

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/>)

Bis

Wilson Annex  
QD450  
.Z4  
Ed. 36  
1899

# 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,  
C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,  
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEV UND  
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÜTTINGEN,  
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,  
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, 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.

DREISSIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON A. HORSTMANN IN HELIOGRAVÜRE

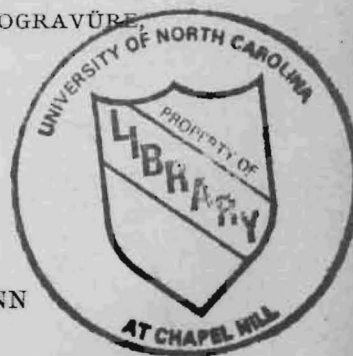
102 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN,

SOWIE DEM REGISTER ZUM XXVIII.—XXX. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1899.



## Ueber elektrolytische Gasentwicklung.

Von

W. A. Caspari.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die erste eingehende Untersuchung über die niedrigste Spannung, bei welcher eine sichtbare Wasserzersetzung stattfinden kann, wurde 1888 von Helmholtz<sup>1)</sup> angestellt, welcher, mit blanken, in ein und dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platinspitzen arbeitend, den Eintritt einer sichtbaren und konstanten Gasentwicklung bei Spannungen von 1.7 bis 1.75 Volt konstatierte. Später sind einzelne Beobachtungen über denselben Gegenstand, namentlich mit Quecksilberelektroden, von Roszkowski<sup>2)</sup> gemacht worden.

Seitdem ist das Problem der elektrolytischen Wasserzersetzung eher galvanometrisch als voltametrisch erfolgreich angegriffen worden, und haben die Arbeiten von Le Blanc<sup>3)</sup> und Nernst<sup>4)</sup> festgestellt, dass bei normaler Konzentration der  $H$ -Ionen eine primäre Wasserzersetzung bei 1.08 Volt und eine zweite bei 1.67 Volt stattfindet. Während nun eine faktische Ionenentladung bei der Zersetzungsspannung 1.08 Volt sicher bewiesen ist, so ist es doch ebenso sicher, dass mit dieser elektromotorischen Kraft eine wahrnehmbare Knallgasentwicklung noch längst nicht zu erreichen ist.

### Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff.

In folgenden Versuchen wurde zunächst der Beginn der Knallgasentbindung von nebeneinander liegenden Elektroden unter möglichst günstigen Umständen geprüft. Zu diesem Zwecke diente ein aufrechtes Glasrohr *A*, in welches zwei Platinelektroden durch einen Gummistopfen hineinragten. Um das Korrektionsglied *i w* vernachlässigen zu können,

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **34**, 735 (1888).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. **15**, 26 (1894), woselbst reichliche Litteraturangaben über Polarisation.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. **8**, 299 (1891); **12**, 333 (1893).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1553 (1897).

waren die Elektroden auf einen Abstand von 3 mm zusammengebracht und zur Verhütung der Blasenhaftung mit Platinschwarz überzogen. Die Messung der Klemmenspannung geschah mittels Kompensation gegen einen von Zeit zu Zeit kontrollierten Akkumulator; variiert wurde sie nach der üblichen Abzweigungsmethode. Als Flüssigkeit kam vor jedem Versuch ausgekochte und mit Knallgas gesättigte  $\frac{1}{1}$ -norm.  $H_2SO_4$  zur Anwendung. Nachdem bei der angewendeten Spannung der Strom jedesmal mindestens 0.4 ccm Gas erzeugt hatte, wurde dasselbe mittels des Rohres *c* durch die Kapillare *b* in eine Gasbürette getrieben und eudiometrisch untersucht.

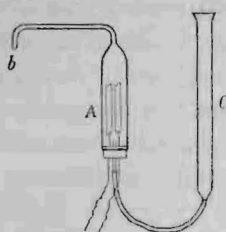


Fig. 1.

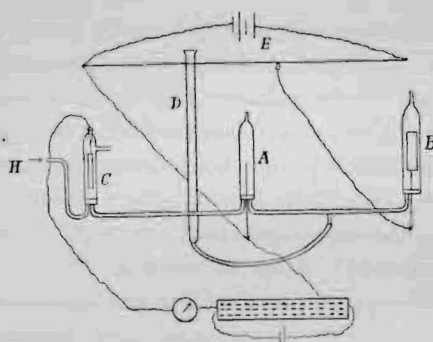


Fig. 2.

