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
.Z4
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

Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung.

Von

Julius Tafel und **Kurt Naumann.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen elektrolytischer Reduktionswirkung und Kathodenpotential im stationären Zustand der Elektrolyse[1]) sind in den letzten Jahren hauptsächlich von Haber und seinen Schülern, dann von Walter Loeb[2]) ausgeführt worden. Die neuesten der darüber berichtenden Publikationen von Russ[3]) und von Haber und Russ[4]) enthalten neben gründlichem Versuchsmaterial und eingehenden theoretischen Auseinandersetzungen eine wertvolle Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und eine eingehende Diskussion verschiedener über den Gegenstand geäusserter Ansichten, auf die wir uns im folgenden mehrfach beziehen werden.

Haber sowohl wie Loeb haben ihre Experimente an leicht reduzierbaren Stoffen, in der Hauptsache Nitrokörpern, ausgeführt; auch nachdem der eine von uns gezeigt hatte, dass man elektrolytisch Reduktionen erzielen kann, welche auf anderm Wege nicht erreichbar sind. Die Wahl leicht reduzierbarer Stoffe hat für die Inangriffnahme des Problems den Vorteil, dass solche bei mässigen Konzentrationen noch mit ziemlich hohen Stromdichten reduziert werden können, ohne dass Wasserstoffentwicklung eintritt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stromstärke eindeutig gemessen wird.

Im Gegensatz hierzu haben uns von vornherein die Verhältnisse bei der Reduktion jener schwer reduzierbaren Stoffe, wie Kaffeïn, besonders interessiert, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht redu-

---

[1]) Erich Müller (Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1. 1901) hat den Einfluss von Depolarisatoren auf das Kathodenpotential in beinahe stromlosem Zustand untersucht.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 418 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **44**, 641 (1903).

[4]) Diese Zeitschr. **47**, 257 (1904).

ziert werden können, ohne dass gleichzeitig Wasserstoffgas entbunden wird. Dieses Interesse stieg, als sich ergeben hatte, dass solche schwer reduzierbare Stoffe nur an Kathoden aus bestimmtem Material reduzierbar seien, und als die ersten Untersuchungen das Vorliegen einer überraschend einfachen Gesetzmässigkeit vermuten liessen, nach welcher die Reduktionswirkung einer Kathode auf solche Substanzen nur oder wenigstens in der Hauptsache von dem Widerstand (Überspannung) abhängig sei, welchen die Kathode der Wasserstoffentwicklung entgegensetzt.

Der Prüfung der Richtigkeit dieser Vermutung waren in erster Linie die im nachfolgenden beschriebenen Versuche gewidmet. Wir waren also im Gegensatz zu Haber und Loeb geradezu auf Elektrolysen angewiesen, bei denen neben der Reduktionsreaktion Wasserstoffentwicklung statthat, und weiter interessierte uns vorzüglich der Zusammenhang zwischen der Reduktionswirkung und dem Kathodenpotential, welches an der betreffenden Kathode bei der Elektrolyse ohne Depolarisator, aber sonst gleichen Bedingungen herrscht. Erst in zweiter Linie kam für uns das während der Reduktion herrschende Kathodenpotential in Betracht, für dessen Höhe wir in günstig gelagerten Fällen Beziehungen analoger Form nachweisen konnten, wie sie Haber bei der Reduktion des Nitrobenzols gefunden hat.

Die Bemühungen, die „Überspannungen" der verschiedenen Metalle, welche Caspari[1]) nur für den beinahe stromlosen Zustand der Kathoden bestimmt hatte, unter Stromverhältnissen kennen zu lernen, wie sie zu brauchbaren Reduktionsversuchen notwendig sind, haben zu den in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Resultaten geführt. Die nachfolgenden Versuche sind denen der ebengenannten Abhandlung ständig parallel gegangen. Sie liegen wie jene schon seit mehr als Jahresfrist fertig vor, aber ihre Publikation ist durch berufliche Abhaltung des einen von uns verzögert worden[2]).

Unsere Versuche erstrecken sich in der Hauptsache auf die Reduktion von Kaffeïn in schwefelsaurer Lösung. Im Anschluss daran haben wir eine Anzahl von Versuchen mit Succinimid aufgenommen. Eine genauere Untersuchung über das Verhalten des Succinimids, welches in mancher Beziehung von dem des Kaffeïns abweicht, hat Herr Bruno Emmert gemeinschaftlich mit dem einen von uns ausgeführt. Über sie soll besonders berichtet werden.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

[2]) Bei der Abfassung der vorliegenden Abhandlung wurde die Dissertation von Dr. Naumann benutzt, welche am 10. Juli 1903 der philosophischen Fakultät in Würzburg vorgelegt wurde.

