaligem Rückwärtsgehen zu

1·446	←	1·472	←	1·496

Nun war also die Elektrode bei allen Stromdichten im Depressionszustand aber im Begriff, sich langsam aus demselben zu erholen.

Dieser, wie eine ganze Menge analoger Fälle, für welche anfangs jede Erklärung fehlte, lassen sich nun unter den beim Kadmium genauer dargestellten Hypothesen über die Ursache der Depressionserscheinung überhaupt verstehen, wenn auch nicht für jeden Einzelfall vorher sagen.

Es scheint mir eben eine sehr grosse Rolle der Grad der Gleichmässigkeit der Elektrodenoberfläche zu spielen, welcher sich einer genauern Kontrolle entzieht. Im äussern Aussehen unterscheiden sich Bleielektroden im Depressions- und Elevationszustand ebensowenig wie Kadmiumelektroden.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

C. Elevation beim Blei.

Wenn man eine im Depressionszustand befindliche Bleielektrode, unter Fernhaltung der Anodenflüssigkeit weiter polarisiert, so kann man, was nach dem in dem vorhergehenden Kapitel Gesagten nicht anders zu erwarten ist, eine ähnliche Elevationserscheinung beobachten, wie für Kadmiumelektroden beschrieben. Aber die Erscheinung tritt am Blei nicht mit der gleichen Sicherheit ein, wie am Kadmium. Solche Versuche sind zumeist nicht mit reiner Schwefelsäure, sondern mit einer schwefelsauern Kaffeïnlösung angestellt worden[1]), weil anfangs die Annahme bestand, die Elevationserscheinung hänge mit dem Reduktionsvorgang zusammen, und weil erst später beobachtet wurde, dass nur der Ausschluss der Anodenflüssigkeit das wesentliche ist. Die erstgenannte Anschauung ist auch in meinem Vortrag auf der 9. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft hervorgetreten, in welchem ich als Beispiel der Anwendung des Klemmenspannungsverfahrens einen solchen Fall von Elevation einer Bleikathode beschrieb.

In jenem Fall hatte die präparierte Bleielektrode in 2-norm. Schwefelsäure von vornherein das Potential 1·44 Volt bei 0·125 A. qcm gezeigt. Sie reduzierte zunächst Kaffeïnlösung kaum, die Reduktion stieg aber rasch an und hatte nach 14 Minuten das Optimum für eine präparierte Bleikathode ungefähr erreicht. Jetzt ergab eine Potentialmessung in reiner Schwefelsäure den Wert 1·91.

Derartiger Fälle wurden eine ganze Anzahl beobachtet und verfolgt, aber es kam auch einmal vor, dass sich eine solche präparierte, einen Depressionswert des Kathodenpotentials (1·41) aufweisende Bleielektrode auch bei 40 Minuten dauernder Polarisation in schwefelsauerer Kaffeïnlösung unter Ausschluss der Kathodenflüssigkeit fast nicht erholte (1·44), wobei dann aber auch eine Reduktion des Kaffeïns ausblieb.

5. Höhe der Elevationswerte am Blei.

Nach dem Vorhergehenden ist nicht zu bezweifeln, dass für die Beurteilung der Höhe der Elevationswerte am Blei die Versuche, welche ohne Scheidung von Anoden- und Kathodenraum ausgeführt wurden, ebenso brauchbar sind wie die andern, wenn nur jede Bestimmung mit frischem Elektrolyten ausgeführt wurde und nur das Verhalten im Beginn des Versuchs in Rücksicht gezogen wird.

Aber anderseits erhellt aus dem Vorhergehenden, dass eine „spezifische Überspannung“ für das Blei nicht genau fixiert, sondern nur in

[1]) Diese Versuche sollen ausführlicher in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben werden.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

gewisse Grenzen eingeschlossen werden kann, selbst wenn man von den Depressionswerten absieht.

Nach meinem gesamten Versuchsmaterial sind als die obere Grenze für das Kathodenpotential an massivem Blei die mit polierten Elektroden erhaltenen Anfangspotentiale anzusehen.

Als untere Grenze der Elevationswerte erscheinen die an rauhen Elektroden bei konstanter Stromdichte (vgl. Tabelle 9, I.) beobachteten Zahlen. Die folgende Zusammenstellung gibt diese Grenzen für einige Stromdichten bei ca. 12°:

0·01 A. qcm	1·760 und 1·868
0·1 „	1·898 und 1·965
0·125 „	1·902 und 2·037

Alle andern an polierten, wie rauhen Elektroden beobachteten Werte liegen zwischen diesen Grenzen.

