Über elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildung.

Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure.

Von

F. HABER und S. GRINBERG.

Wir haben in unserer I. Mitteilung über die Elektrolyse der Salzsäure¹ angegeben, daß verdünnte ($\frac{1}{30}$ -norm. bzw. $\frac{1}{3}$ -norm.) Salzsäure, die ein Zeit lang der Elektrolyse unterworfen, sodann durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlor befreit und mit Titansäure versetzt wird, die für Wasserstoffsuperoxydspuren charakteristische Gelbfärbung zeigt. Wir haben die Menge des Wasserstoffsuperoxyds damals als eine sehr kleine bezeichnet und bei unseren quantitativen Angaben über die Bildung der verschiedenen elektrolytischen Produkte von der Berücksichtigung des Wasserstoffhyperoxyds abgesehen.

Inzwischen haben wir unsere Versuche wiederholt und die Intensität der Titansäurefärbung, welche die mit Quecksilber geschüttelten Salzsäuren zeigten, mit derjenigen verglichen, die Wasserstoffsuperoxydlösungen von bekanntem Gehalt ergaben. Wir bedienten uns zur Beobachtung der Färbung der bekannten 20 cm langen Röhren, welche für die Zuckerpolarisation benutzt werden. Wir versahen sie mit einer Umhüllung von schwarzem Papier und beobachteten gegen eine Fensterscheibe von Mattglas. Lösungen mit 1 mg Wasserstoffsuperoxyd im Liter gaben noch eine kräftige, solche mit $\frac{1}{2}$ mg eine deutliche Gelbfärbung.² Die Reaktion unserer elektrolysierten

¹ *Z. anorg. Chem.* **16**, 219. Die späteren Mitteilungen finden sich ebendasselbst **16**, 329 und 438, sowie **17**, 164 unten.

² Bei $\frac{1}{4}$ mg H_2O_2 im Liter Wasser ist zwar noch ein Unterschied gegen reines Wasser zu erkennen. Man kann aber nicht mehr sagen, daß eine gelbe Färbung deutlich zu beobachten wäre. Wenn RICHARZ und LONNES (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 147) die Gelbfärbung bei $\frac{1}{3}$ mg im Liter Wasser noch deutlich nennen, so scheint eine Verschiedenheit nicht sowohl in der Beobachtung als in der Bezeichnungsweise vorzuliegen.

und mit Quecksilber geschüttelten Salzsäuren entsprach der Intensität nach Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd, welche zwischen diesen Werten rangierten und somit bei unseren Flüssigkeitsmengen von 100 und 200 ccm kleinen Bruchteilen eines Milligramm Wasserstoffsuperoxyd.

Qualitativ haben wir aus diesen Wasserstoffsuperoxydspuren früher die Annahme einer geringen anodischen Vereinigung von Hydroxylionen bei der anodischen Entladung hergeleitet. Diese Anschauung erfuhr eine anscheinende Bestätigung, als wir die Elektrolyse unter den früher angegebenen Bedingungen (2 Amp. Stromdichte pro Quadratcentimeter, Anode = Kathode) mit einer Thonzelle als Diaphragma wiederholten und in der mit Quecksilber geschüttelten Anodenlösung die Titansäurereaktion erhielten, während die Kathodenflüssigkeit, mit Titansäure versetzt, keine deutliche Färbung annahm. Die bekannte kathodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd¹ durch Reduktion gelösten Sauerstoffs hatte also nachweisbaren Umfang bei unserer Arbeitsweise nicht erreicht.² Weitere Versuche haben uns indessen belehrt, daß die kleinen Beträge an Wasserstoffsuperoxyd, welche wir fanden, nicht bei der Elektrolyse, sondern beim Abfiltrieren der Säure von dem Quecksilber entstehen. Bei

¹ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 2434.