Es ergab sich mit dieser Anordnung, dass bei Zimmertemperatur unterhalb 1.55 Volt kein Gas sich entwickelte. Bei 1.55—1.56 Volt sammelte sich reiner Wasserstoff, von dort aufwärts eine Mischung von Sauerstoff mit überschüssigem Wasserstoff. Wurde die Temperatur durch einen Dampfmantel auf 98°—100° gebracht, so trat die Gasentwicklung schon bei 1.33 Volt ein, und zwar entwich zunächst nur Wasserstoff. Nach längerer Elektrolyse konnte stets  $H_2O_2$  (oder  $H_2S_2O_8$ ) in der Schwefelsäure nachgewiesen werden; dies mag zu dem zögernden Auftreten von Sauerstoff beigetragen haben.

Es schien daher geboten, die Vorgänge an jeder Elektrode getrennt zu untersuchen und dabei dem Einflusse von Konvektion und chemischer Depolarisation zu entgehen. Hierzu diente folgende Versuchsanordnung: durch den Schleifkontakt *E* konnten beliebige Spannungen an die in die Gefässe *A* und *B* ragenden Arbeitselektroden gelegt werden. *A* stand einerseits mit *B* und andererseits mit *C* durch eine Kapillare von ca. 20 cm Länge und  $1\frac{1}{2}$  mm Lumen in Verbindung. In *C* befand sich ein grosses, gut platinirtes Platinblech, welches stets von einer Atmosphäre reinen Wasserstoffs umgeben war und als Normalelektrode fungierte.

Zur Beschickung und Entleerung des Gasbürettes *D*.

Während nun die Gasentwicklung in *A* bemerkt wurde, ändert blieb, wurde jede Zelle gegen *B* zur Kathode, und dann durch *E* geregelt, bis in *A* eine Gasentwicklung in *A* bemerkt wurde. Um für eine jede Elektrode die Gasentwicklung und Flüssigkeit in *A* zu beobachten, wurde dem betreffenden Gase gesättigte Flüssigkeit bei steigenden, nicht bei abnehmenden Spannungen, widrigenfalls die nachträgliche Gasentwicklung Täuschungen hervorruft, der Grenzwert nur an kleinen Spannungen und besonders an blanken Elektroden schwieriger.

Theoretisch sollte sich die Gasentwicklung gegen *C* entwickeln, und die Spannung zwecks Gasentwicklung beigegeben werden. Möglicherweise schon Le Blanc, dass die eine Elektrode umgekehrt an Gas erfährt, und dass der Elektrodenoberfläche auf der die Gasentwicklung muss dann der Elektrode ein Gas entweichen vor tatsächliche Blasenbildung. Die Spannung an platinirtem Platinblech in Tabelle an, und zwar bedeuten *a*, *b* ein Blatt von 30.5 cm Länge, *c* ein Blatt von 30.5 cm Länge.

	Kat.
a.	0
b.	0
c.	0

Hieraus ist ersichtlich, dass die Gasentwicklung in platinirtem Platin nahezu reiner Wasserstoff. Auch steigt die Gasentwicklung an der in einer ungeheuer grossen Menge an der Anode; es dürfte dies

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 12, 351

Zur Beschickung und Entleerung des ganzen Systems diente das Nivellierungsrohr *D*.

Während nun die grosse platinirte Blattelektrode in *B* unverändert blieb, wurde jede zu untersuchende Elektrode in *A* aufgestellt und gegen *B* zur Kathode, bezw. Anode gemacht. Die Spannung wurde dann durch *E* geregelt, bis sich der Beginn der sichtbaren Gasentwicklung in *A* bemerken liess, worauf die Potentialdifferenz zwischen *A* und *C* wie vorher nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Um für eine jede Elektrode konstante Werte zu erhalten, mussten Elektrode und Flüssigkeit in *A* vorher mit Hilfe eines starken Stromes mit dem betreffenden Gase gesättigt werden; ferner musste die Beobachtung bei steigenden, nicht bei abnehmenden Spannungen ausgeführt werden, widrigenfalls die nachträgliche Abscheidung von Gas aus flüssiger Lösung Täuschungen hervorrufen konnte. Vollkommen scharf liess sich der Grenzwert nur an kleinen Spitzenelektroden erkennen; an grossen und besonders an blanken Elektroden war die Beobachtung bedeutend schwieriger.