Noch tiefere Werte findet man an präparierten Elektroden, und hier möchte ich eine untere Grenze nicht fixieren, weil sich Depressionserscheinung und Einfluss der Präparierung nicht immer scharf auseinanderhalten lassen. Im allgemeinen ist zu sagen, dass weitaus die meisten meiner Werte nicht mehr als 0·1 Volt unter die oben fixierte untere Grenze für rauhe Elektroden fallen.

VII. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Silber.

Wenn man Kathoden aus reinem Silber in dem oben beschriebenen Apparat ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum kathodisch polarisiert, so beobachtet man in den einzelnen Fällen ganz verschiedene Kathodenpotentiale, selbst an einer und derselben Kathode. Dieselben sind häufig bei gleichbleibender Stromstärke zeitlich recht konstant, in andern Fällen wachsen oder fallen sie während der Elektrolyse ziemlich rasch. Auch beim Wechsel der Stromstärke, wie sie oben in Kapitel IV. B. näher beschrieben ist, hielten sich die Werte für die gleiche Stromdichte manchmal bemerkenswert konstant. Anderseits aber riefen manchmal ganz geringfügige Eingriffe, z. B. vorübergehendes, ganz kurzes Herausnehmen der Elektrode aus dem Elektrolyten plötzliche Versetzungen der Werte hervor. Für 0·1 A. qcm in normaler Schwefelsäure wurde das einigermassen konstant bleibende Potential bei einer grossen Zahl einzelner Versuche, zwischen 0·95 und 1·2 Volt beobachtet, und zwar reihen sich die Beobachtungen an Elektroden, welche der verschiedensten Vorbehandlung chemischer oder nur mechanischer Art unterworfen waren, ziemlich gleichmässig zwischen diese Grenzen

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

ein, ohne dass aus dem sehr reichhaltigen Versuchsmaterial allgemeinere Gesichtspunkte über den Zusammenhang des Kathodenpotentials mit der Vorbehandlung erschlossen werden konnten. Es mag daher die Wiedergabe dieses Versuchsmaterials unterbleiben.

Aufklärung brachten erst die oben geschilderten Versuche mit Kadmium.

Eine Wiederholung der Versuche an Silber, unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Zelle und direkter Messung des Kathodenpotentials ergab an frisch abgeriebenen Silberelektroden Anfangswerte, welche wesentlich höher waren, als die höchsten der früher als konstant beobachteten Potentiale. Den Verlauf der Potentialkurve bei fortgesetzter Polarisation, zeigt Fig. 12 I., welche 0·125 A. qcm und 2-norm. Schwefelsäure entspricht und mit 1·560 Volt beginnt. Die Kathode war mit feuchtem Sand und Watte abgerieben und mit Alkohol und Äther getrocknet.

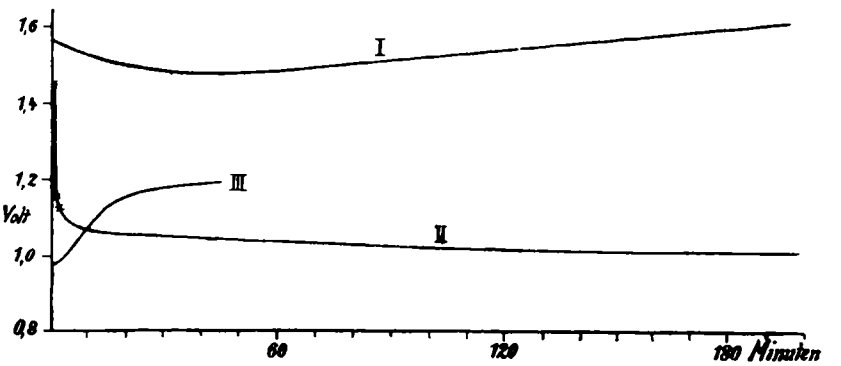


Fig. 12.

Als nun die frühern Versuche ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum, unter Beobachtung des Potentialganges vom ersten Moment des Einsetzens der Elektrode wiederholt wurden, zeigte sich unter sonst ganz analogen Bedingungen das Bild der Kurve II, d. h. nach 15 Sekunden vom Einsetzen ab gerechnet, wurde das Potential 1·452, nach 30″ ebenfalls noch 1·452, nach 45″ aber 1·152 abgelesen.

Unverkennbar ist also hier die gleiche Erscheinung der Depression eingetreten, wie am Kadmium beobachtet, nur noch viel rascher als dort. In andern Fällen trat übrigens die Depression noch rascher ein, als in dem eben beschriebenen, aber stets konnte die primäre Einstellung von Elevationswerten beobachtet werden, nachdem einmal diese Verhältnisse erkannt und die Versuchsanordnung so getroffen war, dass

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

sie eine alsbaldige Potentialmessung nach Einsetzen der Kathode gestattete.