² Das von uns in unserer II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* **16**, 356) angemerkte Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse von kaliumchlorathaltiger Schwefelsäure findet, wie wir uns inzwischen überzeugt haben, in üblicher Weise in der kathodischen Reduktion gelösten Sauerstoffes seine Erklärung. Die Wasserstoffsuperoxydkonzentration erreichte ca. 1 mg pro 1 Liter. Wir betonen diesen niedrigen Wert, weil die Bedingungen für kathodische Wasserstoffsuperoxydbildung bei keinem unserer Versuche relativ so günstig lagen als hier, wo die Abwesenheit von gelöstem Chlor im Elektrolyten mit der kathodischen Stromdichte von nur 0.02 Amp. pro qcm zusammentraf. Es ist deshalb die Vermutung auszuschließen, daß bei der Salzsäureelektrolyse der eigenartige Gang unserer Kurven für Hydroxyl- und Sauerstoffentladung durch Lösung und kathodische Reduktion von anodischem Sauerstoff merklich beeinflusst sein könnte. Aber wir möchten bei diesem Anlaß einen anderen Einfluß anmerken, der bei den in der Kälte ausgeführten Salzsäureelektrolysen komplizierend eingegriffen haben dürfte. Während die Temperatur der Lösung um die Anode bei den Versuchen in der Siedhitze immer dieselbe bleiben muß, steigt sie naturgemäß in mit der Stromdichte verschiedenem Maße, wenn die Elektrolyse bei Zimmertemperatur stattfindet. Wenn auch die Mitteltemperatur des Elektrolyten sich nicht wesentlich ändert, kann doch der Entladungsvorgang eine merkliche Beeinflussung durch diese ungleichen Erhitzungen der dünnen unmittelbar die Elektrode umgebenden Flüssigkeitsschichten erfahren. Wir haben, um der Bedeutung dieses Einflusses aufzuhellen, weitere Versuche begonnen.

dem Schütteln erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer staubfein verteilten Masse von Quecksilber, untermischt mit Kalomel, welches durch die Einwirkung des Chlors entsteht. Beim Abfiltrieren setzt sich diese Masse an den Filterwänden an. Läuft das Filter leer, sodafs Luft mit dem feuchten die Filterwände bekleidenden Metallstaub in Berührung kommt, so bildet sich durch Autoxydation etwas Wasserstoffsuperoxyd, welches durch neu aufgegossene Anteile der zur Filtration kommenden Lösung in das Filtrat hinabgewaschen wird. Dieses zeigt dann die Titansäurereaktion. Hält man das Filter stets bis auf die anfängliche Aufgufshöhe gefüllt, so wird im Filtrate auf Zusatz von Titansäure die Gelbfärbung nicht beobachtet.

Unsere experimentellen Ermittlungen sind also nicht geeignet, die anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Vereinigung zweier Hydroxylionen im Entladungsmomente zu beweisen. Auch dürfte dieser elektrochemische Vorgang durch Angaben aus der Litteratur sich nicht belegen lassen. Wir möchten indessen daraus nicht schliessen, dafs er sich überhaupt nicht verwirklicht. Es schwebt uns die Möglichkeit vor, dafs die Addition zweier Hydroxylionen ein nicht unwichtiger anodischer Prozefs ist, dafs aber die entstehenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd durch einen sekundären Vorgang an der Elektrode so rasch und bis auf so kleine Reste zerstört werden, dafs der Nachweis im Elektrolyten nicht mehr gelingt.

Wir geben die nachstehende Diskussion dieser Möglichkeit mit allem Vorbehalt, nicht in der Absicht eine Theorie aufzustellen, für deren Begründung die experimentellen Unterlagen heute nicht ausreichen würden, sondern um Fachgenossen, deren Untersuchungsgebiet diese wesentliche physikalische Frage näher liegt, zu einer genaueren Prüfung zu veranlassen.

Platin weist, wie der Vergleich der IHLE'schen¹ und SMALE'schen² Zahlen zeigt, in saurer wie in alkalischer 1.3% iger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Potentiale auf, die rund $\frac{1}{5}$ Volt tiefer liegen, als die einer Sauerstoffelektrode gegen den gleichen wasserstoffsuperoxydfreien Elektrolyten. Dabei ist die Platinelektrode, namentlich wenn sie platinirt ist, in einen Schleier aufsteigender Sauerstoffbläschen gehüllt, die ihre Entstehung der katalytischen Wirkung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 114.