Unsere Versuche haben i
tigung der früher gezogenen
Reduktionswirkung und Übers
haben nur drei Metalle ge
ebenso Succinimid reduzi
Kadmium, also die, welch
haupt in Betracht komm
besitzen.

Aber auch an Blei tritt d
zien nicht ein, wenn es kün
welchem es in reiner Schwef
ringe Überspannung) zeigt.

Solches konnten wir erre
den Abhandlung geschilderten
langdauerndes Polarisieren unt
Legieren des Bleies mit Zinn
Fällung minimaler Mengen an

In allen diesen Fällen b
das Kathodenpotential, unter
versuchs, in reiner Säure un
Fall 1 und 3 erhebt sich un
die Überspannung von selbst v
tionsvermögen wiederkehrte, so
oben überschritt.

Diese untere Grenze des
eine nachweisbare Reduktion
von 0·04 bis 0·125 A. qcm z
sich daraus, dass der Bereich
Reduktion von Kaffeïn, Succin
dünnter Schwefelsäure in Bet
die obere Grenze mit 2 Volt
für die Reduktion verwendbare
Quecksilber und Blei nicht ge
gefunden werden kann.

Nach den in der vorherge
taten würde das Zinn mit ei
Säure bei 0·1 A. qcm noch

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 197 (19

[2]) Bezogen auf eine Quecksill
hende Abhandlung, Kapitel I.

Unsere Versuche haben im grossen und ganzen eine volle Bestätigung der früher gezogenen Schlüsse[1]) über den Zusammenhang von Reduktionswirkung und Überspannung einer Kathode gebracht. Wir haben nur drei Metalle gefunden, an denen sich Kaffeïn und ebenso Succinimid reduzieren lassen: Quecksilber, Blei und Kadmium, also die, welche unter den in saurer Lösung überhaupt in Betracht kommenden die höchste Überspannung besitzen.

Aber auch an Blei tritt die elektrolytische Reduktion beider Agenzien nicht ein, wenn es künstlich in einen Zustand gebracht ist, in welchem es in reiner Schwefelsäure ein tiefes Kathodenpotential (geringe Überspannung) zeigt.

Solches konnten wir erreichen 1. mittels der in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten „Depression des Kathodenpotentials" durch langdauerndes Polarisieren unter Zutritt der Anodenflüssigkeit; 2. durch Legieren des Bleies mit Zinn oder Antimon; 3. durch elektrolytische Fällung minimaler Mengen anderer Metalle auf der Bleioberfläche.

In allen diesen Fällen blieb eine Reduktionswirkung aus, wenn das Kathodenpotential, unter den Stromverhältnissen des Reduktionsversuchs, in reiner Säure unterhalb einer gewissen Grenze lag. In Fall 1 und 3 erhebt sich unter Umständen während der Elektrolyse die Überspannung von selbst wieder, dann zeigte sich, dass das Reduktionsvermögen wiederkehrte, sobald die Überspannung jene Grenze nach oben überschritt.

Diese untere Grenze des Kathodenpotentials in reiner Säure für eine nachweisbare Reduktion liegt beim Kaffeïn für eine Stromdichte von 0·04 bis 0·125 A. qcm zwischen 1·6 und 1·7[2]) Volt. Es ergibt sich daraus, dass der Bereich des Kathodenpotentials, welcher für die Reduktion von Kaffeïn, Succinimid und ähnlichen Substanzen in verdünnter Schwefelsäure in Betracht kommt, ein recht kleiner ist, denn die obere Grenze mit 2 Volt ist dadurch gegeben, dass bis jetzt ein für die Reduktion verwendbares Material mit höherer Überspannung als Quecksilber und Blei nicht gefunden wurde und vermutlich auch nicht gefunden werden kann.

Nach den in der vorhergehenden Abhandlung aufgeführten Resultaten würde das Zinn mit einem Potential von 1·82 Volt in reiner Säure bei 0·1 A. qcm noch Reduktion des Kaffeïns erwarten lassen.

[1]) Diese Zeitschr. 34, 197 (1900).

[2]) Bezogen auf eine Quecksilber-Merkurosulfatelektrode, vergl. die vorhergehende Abhandlung, Kapitel I.

Tatsächlich bleibt sie völlig aus. Trotzdem behält das eben Ausgeführte Gültigkeit, denn wir haben die sonderbare Tatsache gefunden, dass Zugabe von Kaffeïn während der Elektrolyse das Potential einer Zinnkathode in verdünnter Schwefelsäure stark herabdrückt. Das Kaffeïn depolarisiert hier also, ohne nachweisbar reduziert zu werden.