Anderseits ist die Silberelektrode so empfindlich, dass bei sehr niedern Stromdichten aber längerer Dauer des Versuchs die Depression auch bei Anwendung einer porösen Zelle eintritt, zweifellos weil die geringen Mengen der diffundierenden Anodenflüssigkeit nach einiger Zeit genügen, die Elektrode anzugreifen.

Gleiches habe ich oben auch für Kadmium erwähnt, an dem aber diese Erscheinung nur in 50%iger Schwefelsäure beobachtet wurde.

Was nach den vorhergehenden Kapiteln in geringerm Masse auch an Kadmium und Bleielektroden beobachtet werden kann, dass nämlich nicht immer mit Eintreten der rapiden Depression der eigentliche Depressionswert erreicht wird, tritt beim Silber ganz in den Vordergrund. Die Depression bleibt von Fall zu Fall bei ganz verschiedenen Werten stehen, und dadurch erklären sich meine anfänglichen Misserfolge vollkommen.

Auch eine Elevation der Polarisationswerte kann an Silberkathoden beobachtet werden, wenn man sie, nachdem Depression eingetreten ist, unter Fernhaltung der Anodenflüssigkeit weiter polarisiert, aber diese Elevation geht nur sehr träge vor sich und führt, soweit meine in dieser Richtung nicht sehr zahlreichen Versuche schliessen lassen, nicht mehr zum maximalen Elevationswert zurück. Einen solchen Fall zeigt Fig. 12, Kurve III, welche den gleichen Stromverhältnissen entspricht, wie I und II.

Die unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit sich einstellenden Anfangswerte des Kathodenpotentials für die Stromdichte 0·125 A. qcm wurden für frisch mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene, mit Alkohol und Äther getrocknete Silberelektroden (massiver Silberrundstab von 10 mm Durchmesser mit halbkugeligem Ende) in sieben Versuchen mit 2-norm. Schwefelsäure zu:

1·522 1·540 1·520 1·520 1·415 1·560 1·420

gefunden. Hieran reihen sich drei sofort abgelesene Anfangswerte bei Zutritt von Anodenflüssigkeit mit:

1·452 1·462 1·502

bei einem weitern Versuch, bei welchem die Silberelektrode nach dem Abreiben in 10%iger Cyankaliumlösung getaucht, dann mit Wasser abgespült und mit Alkohol und Äther getrocknet wurde, fand ich unter den gleichen Verhältnissen 1·580. Dass diese Erhöhung des Wertes nicht eine zufällige ist, zeigen zwei weitere Versuchsreihen mit 0·1 A. qcm unter sonst gleichen Bedingungen. Sie ergaben 1·600 und 1·580 bei

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

ca. 12°. Da alle mir bekannten Fehlerquellen (Verunreinigung, Depression, Auflockerung) eine Verminderung der Werte hervorrufen, halte ich den höchst gefundenen, also 1·600 bei 0·1 A. qcm in 2-normaler Schwefelsäure, für den zuverlässigsten Elevationswert für Silber. Doch deuten einzelne Beobachtungen darauf hin, dass auch dieser Wert noch zu niedrig sei.

Als durch Depression erniedrigt, müssen sicher alle die oben erwähnten anfangs von mir ausschliesslich beobachteten Potentiale angesehen werden.

VIII. Die Wasserstoffpolarisation an Kupfer, Nickel, Wismut, Zinn, Gold, Platin.

A. Verhalten bei gleichbleibender Stromstärke.

Von diesen Metallen, welche zum Teil bisher nur wenig eingehend untersucht worden sind, verhielt sich das Wismut bei Trennung von Kathoden- und Anodenraum ziemlich ähnlich dem Kadmium. Bei 0·1 A. qcm setzte das Potential mit ca. 1·640 ein und stieg innerhalb etwa 20 Minuten bis ca. 1·670, um dann wieder langsam bis 1·640 zu fallen und dort lange konstant zu bleiben.

Kathoden aus Kupfer, Nickel, Zinn, Gold und blankes Platin zeigen insofern ein von den bisher genannten Metallen abweichendes Verhalten, als bei ihnen auch unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum bei einer gleichbleibenden Stromdichte von 0·1 A. qcm sich zuerst ziemlich tiefe Potentialwerte einstellen, welche, mehr oder weniger rasch, stark anwachsen[1]).

Kupfer.