² Ebendasselbst **14**, 577 (siehe namentlich S. 590) und **16**, 562; siehe auch GLASER, *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 374.

des Platins auf Wasserstoffsuperoxyd verdanken. Beide Erscheinungen lassen sich im Zusammenhang verstehen, wenn man von der Anschauung ausgeht, daß jener Sauerstoff, welcher das Platinpotential bestimmt, in der Platinoberfläche in Gestalt von Atomen gelöst und befähigt ist, mit Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung

unter Bildung molekularen gasförmigen Sauerstoffes zu reagieren.¹ Die Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche ist dann bestimmt durch die Konkurrenz zweier Reaktionsgeschwindigkeiten, von denen die eine dem in der Gleichung 1) dargestellten Vorgang, die andere der Lösung und Dissoziation des gasförmigen Sauerstoffes, welcher die Elektrode bedeckt, im Platin zukommt. Für jede konstant bleibende Wasserstoffsuperoxydkonzentration wird sich also eine stationäre Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche und damit ein konstantes Potential herausbilden. Dieses wird *ceteris paribus* in konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösungen tiefer als in verdünnten liegen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung 1) mit der Wasserstoffsuperoxydkonzentration wächst. Daraus folgt nun ein eigentümliches Phänomen. Eine unangreifbare Elektrode, an welcher der Vorgang nach Gleichung 1) ausbleibt oder sehr zurücktritt, wird nach den allgemeinen Prinzipien der Elektrochemie positiver werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydkonzentration in der sie umgebenden Lösung wächst, eine unangreifbare Elektrode hingegen, welche die „katalytische“ Wirkung stark übt, wird dabei negativer werden. IHLE hat mit blankem Platin die erste Möglichkeit zu realisieren vermocht,² indem er folgende Zahlen ermittelte:

Gehalt an H_2O_2 :	Potential der Elektrode gegen die schwefelsaure Lösung:
2.72 %	+1.087
1.42 „	+1.075
0.64 „	+1.032

Wir fanden gelegentlich mit einer kleinen blanken Platinelektrode von 2 qcm Oberfläche gleichartige Verhältnisse, indem diese in verdünnter, wasserstoffsuperoxydhaltiger Schwefelsäure ihr Potential

¹ Eine vermehrte chemische Wirksamkeit dieses Sauerstoffes leuchtet schon aus der Beobachtung ein, daß eine anodisch polarisierte, dann mit destilliertem Wasser gespülte blankte Platinelektrode Jod aus Jodkaliumlösung abscheidet.

² Die Vorzeichen im IHLE'schen Text beziehen sich auf die Lösung und nicht auf die Elektrode und sind deshalb die entgegengesetzten.

im gleichen Sinn mit der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds änderte.

Verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure, enthaltend g H_2O_2 in 1 Liter:	Potentialdifferenz des Platins gegen Hg in Hg_2SO_4 , K_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -norm.:
1. 0.125	-0.070
2. 1.25	-0.040
3. 12.5	+0.084

Diese Messungen mit einer unausgeglühten zuvor längere Zeit nicht benutzten Elektrode stehen aber unter unseren Beobachtungen vereinzelt. Es gelang noch qualitativ das gleiche Ergebnis festzustellen, als wir unmittelbar an 3) anschließend, die Versuche in umgekehrter Folge wiederholten:

Verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure, enthaltend g H_2O_2 in 1 Liter:	Potentialdifferenz des Platins gegen Hg in Hg_2SO_4 , K_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -norm.:
3. 12.5	+0.084
4. 1.25	+0.076
5. 0.125	+0.064

Aber als wir die kleine Elektrode ausglühten und dann zunächst in die konzentrierteste und darauf in die verdünnteste der drei Lösungen einhängten, zeigte sich der Gang des Potentials umgekehrt:

6. 12.5	+0.070
7. 0.125	+0.080

Gleichzeitig mit dieser Veränderung schien, soweit die langsame Bildung von Sauerstoffblasen ein Urteil gestattete, die katalytische Wirkung stärker hervorzutreten.¹

An einem großen frisch ausgeglühten Platinblech von 34 qcm Oberfläche zeigte sich der Gang des Potentials und die Änderung der Wasserstoffsuperoxydkonzentration von Haus aus gegenläufig.

a. 0.125	+0.086
b. 1.25	+0.078
c. 12.5	+0.070
d. 0.125	+0.080

Mit diesem Verhalten übereinstimmend zeigte sich die katalytische Sauerstoffentwicklung an diesem Blech lebhafter als an der früher

¹ In einem anderen Falle beobachteten wir bei einer unausgeglühten blanken Elektrode von 2 qcm Oberfläche dasselbe Potential in Schwefelsäure (1 : 10) mit 10.35 g bzw. mit 0.1035 g H_2O_2 im Liter. Wiederholtes Ausglühen veranlaßte auch hier Potentialvariationen im Sinne obiger Darlegungen und der Messungen Nr. 6 und 7.

beredeten kleineren Elektrode. Allgemein schienen übrigens bei diesen Versuchen, deren wir noch eine grössere Anzahl mit gleichartigem Erfolge unternahmen, bei häufiger erneutem Ausglühen das katalytische Vermögen des Platins und damit die Potentialvariationen in dem erläuterten Sinne prägnanter zu werden.

Übergang zu einer platinieren Elektrode (8 qcm) rief naturgemäß eine außerordentliche Steigerung des katalytischen Vorgangs hervor und gleichzeitig damit trat jetzt in allen Fällen, sowohl in den sauren Wasserstoffsuperoxydlösungen, von denen eben die Rede war, als in alkalischen (KOH 1 : 10, enthaltend im Liter 12.5 g bezw. 0.125 g H_2O_2), übereinstimmend ein Sinken des Potentials beim Übergang von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, ein Steigen beim Rückweg ein. Wir maßen in den sauren Lösungen in folgender Reihenfolge (Bedeutung der Zahlen wie zuvor):

a.	12.5	+0.039
b.	0.125	+0.055
c.	12.5	+0.035
d.	0.125	+0.056 ¹

¹ Mit anderen platinieren Platinelektroden ausgeführte zahlreiche Messungen, bei welchen Schwefelsäure (1 : 10) mit 10.35 g und 0.1035 g H_2O_2 im Liter benutzt wurde, bestätigten durchweg das qualitative Resultat, zu dessen Kontrolle sie unternommen waren. Immer erwies sich die Elektrode in der konzentrierteren Wasserstoffsuperoxydlösung negativer. Ihr Potential ging hinauf, wenn die wasserstoffsuperoxydreichere Schwefelsäure mit der wasserstoffsuperoxydärmeren vertauscht wurde und kehrte mit Abweichungen, die nur tausendstel Volt betrug, auf den früheren Stand zurück, wenn wieder die wasserstoffsuperoxydreichere Säure als Elektrolyt benutzt wurde. In quantitativer Hinsicht zeigten sich Abweichungen, denen wir nicht näher nachgegangen sind. Die Elektroden zeigten Potentiale in der konzentrierteren Wasserstoffsuperoxydlösung, welche gegen die im Text genannten Zahlen 0.04—0.06 höher lagen und auch der Abstand des Potentials in der wasserstoffsuperoxydreicheren Lösung von dem in der wasserstoffsuperoxydärmeren war größeren (0.05 bis 0.06 Volt). Im Anschluß daran erneute Messungen mit einer blanken Elektrode (20 qcm), bei welchen dieselbe Schwefelsäure mit 10.35 bezw. 0.1035 g H_2O_2 im Liter benutzt wurde, führte zu Zahlen, welche von den im Text genannten Werten für das Platinblech von 34 qcm nur um tausendstel Volt abwichen. Den Gang des Goldpotentials, welches in der konzentrierteren Lösung positiver ist, fanden wir ebenfalls bei erneuter Messung bestätigt (z. B. Lösung mit 10.35 g H_2O_2 + 0.096, mit 0.1035 g + 0.085). Es sei noch hinzugefügt, daß alle Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Vermischen von Schwefelsäure 1 : 5, Wasser und einer Wasserstoffsuperoxydlösung bereitet wurden, deren Eigengehalt an Säure nur 0.3 % betrug, also außer Betracht fiel.

In der alkalischen Lösung waren die nur qualitativ verfolgten Änderungen noch größer.

Zur weiteren Bestätigung verglichen wir noch die Änderungen im Potential eines Bleches von 10 qcm aus reinem blanken Gold, mit denen unserer platinieren Elektrode. Am Gold tritt die Katalyse stark zurück; damit übereinstimmend wächst das Potential mit der Wasserstoffsuperoxydkonzentration.

Wir maßen z. B. in den sauren Lösungen:

0.125	+0.069 (Gold)
12.5	+0.116 „
12.5	+0.037 (Platin).

Ferner fanden wir, indem wir die Gold- und die platinieren Platin-elektrode in verdünnter (1:10) Schwefelsäure bei successivem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd neben einander beobachteten, daß das Goldpotential bei jedem Zusatz stieg, das Platinpotential fiel. Es ist dabei anzumerken, daß die Goldpotentiale manchmal Unregelmäßigkeiten aufwiesen, die sich dadurch beseitigen ließen, daß das Gold herausgenommen, abgespült, schwach gegläht, wieder eingehängt und dann mehrere Minuten vor der erneuten Messung gewartet wurde.

Was nun die Frage anlangt, ob es wahrscheinlich oder unwahrscheinlich ist, daß Wasserstoffsuperoxyd, sofern es durch Addition von Hydroxylionen anodisch entsteht, auch im Elektrolyten eine nachweisbare Konzentration erreicht, so schien uns von Belang, ob die nach der Gleichung

unter Zerstörung des Superoxyds ablaufende Reaktion mit dem Anodensauerstoff sich noch bei verschwindend kleinen Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen prompt vollzöge. Man wird offenbar das Auftreten nachweisbarer Mengen im Elektrolyten um so weniger erwarten dürfen, je rascher Spuren von Wasserstoffsuperoxyd eine anodisch polarisierte Elektrode depolarisieren.

Wir polarisierten, um diese Verhältnisse zu beleuchten, eine blanke Platinplatte von 20 qcm Oberfläche anodisch, indem wir einen Akkumulator jeweils 2 Minuten auf das System

wirken ließen. Beide Lösungen kommunizierten durch einen Heber. Nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes verfolgten wir mittels kapillarelektischer Messung den Abfall des Platinpotentials

gegen $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \frac{1}{10} \text{K}_2\text{SO}_4$. Es ergaben sich sehr große Unterschiede, wenn die Schwefelsäure einmal wasserstoffsuperoxydfrei, das anderemal mit einer Spur Wasserstoffsuperoxyd versetzt war. Wir geben aus der größeren Anzahl in ihrem Resultat gleichartiger Beobachtungsreihen zwei, bei denen die Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds so gering waren, daß man bei Anstellung der Titansäurereaktion kaum mehr das Vorhandensein des Superoxyds erkennen konnte.

Wir verzeichnen unter A Potentiale des Platins gegen die Quecksilberoxydulsulfatelektrode, unter T die Zeiten in Sekunden, gerechnet von der Unterbrechung des polarisierenden Stromes an, binnen welcher der Abfall bis zu diesem Potentiale erfolgte

ohne H_2O_2 :				mit Spur H_2O_2 :			
A	T			A	T		
+0.428	7	2	4	+0.423	—	—	—
+0.392	29	18	25	+0.388	6	8	6
+0.356	99	86	93	+0.351	21	24	20

ohne H_2O_2 :				mit Spur H_2O_2 :			
A	T			A	T		
+0.420	26	32		+0.410	2	1	1
+0.385	99	100		+0.375	8	8	13
+0.350	mehrere Minuten			+0.340	30	33	42

Man erkennt aus diesen Daten, daß die geringsten, mit der Titansäurereaktion nachweisbaren Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen mit dem Sauerstoff an Platinoberflächen nicht dauernd verträglich sind. An der Kathode entstehendes oder durch sekundäre Prozesse in der Lösung (z. B. Zerfall der Überschwefelsäure) gebildetes Wasserstoffsuperoxyd wird an der Anode, der es durch Diffusion und Flüssigkeitsströmungen nur langsam zugeführt wird, nicht leicht bis auf un wahrnehmbare Mengen zerstört werden. Daß aber Wasserstoffsuperoxyd an einer Platinanode, wenn es anodisch aus je zwei Hydroxylionen entsteht, der Vernichtung durch die sekundäre Reaktion mit dem Sauerstoff in nachweisbarem Betrage entgehen sollte, scheint unwahrscheinlich.

Die eigentümlichen Verhältnisse bei der anodischen Polarisation von Platin haben vielfach Behandlung gefunden. In jüngster Zeit haben NERNST¹ und GLASER eine wesentliche Klärung durch ihre wertvolle Untersuchung über den Gang der Polarisationskurven

¹ NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1897**, 1547. GLASER, *Zeitschr. Elektrochemie* **1898**, 398.

herbeigeführt. NERNST hat dabei dem Verlauf des untersten Stückes der Polarisationslinien durch Annahme einer doppelten Dissoziation des Wassers eine anschauliche Deutung gegeben. Es will uns der Prüfung wert scheinen, ob sich nicht auch die Annahme einer doppelten Vereinigungsweise der Hydroxylionen — zu Wasserstoffsuperoxyd und zu Wasser plus Sauerstoff —, die an und für sich ungemein naheliegend erscheint, unter Berücksichtigung der erläuterten Beziehungen von Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff an Platinelektroden zur Erklärung des Kurvenganges verwerten läßt.

Nachschrift.

Ein Aufsatz von OETTEL,¹ der während des Druckes dieser Mitteilung erscheint, beschäftigt sich in einem Nachwort mit der theoretischen Deutung, welche ich in dieser Zeitschrift den experimentellen Ermittlungen OETTEL's gegeben habe.

OETTEL scheint geneigt, sekundären Prozessen mehr Einfluß bei der Chloralkalielektrolyse zuzuschreiben, als ihnen in meinen Auseinandersetzungen eingeräumt ist. Ich bemerke, daß ich die Möglichkeit nicht bestritten habe, daß solche Vorgänge bei der Hypochlorit- und Chloratbildung mitwirken.² Wenn ich sie nicht näher berücksichtigt und lediglich die Vereinigung differenter Anionen im Entladungsmomente für die Deutung der Vorgänge herangezogen habe, so geschah es, weil die Phänomene in dieser Betrachtungsweise durchsichtiger erscheinen und das Material an Versuchen, welches vorlag, keinen zureichenden Anlaß bot, einen verwickelteren Reaktionsmechanismus anzunehmen.

In dem einleitenden Passus meiner Darlegungen³ hat OETTEL mißverständlich einen Vorwurf gegen seine Arbeitsweise gesehen, während derselbe lediglich eine Ablehnung der Darstellungsweise enthält, deren sich OETTEL nach dem Muster älterer elektrochemischer Untersuchungen bedient.⁴ Ich bin ganz mit OETTEL ein-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 4.

² Vergl. auch meinen „Grundriß der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ (München 1898), S. 427 ff.

³ S. 329: In Rücksicht auf die

⁴ Nähere Erläuterung und Begründung dieser Ablehnung siehe auch S. 430 des eben citierten Grundrisses.

verstanden, daß seine gasanalytische Untersuchungsmethode, deren auch wir uns bedienten und die wir ausdrücklich als von ihm herührend bezeichneten, „die an jedem der Pole vor sich gehenden Reaktionen kontinuierlich und quantitativ zu verfolgen ermöglicht hat“.