Nicht minder merkwürdig scheint es uns zu sein, dass durch die Zugabe von Kaffeïn und Succinimid bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure nicht immer eine Erniedrigung des Kathodenpotentials eintritt. Kleine Mengen Kaffeïn bewirken am Blei zunächst eine geringe Erhöhung des Potentials und erst grössere eine Erniedrigung; in konzentrierterer Säure bewirken auch noch grössere Mengen Kaffeïn eine Verstärkung der Polarisation. Am Quecksilber tritt eine solche Wirkung des Kaffeïns nicht zutage, vielmehr erzeugen hier schon die kleinsten Mengen Depolarisation.

Dagegen erhöht Succinimid an Blei sowohl wie an Quecksilber das Kathodenpotential, und zwar wächst diese Wirkung mit der Menge des zugegebenen Succinimids.

Nach den Resultaten der vorhergehenden Abhandlung haben Quecksilber und Blei die gleiche Überspannung. Trotzdem wird, wie schon Tafel und Schmitz[1]) nachgewiesen haben, und wie es unsere Versuche bestätigen, das Kaffeïn an Quecksilberkathoden rascher reduziert, als unter gleichen Stromverhältnissen an Blei, und das Umgekehrte fanden wir beim Succinimid.

Wenn also unsere Versuche mit Sicherheit ergaben, dass für die Brauchbarkeit eines Metalls als Kathode bei der Reduktion von schwer reduzierbaren Substanzen in erster Linie seine kathodische Überspannung in reiner Schwefelsäure massgebend ist, so beweisen sie ebenso sicher, dass ausser diesem Leitfaktor noch ein Nebenfaktor eine Rolle spielte. Unten wird gezeigt werden, dass derselbe zweckmässig als katalytischer Einfluss des Metalls auf den Reduktionsvorgang aufgefasst wird.

Einer besondern Untersuchung bedurfte die Frage nach der Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit des Bleies auf die Reduktion, nachdem die Untersuchung der Polarisation in reiner Säure ergeben hat, dass die Überspannung von der Oberflächenbeschaffenheit nur in geringem Masse abhängig ist, und zwar so, dass polierte Bleielektroden höhere Überspannung zeigen, als „präparierte", d. h. mit Bleischwamm überzogene. Für die elektrolytische Reduktion des Kaffeïns hatte jedoch der eine von uns präparierte Elektroden besonders geeignet

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 281 (1902).

befunden, ja es wollte früher
übereinstimmende Reduktions
Bleikathoden war damals in
blieben. So war der in der
mit Vorbehalt niedergelegte
wirkung auf Kaffeïn eine Bl

Unsere neuen Versuche
richtig war. Die Reduktion
flächen geht völlig parallel m
Aber gleichzeitig geben die n
klärung für die frühern Befu
troden für den reduktionsstö
unreinigungen der Kathodenf
empfindlicher sind, als präpari
ringer & Söhne bezogene,
die Versuche verwendet. Da
Kupfer zu enthalten, welche
bei der Fabrikation herrühr
ebenso etwaige Verunreinigu
Handelsschwefelsäure konnten
und polierten Bleielektroden
Elektroden aufgenommen we
verlauf bemerkbar zu mache
der Verwendung sorgfältig in
bindung mit der in der vorhe
sondern Reinigung der Schw
schliessen. Die Notwendigke
hin, dass für präparative
elektroden beizubehalten
primär die Reduktionsgeschw

Das Succinimid übrig
Beziehung ganz anders als da
besonders berichtet werden.

Bisher ist in der Hauptsa
Reduktionswirkung und Kat
säure die Rede gewesen.

Ein weiterer Teil der na
tigt sich mit dem Kathod
Bei der Erforschung einfach
zu den Bedingungen der El

befunden, ja es wollte früher nicht gelingen, an rauhen Bleielektroden übereinstimmende Reduktionsverlaufsbilder zu erhalten, und an polierten Bleikathoden war damals in einigen Fällen die Reduktion ganz ausgeblieben. So war der in der mehrfach zitierten Abhandlung allerdings mit Vorbehalt niedergelegte Eindruck entstanden, dass zur Reduktionswirkung auf Kaffeïn eine Bleischwammschicht unerlässlich sei.

