This paper is in a collection of

"Historic Papers in Electrochemistry"

which is part of

Electrochemical Science and Technology Information Resource (ESTIR)

(http://electrochem.cwru.edu/estir/)

Wilson Annex
QD450
.24
Bd.50
1905

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

FÜNFZIGSTER BAND

MIT 92 FIGUREN IM TEXT

UND DEN BILDNISSEN VON WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF IN HELIOGRAVÜRE

UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA
PROPERTY OF
LIBRARY
AT CHAPEL HILL

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1905

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).

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 orientiereuder 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.

wendeten Methoden allzu u
der frühern Arbeiten[1]) b
Beetz (1880) scheint der
an den einzelnen Elektrode
Anzahl von Bearbeitungen
den behandelten Fragen sin
folgt worden, und in manc
nur als Bestätigung oder E

Ich habe mich — mein
Untersuchung der Wassers
felsäure beschränkt, und
Zustände der Elektrolys
lung in Betracht gezogen[2])

Die Versuchsanordnung
dung der Elektrolyse zur Du
mässig ist. Als Mass fü
ausschliesslich die Stro
und in Ampère pro qcm (A

Die Beschränkung
lyse mit deutlicher Was
Erachtens die Auffassu
eine Übersättigungsersc
von vornherein aus. Da
auch nicht quantitativ, so
welche ohne diese Beschrän
dem Begriff der Übersättigu
bescheidene Rolle zuweisen

Der Beschränkung auf

[1]) Eine Zusammenstellung
folgenden sind nur solche Autor
unter ungefähr den gleichen Pol

[2]) Die Verschiedenheit der
in angesäuertem Wasser im sta
auf Helmholtz' Veranlassung P
21, 69. 1884). Pirani gibt auch
Befunde, auf welche verwiesen s
sich nicht ersehen, bei welchen
dass ich seine Befunde der Höhe
kann. Die Reihenfolge der Met
Cd stimmt bis auf die Vertausch
fundenen überein.

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.

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).

Mein Resultat steht ab
funden von Haber und Ru
Polarisation und Stromdicht
Haber und Russ fanden
garithmische Beziehung zw
hängigkeit ist also der Forn
handen ist oder nicht[2]).

Man kann nach dem
nicht ohne weiteres von
sondern man müsste das R

angeben, worin a und b Kon
dichte bedeutet. Da aber d
für Quecksilber gilt, und b
Polarisation und Stromdicht
stellen lässt, so ist man bis
larisation oder Überspannu
beziehen, wie das im folge

2. Bei den meisten M
Wasserstoffpolarisation auss
von Umständen beeinflusst,
flächenbeschaffenheit, expe
lassen.

Allerdings ist gerade d
beschaffenheit in mech
geringer, so dass z. B.
wenig verschiedene Polari
den meisten Metallen noch
vielleicht in einer chemisch
diese ihrerseits wiederum
mechanischen Oberflächenb

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193
[2]) Zu der gleichen Beziehu
die Gesamtpolarisation an Kohl
langt, doch sind naturgemäss di
der Messbereich derselben nur
[3]) Über die Abhängigkeit d
früher viel gearbeitet worden, s
eingehendsten von Roszkowsk
bei Platin einen grossen, bei S
einen unerwartet geringen Einfl

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.

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.

Die Ursache der Depr
— wahrscheinlich chemische
wird hervorgerufen von eine
lyten zugeführten Stoff. D
Produkte anodischer Oxydati
naheliegende Annahme, dass
gen Platin handle, welche si
Kathode abscheiden, vermag
klären, nicht aber das gesam
muss ich die Frage nach
lassen. Weitere Versuche üb
sind im Gange.

Die Existenz zweier kath
Metall erinnert an die Beob
u. dgl. Ob aber zwischen bei
hang besteht, ist zum minde
diese Frage erscheint bei
zweckmässig. Eine Verschi
gegenüber Kadmiumsulfatlös
Elevations- und Depressions

4. Nur am platinierten
dieselbe Stromdichte das Ka
andern Metallen zeigt das P
zeitliche Veränderungen.

Bei Ausschluss der Anod
Blei ein zeitliches Polari
bei Kadmium etwas langsam
bei Zinn und Wismut inner

Dagegen steigt bei Au
Nickel, Gold und blankem Pla
Stromdichte stundenlang an,
haupt nicht erreicht werden.

An allen diesen Metallen
potentials stark beeinflusst d
bei den letztgenannten hat e
während des Anstiegs des K
gehen desselben zur Folge.

Es liegt daher nahe an
sich von vornherein in einer
sam durch den Kathodenv

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

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).

höchsten an Blei erzielten Ka
silber unter gleichen Ver
fallen. Es spricht dies daf
Grenze der Potentialmöglichke
des Metalls unabhängig ist.

Ein solches Ergebnis st
fassung des Wesens der Übersp
ausgesprochen habe. Nach
förmigen Wasserstoffs an der
Zeit braucht. Dagegen sehe
die Entionisierung der Wasse
digkeit verlaufe. Dann ist di
irgend einer Form zwangsweis
und dieser zwangsweisen Ans
Wasserstoff wird die Überspa
trolyse ihre Existenz verdank
sein von der Konzentration j

Vom Standpunkte dieser
spannung an Blei und an
jenes Vorgangs ohne katalytisc
Überspannungen durch kata
durch die Kathodenmetalle z
Platin ihr Maximum erreiche

Die oben erwähnte exper
Beziehung zwischen Kathode
diese Vorstellung rechnerisch

Zu diesem Zwecke wird
Zustand der Elektrolyse
vermehrung jenes Wasserstoff
Konzentrationsverminderung d
von Atmosphärendruck für je
ist aber, wenn man vom Reststr
für letztere gilt, wenn sich
einigen, und k die Geschwind
menen Vorgangs ist, die Bezi

—

Bei der meiner Ansicht nach

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

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).

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

Für den stationären Zustand der Elektrolyse erhält man die Beziehung:

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

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.

weil ich mich wiederholt übe
Zustand befindlichen, unter k
den Elektrolyse künstliche B
Einfluss auf die Potentialhöhe

So bleibt nur die Auslegu
welche denen von Haber un
ständig oder unrichtig seien.

Haber und Russ bespre
eine Abweichung vom Gasge
Kathodengrenzschicht zwang
kation, welche bei den Hab
bei den hier in Betracht ko
bildung allein und endlich be
schriebenen Versuchen die R
gleichzeitig besorgt, nicht de
trierter Lösungen folgen. Die
man die Ansicht bevorzugt, da
Wasserstoffs oder von labilen
Konzentration ohne weiteres g
schon Haber und Russ hebe
achtungen bezüglich der oben
ohne weiteres einzuschliessen
troden auf den Wert von b in

$\varepsilon =$

von Einfluss sei. Analoges f
schiedenen Metallen und in
wäre also die weitere Annahm
Gesetz von Fall zu Fall ände
zunächst einen praktischen W
lich ihre Zuflucht zu der An
Gashaut, deren ständiger Ver
aufwand bedinge, der sich zu

[1]) Brunner (Diese Zeitchr. 4
trolytischen Wasserstoffentwicklung
den Fall, dass die Überführung absi
in der Grenzschicht also absichtlich
also denen meiner Versuche geradezu
ners auf die von mir untersuchten

[2]) Vergl. hierzu Ostwald, Le
Luggin, Diese Zeitschr. 16, 700 (1

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:

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

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).

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).

ausbildenden Potentialanstiege
gunsten der Haberschen Auf

Dem gegenüber ist zu be
meinen Versuchen gerade bei
polarisation, Blei und Quecks
Kathodenpotentials nicht oder

Dieser Umstand, und noc
Metallen mit höchster Übersp
ziehung zwischen ε und I am
nen mir gegen die Erklärung
durch die verschiedene Dicke

Ich möchte daher bis au
fassung bleiben, welche die
katalytische Wirkung der Ka
Wasserstoffgasbildung zurückf
zustand sind dann ebenfalls
schleunigung jenes Vorgangs
Schwierigkeiten macht, weil o
wahrscheinlich wird, dass die
schiedenheiten der Kathodeno

Eine scheinbare Schwier
gegenseitige Übergehen von
an Kadmium. Diese Schwieri
denkt, dass, wie das Experim
flüssigkeit sich bekämpfen.
Elevationszustand sich eine Z
durch äussere Einflüsse oder i
fläche an einer Stelle die De
sich konzentrieren und dadur
vorgang geschwächt werden.
führen, wie ihn meine Kurve
die beiden Zustände ihre Exis

Ganz analog, wenn eine
trode sich unter der Wirku
Stelle, welche in den Elevati
stromlos, dadurch wird die Str
Kathodenvorgangs an den übri
sprunghafte Änderung des Po

Zum Schluss sei noch d
silber bei verschiedenen Temp

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

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.

I. Präzisierung der I Kathodenpote

Kathodenpotential.
„direkt bestimmt“ wurden,
Kathode und des Elektroly
Quecksilber-Merkurosulfatelek
Kraft dieser galvanischen Ke
mit positivem Vorzeiche
tialen ε die sogenannten abs
hat man von ihnen das abs
nach Ostwald und Wilsmo
0·951, für Normalschwefelsäu

Zur bessern Verdeutlichu
Bleikathode in doppeltnorm
durchflossen, ergab mit der M
motorische Kraft von 1·93 V
sigkeit um 0·979 Volt positiv

Unter der kathodisch
Stromdichte sei im folgende
Potentialdifferenz verstanden,
Kathode gegen eine reversi
sich aus dem eben definier
des Potentials der reversible
sulfatelektrode (0·674 für
Schwefelsäure)[3]).

In dem oben gebrauchte
Bleikathode $1{\cdot}93 - 0{\cdot}674 = 1$
(Potentialdifferenz gegen die
rührt dieses auf den ersten
die reversible Wasserstoffelek
stromdurchflossene Bleikatho
Überspannung die beiden
Elektrolyt und Elektrolyt—B
$= 1{\cdot}256$.

Aus diesen Erörterunger

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **36**, 9

[2]) Die Stromdichte wird im „Ampère pro qcm“ angegeben we

[3]) Wilsmore, Diese Zeitsc