

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE POLARISATION
UND ÜBER ELEKTRODENVORGÄNGE.

Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.

Von Eugen Spitalsky,

Durch die in den letzten Jahren erschienenen und immer weiter in englischen und amerikanischen Zeitschriften erscheinenden Publikationen¹⁾ über die elektrochemische Polarisation mit Unterbrechung des polarisierenden Stromes und besonders durch die in den letzten Heften des Journ. Chem. Soc. London erschienene Arbeit von Glasstone²⁾ sehe ich mich veranlaßt, diesen kurzen Auszug aus den Resultaten der von mir noch vor dem Kriege begonnenen und weiter mit meinen Mitarbeitern, besonders mit Herrn Pamfilov und Saykov fortgeführten Arbeit zur Kenntnis der Fachgenossen hier zu bringen. Die Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Arbeiten verzögerte sich erstens dadurch, daß ich diese systematische ziemlich umfangreiche, mit großen Störungen bei äußerst schweren Verhältnissen geführte Untersuchung immer noch nicht für abgeschlossen halten konnte, zweitens aus denselben äußeren Gründen³⁾. In der nächsten Zeit hoffe ich dazu kommen zu können, die experimentellen durch die neuen Versuche erweiterten Resultate systematisch zu veröffentlichen.

Nach den zahlreichen Untersuchungen über die elektrochemische Polarisation und besonders von Le-Blanc, Foerster u. a.⁴⁾ scheint es sehr wahrscheinlich zu sein, daß die während des Stromdurchganges gemessenen Spannungswerte der Elektrode nicht den Zustand der Elektrode selbst im Zusammenhang mit den an der Elektrodenoberfläche und im Innern der Elektrode stattfindenden elektrochemischen Prozessen wiedergeben können, weil diese Größen die resultierenden summarischen Erscheinungen an der Elektrode inklusive die Diffusionsspannung, den Übergangswiderstand, die Gashaut- und Gasbläschenbildung u. a. mitumfassen.

Das Studium der während und infolge der Elektrolyse an der Elektrode selbst stattfindenden Prozesse und Veränderungen erfordert die Messung ihres Potentials nach Unterbrechung des Polarisationsstromes, und so kam man zu der tatsächlichen Anwendung der noch von Le-Blanc

seinerzeit empfohlenen Stimmgabelunterbrechungsmethode¹⁾ und dann zur Anwendung eines rotierenden Kommutators bzw. der Oszillographenmethode von Le-Blanc²⁾.

Abgesehen von den Einzelheiten, haben alle diese Methoden den gemeinsamen Nachteil, daß man dabei die Elektrolyse praktisch mit einem pulsierenden immer unterbrochenen Strom führt, so daß man schließlich eine noch künstlich durch die Übereinanderlagerung der wahrscheinlich mit verschiedener Geschwindigkeit und bestimmten Hysteresiserscheinungen verlaufenden Polarisation und Depolarisation (Entladung) hervorgerufene Verwicklung der auch ohnehin schon recht komplizierten Erscheinungen vor sich hat, die den Bedingungen der Elektrolyse mit Gleichstrom nicht entsprechen.

Ich stellte mir deswegen die Aufgabe, eine Untersuchungsmethode auszuarbeiten, die folgende Bedingungen erfüllen soll:

Man muß das wirkliche Potential der polarisierten Elektrode in verschiedenen in gewissen Grenzen regulierbaren Zeitintervallen innerhalb erster Sekundenteile nach der Unterbrechung des Polarisationsstromes messen und auf diese Weise die Geschwindigkeit der Selbstdepolarisation der Elektrode verfolgen können.

Die dazu notwendige Unterbrechung des Polarisationsstromes muß aber andererseits den Verlauf der normalen Elektrolyse nicht stören, wozu die Unterbrechungsintervalle nur den kleinsten Teil der Elektrolysedauer ausmachen sollen.

Durch vorherige Untersuchung der Depolarisationsgeschwindigkeit soll man die für den gegebenen elektrochemischen Prozeß spezifischen Zeitintervalle nach der Unterbrechung des Polarisationsstromes feststellen, innerhalb deren die durch den Stromdurchgang selbst hervorgerufenen Überspannungen schon verschwunden sind, diejenigen aber, die dem durch die Elektrolyse bedingten Zustand der Elektrode entsprechen, noch intakt bleiben. Durch die Festhaltung so gefundener Zeitintervalle soll man die während längerer Elektrolyse an der Elektrode selbst stattfindenden Erscheinungen messend verfolgen können.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde von mir ein spezieller sehr langsam rotierender (10 bis 30 Umdrehungen pro Minute) Kommutator gebaut (Fig. 1), der die Möglichkeit gibt, die drei Momente, die Ausschaltung des polarisierenden Stromes, die Einschaltung auf die kürzeste Zeit des Meßstromkreises und seine Wiederausschal-

¹⁾ Newbery, Journ. Ch. Soc. **105**, 2419; **109**, 1051, 1066, 1117, 1359; **111**, 470; **119**, 477; **121**, 7; Journ. Am. Ch. Soc. **41**, 1887, 1895; **42**, 2007; Goodwin and Knobel, Trans. Am. Electr. Soc. **37**, 617; Bennet and Tomphson, Journ. phys. chem. **20**, 296; Smith and Martin, Journ. Am. Ch. Soc. **38**, 2577; **40**, 1508; Harding and Smith, Journ. Am. Ch. Soc. **41**, 1892, 1897; Smith, Trans. Am. Electr. Soc. **34**, 177; McInnes, Adler and Contieri, Journ. Am. Ch. Soc. **41**, 194, 2013, u. a.

²⁾ Glasstone, Journ. Ch. Soc. **125**, 250 (1924).

³⁾ Eine kurze Mitteilung wurde von uns in den „Nachrichten des polytechnischen Instituts von Iwanowo-Wosnesensk“ im Jahre 1921 Nr. 3 S. 66—69 veröffentlicht.

⁴⁾ Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Bredigs Handbuch 1922.

¹⁾ Le-Blanc, Z. El. Ch. **5**, 469 (1890).

²⁾ Le-Blanc, Abh. d. Bunsen-Ges. **3** (1910).

zung und die Wiedereinschaltung des Polarisationsstromes automatisch zu bewerkstelligen und ihre Aufeinanderfolgemomente in gewissen Grenzen nach Belieben zu regulieren, wodurch auch die Zeitintervalle, wo die Zelle stromlos und stromdurchflossen ist, variiert werden.

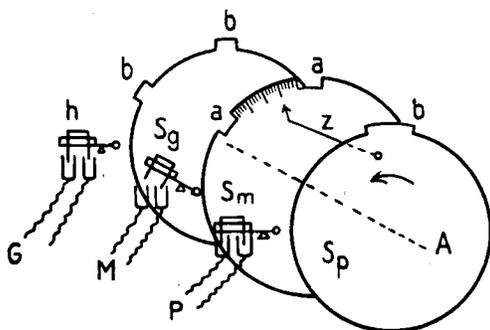


Fig. 1.

Es wird dies dadurch erreicht, daß drei auf der Kommutatorachse *A* parallel sitzende gegeneinander in der Drehungsrichtung genau verstellbare Scheiben S_p , S_m , S_g jede einzeln bei jeder Umdrehung des Kommutators durch den auf ihrer Peripherie sich befindenden entsprechend kleinen Ausschnitt (*a*) resp. Ansatz (*b*) den einer jeden Scheibe gegenüber leicht beweglich montierten Hebel (*h*) hebt oder frei läßt, wodurch seinerseits der jedem einzelnen Hebel entsprechende Stromkreis, d. h. der Polarisationsstrom (*P*), der Meßkreis (*M*) und das auf sich selbst geschlossene Nullinstrument (*G*) mittels der Platindraht-Quecksilberkontakte geschlossen oder geöffnet wird.

Bei jeder Umdrehung des Kommutators wird der Polarisationsstrom einmal für eine durch die Länge des Ansatzes (*b*) an der Polarisations-scheibe S_p bestimmte Zeit geöffnet und dann wieder geschlossen, so daß die Zeit der Stromlosigkeit der Zelle meistens ungefähr von einem zehntel bis einem zwanzigsten Teil der Stromdauer ausmacht. Dicht vor der Unterbrechung des Polarisationsstromes wird der Meßstromkreis geschlossen (gleichzeitig das Nullinstrument freigemacht) und die Spannung der zu untersuchenden Meßelektrode gegen eine Normalelektrode nach der Kompensationsmethode mit einem Saitengalvanometer als Nullinstrument und einem noch extra eingeschalteten induktionsfreien Widerstand von ungefähr 20000 Ohm momentan gemessen. Nach der darauffolgenden Unterbrechung des Polarisationsstromes wird je nach der Stellung¹⁾ der Meßscheibe S_m gegenüber der Polarisations-scheibe S_p nach einem genau bekannten Zeitintervall der Meßstromkreis wieder geschlossen und das Potential der Elektrode im stromfreien Zustande ge-

¹⁾ Die Stellung der Meßscheibe S_m wird durch den geteilten Bogen auf derselben und der an der Scheibe S_p befestigten Zeiger *Z* genau angegeben.

messen, worauf dann der Polarisationsstrom wieder eingeschaltet wird. Als ganz genügend empfindliche und momentan reagierende Nullinstrumente haben uns die Permanentmagnetsaitengalvanometer¹⁾ sehr gute Dienste geleistet.

Vor jeder quantitativen Untersuchung eines elektrochemischen Prozesses muß man sich immer speziell überzeugen, daß die sich während der Stromunterbrechung mehr oder weniger depolarisierende Meßelektrode nach der Wiedereinschaltung des Polarisationsstromes, bevor die nächste Unterbrechung kommt, sich vollständig erholt, d. h. daß ihre der gegebenen Stromdichte und sonstigen Bedingungen entsprechende Spannung wieder dieselbe wird, wie vor dem Stromunterbrechungsmomente und andererseits, daß diese Größe im Verlauf der längere Zeit dauernden Elektrolyse ebenso konstant bleibt resp. einen genau gleichen Gang mit der Zeit aufweist, wie unter denselben Bedingungen ohne Stromunterbrechung überhaupt. Hier liegt eben der prinzipielle Unterschied zwischen der von mir ausgearbeiteten Methode und allen Messungen mit schnell rotierenden, den Polarisationsstrom symmetrisch unterbrechenden Vorrichtungen.

Die genaue Verstellung der Meßscheibe gegenüber der Polarisations-scheibe Grad für Grad gibt die Möglichkeit, die Änderungen der Potentialwerte der Meßelektrode nach der Unterbrechung des Stromes mit der Zeit, d. h. die Geschwindigkeit ihrer Selbstentladung innerhalb der ersten Sekunde resp. Sekundenteile bis auf ein Hundertstel der Sekunde genau zu verfolgen und andererseits durch die Festhaltung einer bestimmten Stellung der Meßscheibe gegenüber der Polarisations-scheibe die Änderungen des Elektrodenzustandes im Verlauf längerer Elektrolyse und im Zusammenhang mit verschiedenen Elektrolysefaktoren, wie z. B. Rühr-geschwindigkeit, Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten, chemische Depolarisation usw. zu untersuchen.

Ich will davon absehen, die experimentellen Resultate unserer zahlreichen Messungen meistens an Platinelektroden in Schwefelsäurelösungen und anderer Elektroden, wie z. B. Eisen, Nickel, Silber und Quecksilber, die den Gegenstand spezieller Publikationen bilden werden, hier wiederzugeben, ich möchte hier nur einige allgemein zusammengefaßte Ergebnisse andeuten.

Die Geschwindigkeitskurven der Selbstentladung einer polarisierten Elektrode sind bis auf 1 bis 2 Zentivolts gut reproduzierbar, während der Unterschied zwischen der Spannung der Elektrode in stromdurchflossenem und dem Potential derselben in stromlosem Zustande meistens mehrere Zehntel Volt beträgt.

Der kinetische Verlauf dieser Selbstentladungs-kurven ist für den gegebenen elektrochemischen

¹⁾ M. Edelmann, München.

Prozeß und seine Bedingungen, wie das Elektrodenmetall, die Zusammensetzung der Elektrolyten, die Diffusionsverhältnisse usw. charakteristisch, und insbesondere lassen sich bis zu einem gewissen Grade die höchst labilen während des Stromdurchganges an der Elektrodenoberfläche sich abspielenden und die elektrische Energie verbrauchenden Vorgänge von den tieferen Änderungen des Elektrodenzustandes selbst unterscheiden. Es ließen sich z. B. auf diese Weise die Vorgänge, die eine Silber- elektrode in zyankalischer Lösung passiv machen und die höchstwahrscheinlich auf der Bildung einer neuen Phase an der Elektrodenoberfläche tatsächlich beruhen¹⁾, durch den für diese Verhältnisse spezifischen Verlauf der Entladungskurven leicht erkennen. Andererseits an der Platinsauerstoff- elektrode, wo die Umwandlungsvorgänge des atomaren in den molekularen Sauerstoff und ihre Diffusion die Polarisation der Metallelektrode bestimmen, ergaben sich höchst bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten im Verlauf der Entladungskurven bei der Variation der Stromdichte.