Unsere neuen Versuche haben ergeben, dass diese Annahme nicht richtig war. Die Reduktionswirkung an verschiedenartigen Bleioberflächen geht völlig parallel mit deren Kathodenpotential in reiner Säure. Aber gleichzeitig geben die neuen Versuche auch eine befriedigende Erklärung für die frühern Befunde. Sie zeigen nämlich, dass polierte Elektroden für den reduktionsstörenden Einfluss gewisser metallischer Verunreinigungen der Kathodenflüssigkeit, bzw. Kathodenfläche wesentlich empfindlicher sind, als präparierte. Wir haben früher das von C. F. Boehringer & Söhne bezogene, prachtvoll kristallisierte Kaffeïn direkt für die Versuche verwendet. Dasselbe scheint ständig minimale Mengen Kupfer zu enthalten, welche von der Verwendung kupferner Apparate bei der Fabrikation herrühren. Diese minimalen Kupfermengen und ebenso etwaige Verunreinigungen der damals verwendeten reinsten Handelsschwefelsäure konnten genügen, die frühern Versuche an rauhen und polierten Bleielektroden zu stören, während sie von präparierten Elektroden aufgenommen werden konnten, ohne sich im Reduktionsverlauf bemerkbar zu machen. Wir haben neuerdings das Kaffeïn vor der Verwendung sorgfältig im Vakuum destilliert, und dies hat in Verbindung mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, besondern Reinigung der Schwefelsäure genügt, solche Störungen auszuschliessen. Die Notwendigkeit dieser Vorsichtsmassregeln weist darauf hin, dass für präparative Zwecke die Präparierung der Bleielektroden beizubehalten ist, auch in solchen Fällen, in denen sie primär die Reduktionsgeschwindigkeit nicht erhöht.

Das Succinimid übrigens verhält sich in der letztbehandelten Beziehung ganz anders als das Kaffeïn, doch soll, wie erwähnt, darüber besonders berichtet werden.

Bisher ist in der Hauptsache nur von dem Zusammenhang zwischen Reduktionswirkung und Kathodenpotential in reiner Schwefelsäure die Rede gewesen.

Ein weiterer Teil der nachfolgend geschilderten Versuche beschäftigt sich mit dem Kathodenpotential während der Reduktion. Bei der Erforschung einfacher Beziehungen dieses Kathodenpotentials zu den Bedingungen der Elektrolyse müssen Erscheinungen, wie sie

oben für die Wirkung eines Kaffeïn- und Succinimidzusatzes auf die Überspannung des Bleies hervorgehoben sind, störend sein. Wir haben daher unsere Versuche zunächst mit Quecksilber und Kaffeïn ausgeführt, wobei, wie erwähnt, eine solche Störung wegfällt.

Wir fanden, dass bei der Reduktion von Kaffeïn in verdünnter Schwefelsäure an einer Quecksilberelektrode (und annähernd auch an einer Bleielektrode) bei gleichbleibender Stromstärke sich bis zu etwa 75% Nutzeffekt, das Kathodenpotential in jedem Momente so einstellt, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte, und also der zur Reduktion des Kaffeïns verbrauchte Strom auf seine Höhe ohne Einfluss wäre.

Aus diesen Resultaten im Zusammenhalt mit dem, was in der vorhergehenden Abhandlung über die Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber mitgeteilt wurde, ergibt sich ohne weiteres, dass das Kathodenpotential während der Reduktion von Kaffeïn an Quecksilber bei gleichbleibender Stromstärke eine logarithmische Funktion des Nutzeffekts (N) ist, der Form:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N),$$

worin a und b Konstante bedeuten. Dies haben unsere direkten Messungen bestätigt.

Ebenso haben wir bei den schon erwähnten Versuchen, bei welchen die Kaffeïnreduktion durch Fremdmetalle gestört wurde, eine logarithmische Beziehung erkennen können zwischen dem Kathodenpotential und dem Nutzeffekt bei gleichbleibender Kaffeïnkonzentration und Stromstärke, der Form:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \log N,$$

worin a_1 und b_1 wieder zwei Konstante bedeuten.

Mit diesen Befunden ist, worauf wir besondern Nachdruck legen möchten, ein gewisser Anschluss unserer Arbeit an die unter andern Bedingungen angestellten Versuche Habers und seiner Schüler gewonnen, was aus den weiter unten folgenden Überlegungen besonders deutlich erhellen wird.

Es wäre hier nun der Ort, auf den gegen alle derartigen Bestimmungen möglichen Einwand[1]) einzugehen, dass die gemessenen Geschwindigkeiten keine Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern Diffusions-

[1]) Zum ersten Male und wohl zu Recht von Nernst erhoben gegenüber den Versuchen von Goldschmidt (Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 267. 1900—1901). Vgl. auch Cottrell (Diese Zeitschr. 42, 427. 1902) und Brunner (Diese Zeitschr. 47, 56. 1904).

geschwindigkeiten seien. W
Einwand, unsern Versuchen
irgendwie stichhaltiger Grun
gang von Kaffeïn u. dgl. in
grosse Geschwindigkeit zuzus
sichtlich der allgemeinen Geg
Ausführungen von Haber u

Diese beiden Autoren h
flüsse durch kräftiges Rühren
Das war bei unsern Versuche
kathodischer Gasentwicklung
erscheinungen nicht aufkomm
klein, der Nutzeffekt der Rea
zentration nicht zu gross wir