Bei anfänglichen Versuchen ohne Zelle verhielt sich das Kupfer ähnlich dem Silber, insofern von Fall zu Fall ohne erkennbare Ursache recht verschiedene Werte gefunden wurden. Immerhin verteilten sich dieselben nicht so gleichmässig auf ein grosses Intervall, wie beim Silber, sondern liessen sich im allgemeinen in zwei Gruppen scheiden, deren eine für 0·1 A. qcm etwa bei 1·1, die andere bei 1·4 Volt lag. Diese

[1]) Die Zunahme der Wasserstoffpolarisation mit der Zeit bei gleichbleibender Stromstärke hat schon Pirani (Wied. Ann. 21, 68. 1884) an den verschiedensten Metallen (in angesäuertem Wasser) verfolgt. Er fand bei allen Metallen ausser Platin nur in den ersten Minuten eine schwache Zunahme. Platin dagegen erreichte nur langsam eine gewisse Konstanz. Der erstgenannte Befund mag dadurch entstanden sein, dass Pirani sehr grosse Stromdichten verwendete. Vergl. u. a. Streintz (Wied. Ann. 17, 849 (1882) und Roszkowski (Diese Zeitschr. 15, 278. 1894), wo die zeitliche Änderung der Polarisation bei gleichbleibender „polarisierender Kraft" verfolgt wurde, ohne Messung der Stromstärke.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

niedern Werte wurden hauptsächlich (aber nicht mit Sicherheit) dann beobachtet, wenn irgendwie (z. B. durch anodische Polarisation oder durch Einwirkung feuchter Luft) oberflächlich angegriffene Elektroden verwendet wurden. Die spätern Versuche, welche von den in Kadmiumelektroden gewonnenen Gesichtspunkten ausgehend angestellt wurden, ergeben dann folgendes:

Wenn man Kupferkathoden aus reinstem Handelskupfer mit feuchtem Sand und Watte abreibt und unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum bei 0·1 A. qcm in 2-norm. Schwefelsäure polarisiert, so setzt das Kathodenpotential mit einem zwischen den eben genannten liegenden Werten ein (1·320, 1·320 in zwei Versuchen) und daran ändert eine Vorbehandlung der Kathode mit Ammoniak- oder Cyankaliumlösung nicht viel (1·353, 1·360). Den weitern Verlauf des Potentialgangs zeigt die Kurve I der Fig. 13.

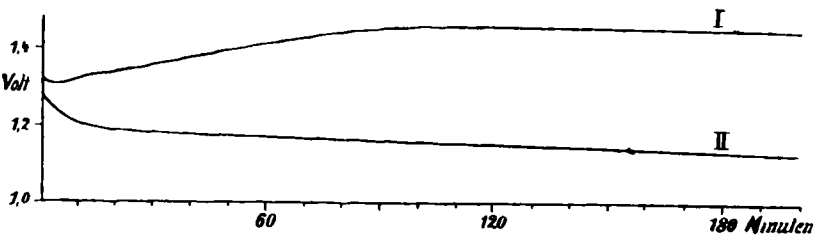


Fig. 13.

Es wird also nach langer Zeit erst ein Maximum erreicht mit etwa 1·465 Volt und (bei einem zweiten Versuch) 1·460, darauf folgt wieder langsames Fallen.

In einem Versuch wurde zunächst unter Anwendung einer porösen Zelle eine Stunde lang mit 0·1 A. qcm polarisiert, dann die Kupferkathode wieder abgerieben, mit Ammoniak behandelt, mit Wasser abgespült, getrocknet und wieder eingesetzt. Das Potential war 1·360. Nach wenigen Minuten wurde die Zelle herausgenommen, Kathoden- und Anodenflüssigkeit gemischt und weiter polarisiert. Das Potential sank dann zuerst sehr rasch innerhalb $1^1/_2$ Minuten auf 1·240 und dann immer langsamer noch weiter. Es ist also zweifellos Depression unter der Wirkung der Anodenflüssigkeit eingetreten.

Wenn man die abgeriebene Kupferelektrode von vornherein ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum polarisiert, so setzt das Kathodenpotential meist schon tiefer (in neun Versuchen 1·276, 1·274, 1·263, 1·268, 1·259, 1·248, 1·241, 1·236, 1·234) ein, als bei Einschaltung einer porösen Zelle, und sinkt ständig zuerst rasch und dann langsamer weiter, ohne dass auch bei sechsstündiger Versuchsdauer eine

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Grenze festgestellt werden konnte. Die beiden tiefsten beobachteten Werte waren nach $5^1/_2$ und 6 Stunden 1·034 und 1·064. Dem erstern Fall entspricht Kurve II von Fig. 13.