Theoretisch sollte sich in *A* Wasserstoff bei der Potentialdifferenz 0 gegen *C* entwickeln, und Sauerstoff bei 1.08 Volt. Thatsächlich aber musste zwecks Gasentwicklung jeder Elektrode eine gewisse Überspannung beigegeben werden. Es ist dies eine Erscheinung, auf deren Möglichkeit schon Le Blanc<sup>1)</sup> hingewiesen hat. Man darf annehmen, dass die eine Elektrode umgebende Flüssigkeitsschicht eine Übersättigung an Gas erfährt, und dass ferner eine Kondensation von Gas an der Elektrodenoberfläche auftritt: um diese Gegendrucke zu überwinden, muss dann der Elektrode ein erhöhtes Potential zugeführt werden, bevor thatsächliche Blasenbildung erfolgen kann. Die Werte dieser Überspannung an platinirtem Platin in  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  zeigt folgende Tabelle an, und zwar bedeutet *a* eine 5 mm lange Spitze von dünnem Draht, *b* ein Blatt von  $30.5 \times 10.9$  qmm, *c* ein Blatt von  $35 \times 50$  qmm.

	Kathodisch	Anodisch
a.	0.016	0.69
b.	0.006	0.46
c.	0.001	0.33

Hieraus ist ersichtlich, dass die Entwicklung von Wasserstoff an platinirtem Platin nahezu reversibel erfolgt, nicht aber die von Sauerstoff. Auch steigt die Überspannung mit der Stromdichte, besonders an der in einer ungeheuer geringen Konzentration der *O*-Ionen arbeitenden Anode; es dürfte dies mit der Trägheit der Nachbildung von den

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 12, 351 (1893).

betreffenden Ionen zusammenhängen. In  $\frac{1}{1}$ -norm. Natronlauge, wo die Anionen stark überwiegen, ergaben sich an denselben Elektroden folgende Überspannungen:

	Kathodisch	Anodisch
a.	0.021	0.51
b.	0.013	0.37
c.	0.004	0.29

Während sich also hier Wasserstoff infolge der günstigen Eigenschaft des Elektrodenmaterials fast ebenso reversibel ausscheidet, wie in Schwefelsäure, werden an der Anode durch die hohe  $OH$ -Konzentration die Überspannung und der Einfluss der Stromdichte bedeutend verringert.

Die schon längst bekannten verhältnismässig schlechten Eigenschaften von blanken Platinelektroden geben sich in folgender Tabelle kund; es wurden dieselben Elektroden *a* und *b* angewandt, aber mit polierter Oberfläche:

	$H_2SO_4$		$NaOH$	
	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch	Anodisch
a.	0.020	0.75	0.051	0.59
b.	0.011	0.60	0.027	0.49

Es ist durchweg eine höhere Spannung nötig, um die elektrolitischen Gase an blanken, als an plattinierten Platinelektroden zu entwickeln.

Weiter erschien es von Interesse, die Überspannungserscheinungen an Oberflächen verschiedener Metalle in Beobachtung zu ziehen, wozu ja namentlich kathodisch eine Reihe von Metallen zur Verfügung steht. Hierzu wurden Elektroden benutzt, deren Oberfläche annähernd gleich und, um der Wirkung von höheren Stromdichten zu entgehen, ziemlich gross (2.9 qcm) war; die meisten bestanden aus Millimeterdraht, in eine Schlinge gebogen; *Cd*, *Sn*, *Zn* kamen in sphärisch abgerundeten Cylindern, *Hg* als Meniskus zur Anwendung; es wurde stets für eine blank polierte und oxydfreie Oberfläche gesorgt. Folgende Zahlen geben die gefundenen Überspannungen in kathodischer Reihenfolge an; da der Gasentwicklungspunkt nicht allzu scharf auftritt, und die Überspannung mit Reinheit und Konsistenz der Elektrode schwankt, sind dieselben nur als Annäherungen zu betrachten. Wo nicht besonders bemerkt, war der Elektrolyt  $\frac{1}{1}$ -norm.  $H_2SO_4$ .