Dass bei unsern Versuc
digkeiten gemessen werden, e
daraus, dass im gleichen App
Stromdichte und gleicher Ob
verschiedenen Metallen so voll
den, wie sie der eine von u
Dass hinwiederum Diffusions
Rücksicht zu ziehen sind, war
durch Herrn Cottrell (loc. ci

Die oben erwähnte Tatsa
der Reduktion von Kaffeïn in
so einstellt, als ob nur die el
hätte, scheint auf den ersten
dem einen von uns früher aus
und Moore adoptierte[1]) Ansi

[1]) Diese Zeitschr. 47, 260—2

[2]) Vgl. Zeitschr. f. Elektroche
vorhergehenden Abhandlung Gesagt
das Teilungsverhältnis zwischen Ku
der Elektrolyse einer sauren Kupf
wicklung abhängig von der Art d
Reaktion vor (Kupferabscheidung),
messbar grosser Geschwindigkeit ve
geschwindigkeiten gemessen wurde
des Sandschen Apparates, sowie d
weichenden Befunde bedingt haben.

[3]) Diese Zeitschr. 34, 199 (19

geschwindigkeiten seien. Wir halten mit Haber und Russ diesen Einwand, unsern Versuchen gegenüber, für unhaltbar, weil uns kein irgendwie stichhaltiger Grund vorzuliegen scheint, dem Reduktionsvorgang von Kaffeïn u. dgl. in der Kathodengrenzschicht eine unmessbar grosse Geschwindigkeit zuzuschreiben. Überhaupt möchten wir uns hinsichtlich der allgemeinen Gegengründe gegen diesen Einwand völlig den Ausführungen von Haber und Russ[1]) anschliessen.

Diese beiden Autoren haben, gleich Loeb, störende Diffusionseinflüsse durch kräftiges Rühren auf ein Minimum herabzudrücken gesucht. Das war bei unsern Versuchen nicht notwendig, weil wir unter ständiger kathodischer Gasentwicklung arbeiteten, welche stärkere Verarmungserscheinungen nicht aufkommen lässt, wenn die Stromdichte nicht zu klein, der Nutzeffekt der Reaktion nicht allzu hoch und die Stromkonzentration nicht zu gross wird[2]).

Dass bei unsern Versuchen nicht lediglich Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen werden, erhellt wohl ohne weiteres und zur Genüge daraus, dass im gleichen Apparat, bei gleichem Elektrolyten, gleicher Stromdichte und gleicher Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden an verschiedenen Metallen so vollkommen verschiedene Effekte erzielt werden, wie sie der eine von uns schon vor vier Jahren publiziert hat. Dass hinwiederum Diffusionseinflüsse bei allen solchen Versuchen in Rücksicht zu ziehen sind, war uns schon vor der freundlichen Belehrung durch Herrn Cottrell (loc. cit.) bekannt.

Die oben erwähnte Tatsache, dass sich das Kathodenpotential bei der Reduktion von Kaffeïn in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber so einstellt, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte, scheint auf den ersten Blick ganz ausserordentlich für die von dem einen von uns früher ausgesprochene[3]), in neuester Zeit von Loeb und Moore adoptierte[4]) Ansicht über die Art der Vorgänge an der

---

[1]) Diese Zeitschr. 47, 260—265 (1904).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 281 Anmkg. (1902), ferner das in der vorhergehenden Abhandlung Gesagte. Sand (Diese Zeitschr. 35, 648. 1900) fand das Teilungsverhältnis zwischen Kupferabscheidung und Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung auch bei starker Wasserstoffentwicklung abhängig von der Art des Rührens. Hier liegt jedoch tatsächlich eine Reaktion vor (Kupferabscheidung), von der man annehmen darf, dass sie mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufe, so dass hier wohl tatsächlich Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Übrigens mögen auch allein schon die Form des Sandschen Apparates, sowie die grosse Verdünnung seiner Lösungen die abweichenden Befunde bedingt haben.

[3]) Diese Zeitschr. 34, 199 (1900). [4]) Diese Zeitschr. 47, 430 (1904).

Kathode zu sprechen. Die letztere nahm an, dass der zur Reduktion dienende Wasserstoff überhaupt nicht zur Abscheidung an der Kathode gelange, sondern im Moment der Entionisierung zur Reduktion verbraucht werde, und stände also im vollen Einklang zu dem experimentellen Befunde.

Nun ist aber nicht zu verkennen, dass man mit dieser Ansicht auf Schwierigkeiten stösst, sobald man bedenkt, dass eine gewisse „Überspannung" auch bestehen bleibt, wenn die Wasserstoffentwicklung durch einen Depolarisator völlig aufgehoben wird. Es scheint uns dies aus unsern Versuchen mit Quecksilber und Kaffeïn, sowohl als auch aus den sämtlichen Versuchen von Haber an Platin zur Evidenz hervorzugehen.