Sehr verschieden verlaufen auch die Entladungs- zeitkurven einer polarisierten Sauerstoffelektrode in Ab- bzw. Anwesenheit eines chemischen Depolari- sators und ganz besonders in ihrer Abhängigkeit von der durch die schnelle Rotierung der Elektrode selbst bewirkten Rührgeschwindigkeit der Lösung.

Ganz eigenartig liegen die Verhältnisse bei der mit Wasserstoff polarisierten glatten Platinelektrode, wo die Wiedereinschaltung des Polarisationsstromes nach seiner auch noch so kurzen Unterbrechung nicht immer schnell genug den vor der Unter- brechung gewesenen Zustand der Wasserstoff- elektrode wieder herzustellen imstande ist, so daß sogar diese Methode für die Untersuchung einer glatten Platinkathode auch nicht ohne spezielle Anpassung anzuwenden ist.

Das Studium der mit Sauerstoff polarisierten glatten sowie platinieren Platinanoden zeigte nun

¹⁾ Vgl. E. Spitalsky, D.R.P. 225873 (1909).

im allgemeinen, daß der Verlauf ihrer Spannungs- werte (unter Stromdurchfluß) und Potentialwerte (nach Unterbrechung des Stromes) während längerer Elektrolyse ein sehr verschiedener ist. Während nämlich die Spannung der Elektrode im Verlaufe der Elektrolyse in der ersten Zeit ziemlich schnell ansteigt und innerhalb 10 bis 20 Minuten ein Maximum erreicht, um dann wieder sehr langsam abzufallen¹⁾, zeigen ihre Potentialwerte ein un- unterbrochenes langsames Ansteigen auch in dem Intervall, wo die Spannung sinkt.

Noch komplizierter und sehr bemerkenswert liegen die Verhältnisse bei der parallelen Ver- folgung dieser beiden Größen unter gleichzeitiger Variation der Stromdichte. Während die Spannungs- werte der Elektrode mit der Vergrößerung resp. Verminderung der Stromdichte ein paralleles starkes Ansteigen resp. Abfallen aufweisen, zeigen die Potentialwerte einen eigentümlichen mit dem Ver- lauf der Spannungswerte sehr kompliziert verbun- denen selbständigen Gang, indem die Potential- werte während der Elektrolyse immer weiter bis zu einem schwer zu erreichenden Grenzwerte an- steigen, ob man mit der Stromdichten nun auf- oder abwärts geht.

Daß sich bei uns so komplizierte Verhältnisse ergeben, entspricht vollständig der wahrscheinlich höchst verwickelten Natur der Erscheinungen an der Oberfläche und in der Tiefe der Metallelektrode selbst, und es scheint mir, daß die syste- matische Anwendung und weitere Anpassung der von mir ausgearbeiteten Methode schließlich doch der direkteste Weg sein wird, um den ebenso komplizierten wie interessanten Erscheinungen bei der Entladung der Ionen und besonders der Ionen der gasförmigen Stoffe experimentell und nicht nur abstrakttheoretisch näherzutreten zu können.

(Eingegangen: 17. Juni 1924.)

¹⁾ Vgl. Foerster und Müller, Z.El.Ch. 8, 527 (1902); Foerster und Piguët, ebenda 10, 74 (1904).

DIE KATALYTISCHE ZERSETZUNG DER AMEISENSÄURE. III.

(Mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.)

Von *Erich Müller* und *Friedrich Müller*.

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ wurde über die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in wäßriger Lösung in Wasserstoff und Kohlensäure durch Osmium berichtet. Das gesamte Beobach- tungsmaterial wies unzweideutig darauf hin, daß dieses Metall seine katalytische Wirkung nur aus- züben vermochte, wenn es in hochdispenser Form vorlag. Zu demselben Resultat führten die Untersuchungen über die katalytische Zersetzung, die dieses Metall beim Formaldehyd in wäßriger

Lösung bewirkt¹⁾. Eine höchst disperse Form wurde in der Weise erzielt, daß man der Lösung der Ameisensäure nicht das auf irgendeinem Wege gesondert hergestellte Metall, sondern eine seiner Verbindungen zusetzte. Indem die Ameisen- säure selbst diese zu Metall reduzierte, kam sie unmittelbar mit ihm während einer Zeit in Be- rührung, wo es aus dem atomdispersen Zustand in eine gröber disperse Form überging. Die auf diesem Wege erzielte Beschleunigung der Reak-

¹⁾ Z.El.Ch. 28, 307 (1922); 29, 396 (1923).

¹⁾ B. 54, 3214 (1921); Ph.Ch. 107, 348 (1923).