Dem Platin gebührt, wie man sieht, in elektrolytischer Hinsicht eine Sonderstellung nicht nur wegen seiner Unangreifbarkeit, sondern auch wegen seiner ausserordentlichen Reversibilität.

Metall
<i>Pt</i> , platiniert
<i>Au</i>
<i>Fe</i> , in $NaOH$
<i>Pt</i> , poliert
<i>Ag</i>
<i>Ni</i>
<i>Cu</i>
<i>Pd</i>
<i>Cd</i>
<i>Sn</i>
<i>Pb</i>
<i>Zn</i> , in zinkhaltiger
<i>Hg</i>
<i>Cu</i> , amalgamiert
<i>Pb</i> , „
<i>Cd</i> , „

Dass obige Überspannungen an blanken Oberflächenbeschaffenheiten in den Beispielen:

Metall	Blank
<i>Cu</i>	0.228
<i>Ag</i>	0.152
<i>Pb</i>	0.641

Es sind Anzeichen von Okklusionsfähigkeit die geringe

Die kathodischen Überspannungen, die elektrolytische und chemische Wasserstoffentwicklung

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{P} \quad (\text{de})$$

Nun verläuft aber an der Elektrode die Entwicklung infolge der Überspannung zügliche Glied  $\eta$ , so wird die

$$E = \frac{RT}{n}$$

Für Kadmium, Blei und andere Metalle bei hohen Ionenkonzentrationen

<sup>1)</sup> Vergl. dazu Tammann



Metall	Kathodisch	Anodisch
Pt, platinirt	0.005	0.39
Au	0.02	0.59
Fe, in NaOH	0.08	—
Pt, pelirt	0.09	0.62
Ag	0.15	—
Ni	0.21	—
Cu	0.23	—
Pd	0.46	0.39
Cd	0.48	—
Sn	0.53	—
Pb	0.64	—
Zn, in zinkhaltiger Säure	0.70	—
Hg	0.78	—
Cu, amalgamiert	0.51	—
Pb, „	0.54	—
Cd, „	0.68	—

Dass obige Überspannungswerte nicht etwa vorwiegend der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit zuzuschreiben sind, erhellt aus folgenden Beispielen:

Metall	Kathodisch:		
	Blank	Geätzt	Elektrolytisch (schwammig)
Cu	0.228	—	0.234
Ag	0.152	0.145	0.138
Pb	0.641	0.631	0.628

Es sind Anzeichen vorhanden, dass die Metalle mit grösster Okklusionsfähigkeit die geringste Überspannung zeigen und umgekehrt<sup>1)</sup>.

Die kathodischen Überspannungen werfen ein neues Licht auf die elektrolytische und chemische Wasserstoffentwicklung. Für die reversible Wasserstoffentwicklung gilt die Bedingung:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{p} (\text{des Metalls}) - RT \ln \frac{P}{p} (\text{des H}) > 0.$$

Nun verläuft aber an den meisten Metallen die Wasserstoffentwicklung infolge der Überspannung irreversibel; nennen wir das bezügliche Glied  $\eta$ , so wird die Bedingungsgleichung:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{p} - RT \ln \frac{P}{p} > \eta.$$

Für Kadmium, Blei und Zinn beträgt dieser Ausdruck  $E$  bei normalen Ionenkonzentrationen von Metall und Wasserstoff 0.38, resp. 0.17,

<sup>1)</sup> Vergl. dazu Tammann und Nernst, diese Zeitschr. 9, 1 (1892).