Wenn man also daran festhält — und wir halten dies für notwendig —, dass die Überspannung in reiner Säure von der zwangsweisen Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form[1]) herrühre und in der elektromotorischen Kraft der so gebildeten wasserstoffhaltigen Kathode bestehe, so kann man die weitere Annahme nicht umgehen, dass auch bei Gegenwart eines Depolarisators, solange noch Wasserstoffentwicklung statthat, das Kathodenpotential von derselben Herkunft sei, und es erscheint sehr naheliegend (wenn auch nicht notwendig) diesen Schluss fortzusetzen und anzunehmen, dass auch, wenn durch einen Depolarisator die Wasserstoffgasbildung vollkommen unterdrückt wird, in saurer Lösung die kathodische Überspannung von einer Wasserstoffkathode herrühre.

Das ist die von Haber zur Grundlage seiner theoretischen Ableitungen gemachte These.

Die Einwände Loebs (loc. cit.) gegen eine solche Anschauung scheinen uns gegenüber ihren Vorzügen nicht stichhaltig. Der eigentlich messende Teil der Loebschen Arbeit zeigt, dass bei gleichem Kathodenpotential an den verschiedensten Metallen bei der Reduktion alkalischer Nitrobenzollösungen im grossen und ganzen die gleichen chemischen Effekte erzielt werden. Das scheint uns doch eher dafür, als dagegen zu sprechen, dass das Kathodenpotential in allen Fällen der gleichen Ursache seine Existenz verdanke. Im übrigen läuft der Beweisversuch Loebs darauf hinaus, dass er an unangreifbaren Kathoden (Platin) die „typische Metallwirkung" auf die Nitrobenzolreaktion auch beobachtet hat, wenn nur im Elektrolyten das betreffende Metall (z. B. Zink)

[1]) Sei es nun gasförmiger Wasserstoff unter hohem Druck, atomarer Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen.

gelöst war, und trotzdem e
scheidung sehen oder chemi
sagen Loeb und Moore, „n
oder Natriumionen durch ihr
duktionswirkung bestimmen,
Metallionen." Solche Versuch
mentelle Angaben fehlen — k
gut erklärt werden dadurch, d
katalytischen Einfluss auf die I
oder Wasserstoffatome bestehe
kungen kommt man auf die
nicht aus.

Wir halten also die Hal
weil brauchbarer. Sie gestat
Wasserstoffentwicklung unter
und macht sie der Reclmung
nicht zu leisten scheinen.

Auf den ersten Blick sch
oben erwähnten einfachen Res
tials bei der Reduktion von K
Aber bei näherer Betrachtung
Dies zeigt die folgende Ablei
nachdem das experimentelle R

Wir gehen aus von der A
Lösung das Elektrodenpotential
weise Ansammlung von Wasse
zugen die Annahme von atome
Wasserstoff einerseits die Was
tionswirkung ausgehe. Das Po
tion c dieses Wasserstoffs besti
nahme, dass die beiden Reakti
tionswirkung nicht reversibel,
seien, dann erhalten wir für di

r

r

wenn m die an der Wassersto
teilnehmende Molekülzahl ist. (
$m = 2$ und n wahrscheinlich =
tion handelt.) K_w und K_r bed

gelöst war, und trotzdem er an der Platinelektrode keine Metallabscheidung sehen oder chemisch nachweisen konnte. „Daraus folgt", sagen Loeb und Moore, „mit Notwendigkeit, dass nicht Wasserstoff oder Natriumionen durch ihre Abscheidung auf der Elektrode die Reduktionswirkung bestimmen, sondern die im Elektrolyten befindlichen Metallionen." Solche Versuche — über welche übrigens exakte experimentelle Angaben fehlen — können aber unserer Meinung nach ebenso gut erklärt werden dadurch, dass die „typische Metallwirkung" in einem katalytischen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit der entladenen Natrium- oder Wasserstoffatome bestehe. Ohne die Annahme katalytischer Wirkungen kommt man auf diesem Gebiete, wenigstens heute, ohnehin nicht aus.

Wir halten also die Habersche Anschauung heute für richtiger, weil brauchbarer. Sie gestattet, die Überspannungen mit und ohne Wasserstoffentwicklung unter den gleichen Gesichtspunkt zu bringen, und macht sie der Rechnung zugänglich, was uns andere Annahmen nicht zu leisten scheinen.

Auf den ersten Blick scheint sich Habers Anschauung mit dem oben erwähnten einfachen Resultat über die Höhe des Kathodenpotentials bei der Reduktion von Kaffeïn am Quecksilber nicht zu vertragen. Aber bei näherer Betrachtung findet man sie doch damit in Einklang. Dies zeigt die folgende Ableitung, welche wir erst angestellt haben, nachdem das experimentelle Resultat gewonnen war.