Interessant ist folgendes Verhalten: Wenn bei den zuletzt beschriebenen Versuchen nach kurzer Polarisation (fünf und zehn Minuten in zwei Versuchen) 0·25 ccm einer 5%igen Kupfersulfatlösung in den Elektrolyten eingetragen wurden, so stieg das Potential im ersten Moment ungefähr auf den Anfangswert, um dann alsbald in ganz ähnlicher Kurve wieder zu fallen, wie vorher. Es sei nun besonders hervorgehoben, dass alle Kupferversuche so angestellt wurden, dass mit Einbringen der Kupferkathode in den Elektrolyten gleichzeitig der Strom geschlossen war. Es können also die anfänglichen hohen Werte nicht etwa auf einen Kupfergehalt der Lösung geschoben werden, sondern es muss das vorübergehende Erholen des Potentials bei dem letztbeschriebenen Versuch auf eine Erneuerung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Nickel.

Eine Nickelkathode verhält sich bei der kathodischen Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit ähnlich der Kupferkathode. Sie setzte mit ca. 1·1 Volt ein und erreichte ein Maximum von 1·41 innerhalb drei Stunden, welches 30 Minuten sehr konstant blieb. Der Versuch wurde dann dadurch unterbrochen, dass die Zelle (vgl. oben unter Kupfer) herausgenommen wurde. Darnach sank der erreichte Maximalwert sehr rasch (eine Minute) auf 1·220 und dann langsamer weiter. Der letzte beobachtete Wert war 1·170. Also auch beim Nickel erzeugt die Anodenflüssigkeit Depression.

Zinn.

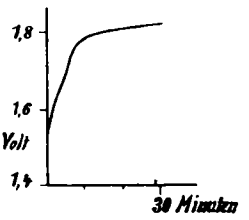


Fig. 14.

Eine mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene Zinnkathode gibt in 2-norm. Schwefelsäure bei Anwendung einer porösen Zelle und 0·1 A. qcm sofort ein Kathodenpotential von ca. 1·57 (zwei Versuche), welches anfangs rascher dann langsamer (vergl. Fig. 14) steigt und bei 1·824 (in zwei übereinstimmenden Versuchen) konstant wird.

Wenn ohne Zelle polarisiert wird, so ist der Verlauf ein ganz ähnlicher; es tritt also ebenfalls zunächst starker Anstieg ein, und zwar bis nahe (0·05—0·1 Volt) an das mit Zelle erreichbare Maximum. Ob dann bei sehr lange währender Polarisation unter dem Einfluss der Anodenflüssigkeit Depression eintritt, ist bisher nicht untersucht worden.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Die Versuche mit Zinn werden übrigens dadurch etwas erschwert, dass an diesem Metall, auch wenn man die Oberfläche mit Sand abreibt und vollkommen entfettet, die Wasserstoffblasen gern festhaften, so dass nur selten eine ganz gleichmässige Blasenentwicklung zustande kommt.

Für 0·04 A. qcm fand sich in 2-norm. Schwefelsäure bei ca. 12° das Polarisationsmaximum zu 1·76 Volt.

Gold.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Metallen wurde das Gold nicht als ein massiver Zylinder, sondern in Form eines über einen massiven Kupferzylinder gezogenen Hohlzylinders aus dünnem Goldblech untersucht.

Bei Scheidung von Kathoden- und Anodenraum ergab eine solche mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene Elektrode bei 0·1 A. qcm in 2-norm. Schwefelsäure in vier Versuchen zunächst Kathodenpotentiale von 1·180, 1·145, 1·145, 1·155, welche sehr langsam und im grossen und ganzen gleichmässig anstiegen. Einer dieser Versuche wurde $7^1/_2$ Stunden fortgesetzt, nach sechs Stunden war der Wert 1·620 erreicht, der dann 40 Minuten fast konstant blieb.

Als dann die poröse Zelle entfernt wurde (siehe oben) fiel der Wert zuerst sehr rasch ($2^1/_2$ Minuten) auf 1·280 und dann langsamer weiter. Der letzte beobachtete Wert (90 Minuten nach Herausnehmen der Zelle) war 1·157. Es war also eine Depressionserscheinung eingetreten. Als die frisch abgeriebene Elektrode in vorher bereiteter Anodensäure ohne poröse Zelle polarisiert wurde, setzte das Kathodenpotential mit 0·970 ein und fiel nach 20 Minuten langsam auf 0·935, um dann langsam wieder zu steigen. Deutlich erzeugt auch beim Gold Anodensäure Depression, aber der Kathodenvorgang ist imstande, auch bei fortgesetztem Zutritt der Anodenflüssigkeit die Depression wieder aufzuheben.

Platiniertes Platin.

Das Verhalten von blankem Platin weicht so weitgehend von dem des platinierten ab, dass beide zweckmässig gesondert behandelt werden. Dass die Kathodenpotentiale an platiniertem Platin sich sehr scharf einstellen und bei richtiger Ausführung bei tiefen wie hohen Stromdichten sehr konstant bleiben, ist schon im Kapitel II. (Messmethoden) besprochen worden.

Es bleibt zu erwähnen, dass die Werte innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmend gefunden werden, wenn unter Zutritt

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

und wenn unter Abschluss der Anodenflüssigkeit gearbeitet wird. Für 0·1 A. qcm findet sich das Potential zu 0·745 (Überspannung 0·071) Volt.

Die Platinierung habe ich meist in der üblichen Weise, aber in bleifreiem Bad vorgenommen, so dass sich das Platin als schwarzes Mohr abschied. Aber auch wenn die Abscheidung ziemlich glänzend oder eine mohrige Abscheidung nachträglich mit Watte abgerieben war, zeigten die Elektroden das eben beschriebene Verhalten, welches von demjenigen blanker, mit Sand abgeriebener Platinblechelektroden stark abweicht.

Blankes Platin.

Beim blanken, mit Sand abgeriebenen Platin setzt das Kathodenpotential nur wenig höher ein, als beim platinierten (in drei Versuchen mit 0·1 A. qcm 0·760, 0·760, 0·770), aber die Werte steigen vom Beginn an, in den ersten Minuten etwas rascher, dann aber ziemlich gleichmässig an, und zwar ist dabei kein wesentlicher Unterschied, ob die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, oder nicht. Ein Maximum konnte nicht beobachtet werden. Einen dieser Versuche mit poröser Zelle habe ich neun Stunden fortgesetzt; nach fünf Stunden war der Potentialwert 1·187 erreicht. Als nun durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure die Konzentration des Elektrolyten im Kathodenraum wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht wurde, fiel der Wert auf 1·035, um alsbald ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit wie vorher wieder zu steigen[1]). Der letztbeobachtete Wert war 1·280; er war aber offenbar noch im Steigen begriffen. Nun wurde die Elektrode aus dem Elektrolyten genommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült. Als sie (nach vierzehnstündiger Pause) in den im übrigen unverändert gebliebenen Apparat wieder eingesetzt wurde, zeigte sie das Kathodenpotential 1·105, das alsbald wieder zu steigen begann. Nachdem der Wert 1·135 erreicht war, wurde die poröse Zelle entfernt. Das Potential sank auf 1·015, stieg aber sofort wieder an. Es war also auch beim blanken Platin durch die Anodenflüssigkeit eine Depression hervorgerufen, sie ist aber nur sehr gering und wird durch den Kathodenvorgang rasch wieder zunichte gemacht.

Als eine zwei Stunden lang mit 0·1 A. qcm polarisierte Elektrode mit dem Potential 1·080 30 Sekunden in eine Lösung von Chromsäure in doppeltnormale Schwefelsäure getaucht, mit Wasser, Alkohol

[1]) Dass dieser Abfall der Konzentrationsänderung des Elektrolyten allein zuzuschreiben sei, erscheint mir wenig wahrscheinlich, die Beobachtung bedarf aber noch näherer Untersuchung. Bei andern Metallen hatte ähnliches Vorgehen nur ganz geringen Einfluss auf das Potential.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

und Äther abgespült und wieder in den Apparat eingesetzt wurde, zeigte sich das Potential auf 0·840 erniedrigt, stieg aber rasch wieder an.

Wurde eine frisch abgeriebene Platinkathode kurze Zeit schwach rotglühend gehalten und an der Luft erkalten gelassen, so setzte sie mit dem Potential 0·770 ein, das an der einfach abgeriebenen Elektrode beobachtet wird. Geschah das Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom, so war der erste beobachtete Potentialwert in zwei übereinstimmenden Versuchen 0·870. Das Ansteigen der Werte war das gleiche wie sonst.

B. Potentiale bei wechselnder Stromdichte[1]).

Nach den im vorhergehenden Kapitel zusammengestellten Resultaten war man für eine Vergleichung der Kathodenpotentiale an den betreffenden Metallen (mit Ausnahme des platinierten Platins) bei verschiedenen Stromdichten darauf angewiesen, diese Metalle zunächst bei gleichbleibender Stromdichte auf das Maximum der Polarisation zu bringen, weil nur dieses Maximum von einiger zeitlichen Beständigkeit ist. Damit waren solche Versuche mit blankem Platin zunächst ausgeschlossen, weil bei ihm ein beständiges zeitliches Maximum nicht erreicht wurde.

Die Versuche mit Zinn, Gold, Wismut, Kupfer, Nickel und platiniertem Platin wurden sämtlich im Vertikalapparat in doppeltnormaler Schwefelsäure unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Zelle bei 11—12° ausgeführt, und zwar geschah die Einstellung des zeitlichen Maximalwertes der Polarisation jedesmal bei 0·1 A. qcm, dann wurde rasch die Reihe der Stromdichten zuerst aufwärts bis 0·15, dann abwärts bis 0·01 und wieder aufwärts bis 0·1 A. qcm durchlaufen. Bei Platin, Zinn, Gold, Nickel und Kupfer waren die Werte beim Auf- und Niedergehen fast genau die gleichen, nur bei Wismut waren sie beim Aufsteigen ca. 0·007 Volt höher als beim Absteigen. Die Fig. 15 zeigt die erhaltenen Kurven der Abhängigkeit von Kathodenpotential und Stromdichte, die tiefste, aus Versehen

[1]) Über frühere Versuche zur Untersuchung der Abhängigkeit der Wasserstoffpolarisation von der Stromdichte vgl. Streintz (Wied. Ann. **17**, 856. 1882) und Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 279. 1894). Sie können kaum mit den meinigen in Beziehung gesetzt werden, weil die Stromstärke nicht gemessen, sondern nur bei gleichbleibender „polarisierender Kraft" durch den äussern Widerstand variiert wurde. Streintz untersuchte Platin, Gold und Aluminium, begnügte sich aber mit dem Nachweis, dass ein Polarisationsmaximum nicht zu beobachten war. Seine Versuche sind vermutlich durch Zweigströme entstellt. Roszkowski fand am Platin die Wasserstoffpolarisation eine nahezu lineare Funktion der polarisierenden Kräfte, was sich für mittlere Ströme mit meinen Befunden schwer in Einklang bringen lässt.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

nicht signierte Kurve gilt für platiniertes Platin. Zum Vergleich ist die unter möglichst entsprechenden Bedingungen am Quecksilber gefundene Kurve beigezeichnet.

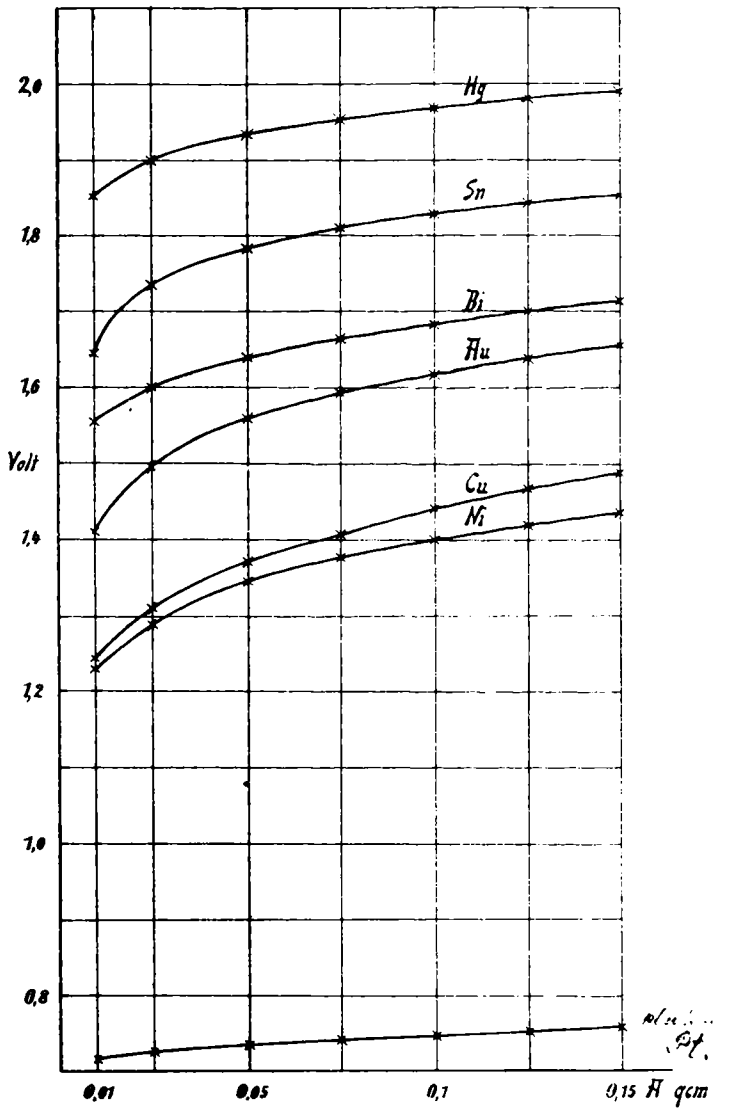


Fig. 15.

IX. Zusammenfassung der Hauptresultate.

Bei der im stationären Zustand befindlichen Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter deutlicher Wasserstoffentwicklung wurden, unter

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

Verwendung einer Platinanode, für das Kathodenpotential an verschiedenen Metallen folgende Verhältnisse durch direkte Potentialmessungen experimentell festgestellt:

1. Das Kathodenpotential (die Überspannung) wächst mit steigender Stromdichte stark, so dass eine zahlenmässige Angabe derselben nur bei gleichzeitiger Angabe der Stromdichte sachgemäss ist.

2. Eine Reihe von Metallen (Blei, Kadmium, Silber, Kupfer) zeigen unter Umständen als Kathoden deutlich zwei verschiedene Polarisationszustände, welche als Elevations- und Depressionszustand unterschieden wurden. Dieselben beruhen auf einer — vermutlich chemischen — Verschiedenheit der Elektrodenoberfläche, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

3. Bei fast allen Metallen zeigt das Kathodenpotential während der Elektrolyse langsame zeitliche Veränderungen.

4. Der Verlauf dieser zeitlichen Änderungen ist bei vielen Metallen im hohen Masse davon beeinflusst, ob während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit Zutritt zu der Kathode hat oder nicht. Die Anodenflüssigkeit hat im allgemeinen das Streben, die Kathodenpotentiale zu erniedrigen. Bei den unter 2. genannten Metallen kann sie unter Umständen während der Elektrolyse den Elevationszustand sprungweise in den Depressionszustand umwandeln.

5. Umgekehrt werden die meisten Metalle bei Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit aus dem Depressionszustand in einen Elevationszustand gebracht, was bei Blei und Kadmium wiederum sprungweise erfolgen kann.

6. Bei vielen Metallen hängt ferner das Potential für eine bestimmte Stromdichte ab von der Stromdichte, mit welcher die Kathode vorher polarisiert wurde, so dass an ihnen präzise Angaben nur für den Fall gemacht werden können, dass sie ausschliesslich mit einer Stromdichte polarisiert wurden.

7. Der primäre Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Potential wurde am Blei zum mindesten nur gering befunden. Dagegen macht sich ein solcher auf die Stabilität der Potentiale dahin geltend, dass schwammige Kathoden labilere Potentiale haben und speziell weit leichter den Depressionszustand annehmen und denselben schwerer verlieren, als polierte.

8. Eine genauere Angabe der Überspannung für ein Metall (ausser Quecksilber und platiniertes Platin) als auf höchstens 0·01 Volt ist unzweckmässig, weil die von Fall zu Fall gefundenen Werte infolge der Unmöglichkeit, den Polarisationszustand scharf zu definieren, ziem-

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM

lich stark differieren. Es seien hier die zeitlich maximalen Werte für das Potential ε und die Überspannung π (Elevationswerte) in Volt für doppeltnormale Schwefelsäure und konstant gehaltene 0·1 A. qcm Stromdichte bei ca. 12° in eine Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 12.

	ε	π
Quecksilber	1·974	1·30
Blei, poliert	1·97	1·30
rauh	1·90	1·23
Kadmium	1·89	1·22
Zinn	1·82	1·15
Wismut	1·67	1·00
Gold	1·62	0·95
Silber	1·60 (?)	0·93 (?)
Kupfer	1·46	0·79
Nickel	1·41	0·74
Platin, platiniert	0·745	0·07

9. An Quecksilber und an rauhem und poliertem Blei wird bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit das zeitliche Polarisationsmaximum fast momentan erreicht, bei Kadmium etwas langsamer, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten. Dagegen steigt an Kupfer, Nickel, Gold und blankem Platin das Kathodenpotential bei gleichbleibender Stromdichte stundenlang an, an Platin konnte ein Maximum überhaupt nicht erreicht werden.

10. An Quecksilber und platiniertem Platin bleibt das Kathodenpotential konstant und zeigt sich auch von der vorherigen Strombeanspruchung der Kathode unabhängig.

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0·107.

12. An allen Metallen sinken die Potentiale mit steigender Temperatur, doch wurde für Quecksilber konstatiert, dass trotzdem der Wert für b mit der Temperatur steigt.

13. An Quecksilber und Blei wurde das Kathodenpotential mit der Verdünnung der Schwefelsäurekonzentration wachsend gefunden, doch ist der Unterschied innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentration verhältnismässig gering.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

Brought to you by | University of Michigan-Flint
Authenticated
Download Date | 6/12/17 10:10 AM