resp. 0.16 Volt<sup>1)</sup>. Trotzdem lösen sich diese Metalle im reinen Zustande nicht in kalter, verdünnter Säure, weil der höhere Betrag von  $\eta$  die Wasserstoffentbindung verhindert. Überzieht man sie aber mit einer geringen Menge Platin, so entwickelt sich leicht Wasserstoff, und das unedlere Metall geht in Lösung. Reines Kupfer entwickelt  $H$  aus Cyankaliumlösung nur äusserst langsam, sehr energisch aber, wenn man es mit Platin umwickelt. Dieses Verhalten wurde bisher nach der Auffassung von De La Rive durch die Ausbildung einer Potentialdifferenz und die derart entstehenden Kreisströme erklärt. Es ist aber nunmehr klar, dass lediglich die viel grössere Leichtigkeit der Ausscheidung von  $H$  an Platin (auch  $Ag$ ,  $Cu$ ) dabei eine Rolle spielt; namentlich spricht folgender Versuch dafür: bringt man Quecksilber fleckenweise auf reines Zink und taucht es in Säure, so wird die Wasserstoffentwicklung keineswegs an den Quecksilberoberflächen beschleunigt, denn obgleich im Sinne der De La Riveschen Theorie  $Zn$  und  $Hg$  ein starkes Lokalelement bilden müssten, lässt die hohe Überspannung des Quecksilbers den Wasserstoff nicht zur Entbindung kommen.

Reines Zink strebt bei normalen Ionenkonzentrationen, Wasserstoff mit 0.74 Volt<sup>1)</sup> aus Schwefelsäure zu verdrängen, und geht auch in  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$ , wenn auch äusserst träge, in Lösung. Diese Reaktion hört aber bald auf, indem sich um das Metall eine Schicht von Zinksulfat lagert, d. h. der osmotische Druck  $p'$  der  $Zn$ -Ionen wird so gross, dass:

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{P'}{p} - RT \ln \frac{P}{p} - \eta < 0.$$

So kann man auch künstlich durch passende Zugabe von  $ZnSO_4$  einigermassen reines Zink in  $H_2SO_4$  unlöslich machen. Durch diesen Kunstgriff wurde eine Bestimmung des kathodischen Überspannungswertes für Zink ermöglicht.

In nachstehender Tabelle sind unter I die Überspannungen angegeben, welche sich mit abgerundeten Cylinderelektroden in  $\frac{1}{10}$ -norm.  $ZnSO_4 + \frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  nach obiger Methode ergaben. Unter II stehen die niedrigsten Säurekonzentrationen, in welchen an denselben Elektroden bei Gegenwart von  $\frac{1}{10}$ -norm.  $ZnSO_4$  der Eintritt einer deutlichen  $H$ -Entwicklung ohne elektrische Hilfsmittel gerade noch bemerkt wurde. Aus diesen chemischen Daten lassen sich nun die betreffenden Überspannungen mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{RT}{2} \ln P' - RT \ln \frac{P}{p} - \eta = 0$$

<sup>1)</sup> Neumann, diese Zeitschr. 14, 193 (1894).

berechnen, indem man  $\frac{RT}{2}$  nach Neumann, s. o.) nimmt III aufgetragen und stimmen den innerhalb der Versuch

Elektrode	$\eta$ gefunden
Zink I	0.73
Zink II	0.67
Zink I, amalgamiert	0.71
Zink II, „	0.74

Technisches Zink hat, v Überspannungswert, dass es Wasserstoff aus Schwefelsäuremischung wird dieser Wert bei Ausscheidung, dass Zink durch wird. Hingegen bietet bei besonderen Vorteile.

Ferner dürften Überspannung Bleiakкумуляtors nicht ohne

#### Versuch

Der Eintritt einer elektromotorischen Kraft lässt sich durch Farbeneränderung der Ionen auf etwaige Überspannung des Gefäss A des obigen Apparates, welches mit B und C mit Wasserstoff wurden mit  $\frac{1}{10}$ -norm.  $KBr$ , versetzt, welchen als Indikator diente. Als Elektrode diente eine kleine Platin-Systeme AB fungierte. So einen blauen, bezw. roten H-Entwicklung, welche der Normalwasserstoff dasselbe als 0.57 Volt, für  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H$  die theoretische = 0.577 Volt und für  $Br$  0. nach die Abscheidung von  $Br$  aus reversibel ansehen.