Wir gehen aus von der Annahme, dass bei Reduktionen in saurer Lösung das Elektrodenpotential hervorgerufen werde durch die zwangsweise Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form (wir bevorzugen die Annahme von atomerem Wasserstoff), und dass von diesem Wasserstoff einerseits die Wasserstoffgasbildung, anderseits die Reduktionswirkung ausgehe. Das Potential wird dann durch die Konzentration c dieses Wasserstoffs bestimmt sein. Wir machen weiter die Annahme, dass die beiden Reaktionen, Wasserstoffgasbildung und Reduktionswirkung nicht reversibel, die Konzentration des Kaffeïns konstant seien, dann erhalten wir für die Geschwindigkeiten dieser Vorgänge:

$$v_w = c^m K_w \qquad (1)$$

$$v_r = c^n K_r \qquad (2)$$

wenn m die an der Wasserstoffentwicklung, n die an der Reduktion teilnehmende Molekülzahl ist. (Nach unserer speziellen Annahme wären $m = 2$ und n wahrscheinlich $= 4$, wenn es sich um die Kaffeïnreduktion handelt.) K_w und K_r bedeuten Konstante.

Die Summe der Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen wird gemessen durch die Stromstärke, also, wenn α ein Proportionalitätsfaktor:

$$\alpha I = c^m K_w + c^n K_r. \tag{3}$$

Formt man nun (3) um in:

$$\alpha I = c^m \left(K_w + \frac{c^n}{c^m} K_r \right),$$

so wird:

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w + K_r c^{n-m}}}. \tag{4}$$

Ist der Nutzeffekt der Reduktion in Prozenten q, dann ist das Verhältnis zwischen dem zur Reduktion und dem zur Wasserstoffentwicklung verbrauchten Wasserstoff:

$$p = \frac{q}{100 - q}. \tag{5}$$

Weiter ist aber:

$$p = \frac{c^n K_r}{c^m K_w} = \frac{v_w}{v_r} \tag{6}$$

oder:

$$K_r = p \,.\, K_w \,.\, c^{m-n}.$$

Dies in (4) eingesetzt, liefert:

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w (1 + p)}}. \tag{7}$$

Diesen gleichen Ausdruck erhält man für den Fall, dass die Elektrolyse ohne Depolarisator mit dem gleichen Bruchteil von I durchgeführt wird, der vorher für die Wasserstoffbildung verbraucht wurde.

Die neue Stromstärke ist dann:

$$\frac{100 - q}{100} \,.\, I$$

oder unter Verwendung von (5):

$$\frac{I}{p + 1}.$$

Für diese neue Stromstärke berechnet sich c unter Verwendung von (1) nach der Gleichung:

$$\alpha \frac{I}{p + 1} = c^m K_w,$$

oder also identisch mit (7):

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w \,.\, (p + 1)}}.$$

Diese Überlegung lässt sich a

$$\alpha I =$$

$$c =$$

und setzt hierin das aus (6)

$$K_$$

so findet man:

$$c = \sqrt[n]{\frac{c}{K_r (1}}$$

Dies ist nun aber wieder
Elektrolyse ohne Wasserstoffen
I durchgeführt werden kö
verbraucht worden ist.

Diese neue Stromstärke

oder unter Verwendung von (

Für diese Stromstärke berech
nach der Gleichung:

$$\alpha \frac{}{p}$$

oder also identisch mit (9):

$$c =$$

Dies sagt aus, dass wir die be
tialwerte direkt mit solchen
Elektrolysen ohne Wasserstoffe
werden, wenn man nur den a
anstatt des ganzen Stroms in

Auch diese Folgerung wir

In den oben erwähnten
metallen, welche zu der Bezieh

$$\varepsilon =$$

Diese Überlegung lässt sich auch umkehren. Formt man (3) um in:

$$\alpha I = c^n (K_w c^{m-n} + K_r)$$

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I}{K_r + K_w c^{m-n}}} \tag{8}$$

und setzt hierin das aus (6) berechnete:

$$K_w = \frac{K_r \cdot c^{n-m}}{p},$$

so findet man:

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I}{K_r\left(1 + \frac{1}{p}\right)}} = \sqrt[n]{\frac{\alpha I \cdot p}{K_r \cdot (p+1)}}.$$

Dies ist nun aber wieder die Konzentration für den Fall, dass die Elektrolyse ohne Wasserstoffentwicklung mit dem gleichen Bruchteil von I durchgeführt werden könnte, der vorher für die Reduktion allein verbraucht worden ist.