In einem beiläufigen Punkte habe ich OETTEL's Ausführungen auf Grund eines Mißverständnisses angefochten. OETTEL sagt:¹ „Dieses Verhalten (Steigerung der Wasserzersetzung bei Verringerung der Anodenstromdichte) ist nicht befremdend, wenn man bedenkt, daß die Wasserzersetzung eine elektromotorische Kraft von 1.7 Volt, die Zersetzung des Chlorkaliums eine elektromotorische Kraft von 2.3 Volt erfordert.“ Ich habe dies dahin verstanden, daß die Zersetzungspunkte von Chloralkali und Schwefelsäure verglichen werden sollten, während OETTEL, wie er in seiner Erwiderung hervorhebt, Chloralkali und Ätzalkali im Sinne hatte. Wenn im Anschluß daran OETTEL die Anschauung festhält, daß die wirkliche Zersetzungsspannung einer Chloralkalilösung nicht 1.95, sondern 2.3 Volt sei und sich dafür auf LORENZ² beruft, so liegt sichtlich nur ein Wortstreit vor, denn LORENZ bezeichnet in der angezogenen Arbeit unter Benutzung der herkömmlichen Begriffsbestimmung den Wert 1.95 Volt als den der Zersetzungsspannung, während OETTEL dieses Wort mit Umprägung seiner Bedeutung zur Bezeichnung der Gegenkraft des Systems

Chlorgas | Chloralkali : Ätzalkali | Wasserstoff

verwenden will, welches bei der Elektrolyse von Chloralkalilösung mit Diaphragma sich rasch herausbildet. In Rücksicht auf die Verhältnisse an der Kathode ist leicht einzusehen, daß man bei Betrachtungen über Chlor- und Sauerstoffentladung von dem Werte 1.95 Volt auszugehen hat, wenn man ein neutrales Alkalisulfat zum Vergleich nimmt, während man von dem LORENZ'schen Werte 2.23 auszugehen hat, wenn man Chloralkali und Ätzalkali vergleicht. Dabei ist im letzteren Falle das Kontaktpotential Chloralkali | Ätzalkali für genauere Betrachtungen zu berücksichtigen und der Hydroxylkonzentration Rechnung zu tragen. Durch die von mir bevorzugte Benutzung der NERNST'schen Einzelwerte vereinfacht man diese Komplikationen.

In dem gleichen Hefte der „Zeitschr. für Elektrochemie“ teilt WINTERLER Versuche über die Elektrolyse von Chloralkalien mit.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 479.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 248.

Zu den Darlegungen des Verfassers, welcher anscheinend von den Untersuchungen, die ich mit S. GRINBERG¹ mitgeteilt habe und von den Darlegungen im XI. Kapitel meines im Frühjahr erschienenen Grundrisses der technischen Elektrochemie noch nicht Kenntnis genommen hat, begnüge ich mich hier anzumerken, daß im Anodenraum einer Diaphragmenzelle bei der Kochsalzelektrolyse alkalische bzw. saure Reaktion durch die Wanderung der Ionen nach folgendem Schema bedingt ist:

a. Saure Reaktion tritt ein, wenn von Anionen nur Chlorionen zuwandern, während an der Anode Sauerstoff (frei oder gebunden als Kohlensäure oder Kohlenoxyd) abgeschieden wird.

b. Alkalische Reaktion tritt ein, wenn von Anionen neben Chlorionen Hydroxylionen zuwandern, während nur Chlor an der Anode entbunden wird.

Den zweiten Fall habe ich Seite 468 des gedachten Buches (siehe auch S. 442) genauer darlegt, der erste ist sichtlich lediglich eine Umkehrung des zweiten.

HABER (12. Juli 1898).

¹ *Z. anorg. Chem.* **16**, 198, 329, 438 und **17**, 164 unten.

Karlsruhe, Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1898.