berechnen, indem man  $\frac{RT}{2} \ln P' - RT \ln P = 0.74$  Volt (berechnet nach Neumann, s. o.) nimmt. Die so erhaltenen Werte sind unter III aufgetragen und stimmen mit den auf elektrischem Wege gefundenen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Elektrode	I.	II.	III.
	$\eta$ gefunden	$H$ -Entwicklung in	$\eta$ berechnet
Zink I	0.73	$\frac{1}{4}$ -n. $ZnSO_4$ , $\frac{1}{4}$ -n. $H_2SO_4$	0.74
Zink II	0.67	$\frac{1}{4}$ -n. $ZnSO_4$ , $\frac{1}{20}$ -n. $H_2SO_4$	0.68
Zink I, amalgamiert	0.71	$\frac{1}{4}$ -n. $ZnSO_4$ , $\frac{1}{5}$ -n. $H_2SO_4$	0.70
Zink II, „	0.74	$\frac{1}{4}$ -n. $ZnSO_4$ , $\frac{3}{2}$ -n. $H_2SO_4$	0.75

Technisches Zink hat, wie sich erwarten lässt, einen so niedrigen Überspannungswert, dass es bei den höchsten Zinkkonzentrationen noch Wasserstoff aus Schwefelsäure zu verdrängen vermag. Durch Amalgamierung wird dieser Wert beträchtlich erhöht; daher die bekannte Erscheinung, dass Zink durch das Amalgamieren viel weniger angreifbar wird. Hingegen bietet bei reinem Zink dieses Verfahren offenbar keine besonderen Vorteile.

Ferner dürften Überspannungserscheinungen in der Theorie des Bleiakkumulators nicht ohne Bedeutung sein.

#### Versuche mit Brom und Jod.

Der Eintritt einer elektrolytischen Abscheidung von  $Br$  oder  $J$  lässt sich durch Farbenercheinungen leicht beobachten. Um diese Ionen auf etwaige Überspannung an Platinelektroden zu prüfen, wurde das Gefäß  $A$  des obigen Apparates durch ein offenes Rohr ersetzt, welches mit  $B$  und  $C$  mittels Kapillarheber kommunizierte.  $A$  und  $C$  wurden mit  $\frac{1}{10}$ -norm.  $KBr$ ., bzw.  $\frac{1}{10}$ -norm.  $KJ$  in  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  beschickt, welchen als Indikator ein Tropfen Stärkekleister zugefügt war. Als Elektrode diente eine kleine blanke Platinspitze, die als Anode des Systems  $AB$  fungierte. Sobald dieselbe bei aufsteigender Spannung einen blauen, bzw. roten Hof zeigte, wurde ihr Potential gegen dasjenige der Normalwasserstoffelektrode  $C$  gemessen. Für Jod ergab sich dasselbe als 0.57 Volt, für Brom 1.02 Volt. Nun ist für  $\frac{1}{10}$ -norm.  $J$  gegen  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H$  die theoretische Zersetzungsspannung  $0.52 + 0.057 = 0.577$  Volt und für  $Br$   $0.94 + 0.057 = 0.997$  Volt. Man kann demnach die Abscheidung von Brom und Jod an Platinelektroden als durchaus reversibel ansehen.

## Versuche mit Silber.

In der Absicht, zu entscheiden, ob die elektrolytische Abscheidung des Silberions wesentlich durch die Ionenkonzentration beeinflusst werde, wurden folgende Versuche angestellt. In einer Zersetzungszelle wurden eine grosse Anode aus Silberblech von  $53 \times 20$  mm und eine 4 mm lange Silberspitze als Kathode im Abstände von 7 mm aufgestellt. Ein in den Stromkreis geschlossenes empfindliches Galvanometer gab die

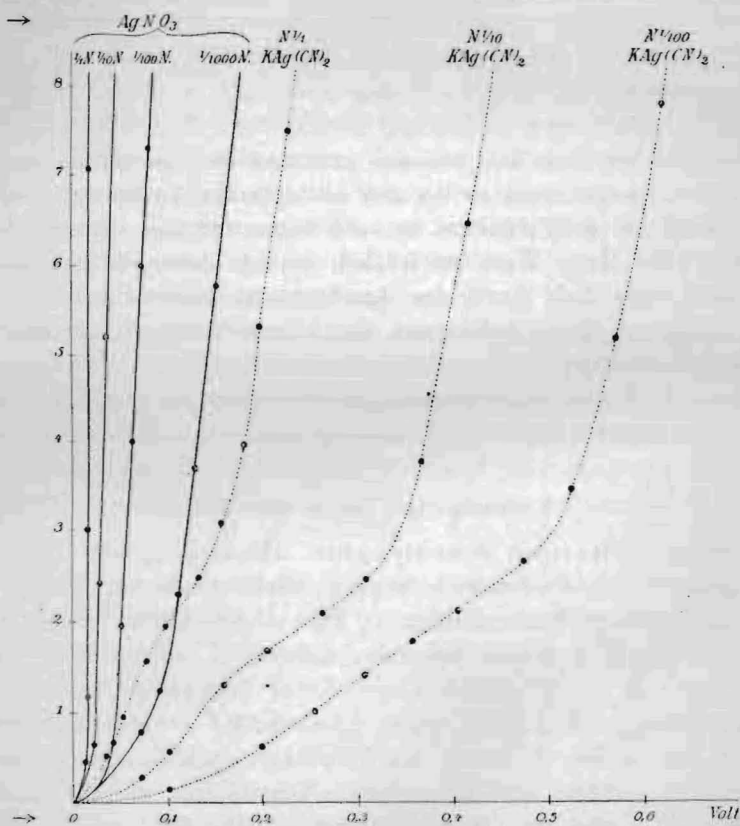


Fig. 3.

durch variierte Spannungen hervorgerufenen Stromintensitäten an; die ganze Anordnung glich derjenigen für die Bestimmung von Zersetzungsspannungen. Als Elektrolyte gelangten neutrale Lösungen von  $AgNO_3$  einerseits und des Doppelsalzes  $KAg(CN)_2$  andererseits zur Untersuchung, und zwar in verschiedenen Konzentrationen, letztere enthalten bekanntlich ungeheuer wenige  $Ag$ -Ionen. Die Resultate sind in beistehenden Kurven veranschaulicht. Vergleicht man entsprechende Kur-

ven für  $AgNO_3$  und  $KAg(CN)_2$  ist, obgleich infolge der la eine gewisse Verzögerung nur wenig höheren Überspannung in  $H_2SO_4$ , an kleinen Elek Kurven des Doppelsalzes d bei höheren elektromotoris

## Zusamm

1. An platinirten Pl
  2. Die elektrolytische
  3. Diese Überspannung
  4. Auch in der rein
  5. Brom und Jod sche
  6. Silber scheidet sich
- niedrigen Ionenkonzentration

Vorliegende Untersuchu  
regung des Herrn Prof. Dr.  
genehme Pflicht, auch an  
Herrn Prof. Dr. Bodländer  
meinen herzlichsten Dank a

ven für  $AgNO_3$  und  $KAg(CN)_2$ , so ersieht man, dass ein wesentlicher Unterschied in der Reversibilität der  $Ag$ -Abscheidung nicht vorhanden ist, obgleich infolge der langsamen Nachbildung von  $Ag$  aus  $Ag(CN)_2$  eine gewisse Verzögerung zutage tritt. Dies Verhalten erinnert an die nur wenig höheren Überspannungen, welche Wasserstoff in  $NaOH$ , als in  $H_2SO_4$ , an kleinen Elektroden zeigt. Die eigentümliche Biegung der Kurven des Doppelsalzes deutet auf eine sekundäre Silberabscheidung bei höheren elektromotorischen Kräften hin.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. An platinieren Platinelektroden tritt eine sichtbare elektrolytische Knallgasentwicklung bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur in saurer Lösung schon bei 1.55—1.56 Volt ein.
2. Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung ist an platinierter Platin so gut wie reversibel. Andere Metalle zeigen eine individuelle Überspannung, welche den Vorgang irreversibel macht.
3. Diese Überspannung wird durch hohe Stromdichte vergrößert, wird aber nur wenig durch die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst.
4. Auch in der rein chemischen Wasserstoffentwicklung ist der Wert der Überspannung mit ausschlaggebend.
5. Brom und Jod scheiden sich an Platin reversibel ab.
6. Silber scheidet sich auch aus komplexem Salze trotz der sehr niedrigen Ionenkonzentration reversibel ab.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Göttinger Institut auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Nernst ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Nernst und Herrn Prof. Dr. Bodländer für ihre liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.