Diese neue Stromstärke wäre nämlich:

$$\frac{q \cdot I}{100},$$

oder unter Verwendung von (5):

$$\frac{p}{p+1} I.$$

Für diese Stromstärke berechnet sich c unter Verwendung von (2) nach der Gleichung:

$$\alpha \frac{p}{p+1} I = c^n K_r,$$

oder also identisch mit (9):

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I p}{K_r (p+1)}}.$$

Dies sagt aus, dass wir die bei unsern Versuchen beobachteten Potentialwerte direkt mit solchen Werten vergleichen können, welche bei Elektrolysen ohne Wasserstoffentwicklung (Haber und andere) gefunden werden, wenn man nur den auf die Reduktion entfallenden Stromanteil anstatt des ganzen Stroms in Rechnung zieht.

Auch diese Folgerung wird durch unsere Resultate bestätigt.

In den oben erwähnten Versuchen an Bleikathoden mit Fremdmetallen, welche zu der Beziehung:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \cdot \log N$$

geführt haben, gibt der Nutzeffekt N den für die Kaffeïnreduktion verbrauchten Stromanteil I_1 des ganzen Stroms I an:

$$I_1 = \frac{N.I}{100} \qquad N = \frac{100}{I} \cdot I_1 .$$

Wir finden also: $\varepsilon = a_2 + b_1 . \log I_1 ;$

d. h. bei gleichbleibender Kaffeïnkonzentration und Stromstärke ist das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Kaffeïnreduktion verbrauchten Stromanteils.

Das Resultat ist konform mit dem von Haber bei der Reduktion des Nitrobenzols ohne Wasserstoffentwicklung gefundenen.

Der eben ausgesprochene Satz wurde gefunden an Kathoden, deren „Potential in reiner Säure" sich während der Elektrolyse änderte. Analog kann man das oben durch die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N)$$

ausgedrückte Resultat dahin aussprechen:

Für eine Kathode mit bestimmtem Potential in reiner Säure ist bei gleichbleibender Stromstärke, aber wechselnder Kaffeïnkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Wasserstoffentwicklung verbrauchten Stromanteils.

Als allgemeinstes Resultat dieses Teiles unserer Arbeit glauben wir schliessen zu dürfen, dass die Wasserstoffgasbildung und der Reduktionsvorgang vollkommen koordinierte Vorgänge sind.

Von den weitern Befunden machen wir uns folgendes Bild: Die Wasserstoffentwicklung wird von fast allen Metallen katalytisch beschleunigt, am wenigsten und gleich stark oder vielleicht auch garnicht vom Quecksilber und Blei. Auch auf die Reduktion des Kaffeïns und Succinimids haben manche Metalle, z. B. Blei auf die des letztern, Quecksilber auf die des erstern einen beschleunigenden Einfluss, jedoch tritt dieser Einfluss hinter dem auf die Wasserstoffbildung stets stark zurück. Wäre dies nicht der Fall, so hätten wir ein Metall finden müssen, welches trotz niederer Überspannung in reiner Säure schon bei tiefem Kathodenpotential Kaffeïn hätte reduzieren lassen.

Die im Kapitel II. des experimentellen Teils geschilderten Versuche und ebenso die erwähnten von Loeb mitgeteilten Befunde bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer, metallhaltiger Lösung scheinen darauf zu deuten, dass auch im Elektrolyten gelöste Stoffe katalytische Einflüsse sowohl auf die Wasserstoffgasbildung, als auf die Reduktionsvorgänge haben können.

Exper

I. Das

Zu dem im nachstehend
Apparate und Methoden benu
Schmitz schon früher zur
und Quecksilberelektroden ver
der vorhergehenden Arbeit: „
stoffentwicklung" beschrieben

Wenn gleichzeitig Katho
werden sollte, so wurde für
beschriebene, für feste Metall
handlung abgebildete „Horizon
sche Kapillare musste dann ga
da während der Reduktion d
Wasserstoff gemessen wurde.
leicht beweglich sein, dass m
so in einem Halbkreise die
Diese beiden Forderungen wu
erkennbare Anordnung befriedi
einem trichterartigen Glasrohr
mittels eines besondern kleine
statthat.

Andere Versuche wurde
sie der eine von uns[2]) früher
(loc. cit. Fig. 2) direkt in einen
Bleibecher eingesetzt, dessen
und dessen Seitenwand direkt

Wir haben zwei nur in
benutzt, welche im folgenden

„Vertikalapparat A" b
von 10 mm Durchmesser, eine
70 mm Höhe und $2^1/_2$ mm Wa
weit und 88 mm hoch.

Der „Vertikalapparat
10 mm Durchmesser, aber eine
Höhe und 4 mm Wandstärke.
105 mm hoch.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8,
[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges.