Studien über die Bildung von Metalloxyden.

II. Über anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung.

Von

ALFRED COEHN und Y. OSAKA.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Das Verhalten der Anode in wässrigen Lösungen, deren Anion bei seiner Entladung Sauerstoff liefert, entspricht im wesentlichen einem der drei Fälle:

a) Die Anode bleibt praktisch unverändert (Platin in Schwefelsäure).

b) Sie löst sich quantitativ dem FARADAY'schen Gesetz entsprechend (Kupfer in Kupfersulfat).

c) Die Anode nimmt den sich entladenden Sauerstoff unter Bildung eines schwer löslichen Oxyds auf (Kupfer in Kalilauge).

Das jeweilige Verhalten müssen die anodischen Zersetzungskurven zum Ausdruck bringen. Im ersten Falle haben wir bei Ausschluss depolarisierender Vorgänge dauernden Stromdurchgang erst bei der Spannung zu erwarten, welche der Entladung von Sauerstoff entspricht.

Im zweiten Falle ist die Stelle dauernden Stromdurchganges gegeben durch die Lösungstension des betreffenden Metalles und die Ionenkonzentration, entsprechend der NERNST'schen Formel

$$E = RT \ln \frac{C}{c}.$$

Der dritte Fall endlich läßt zwei deutlich ausgeprägte Unstetigkeiten der anodischen Zersetzungskurve erwarten. Die erste würde der Oxydation des Anodenmetalls entsprechen und die zweite der Entwicklung freien Sauerstoffs an der oxydierten Elektrode.

Theoretisch müßte sich der erste dieser beiden Punkte nach der gleichen Formel wie im zweiten Falle berechnen lassen unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeit des betreffenden schwerlöslichen Oxyds bekannt wäre. Andererseits muß sich aus den Oxydationspotentialen eine Aussage über die Löslichkeit ergeben.

2. Die folgende Untersuchung beschäftigt sich mit dem ersten und dritten der genannten Fälle, da der mittlere als erledigt zu betrachten ist. Die zur Beantwortung aufgeworfene Frage lautet: Welche Unstetigkeiten zeigen die anodischen Zersetzungskurven von verschiedenen Metallen und welche chemischen Vorgänge entsprechen ihnen? Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben und um nicht lediglich auf die wenigen Edelmetalle beschränkt zu sein, soll als Elektrolyt Kalilauge (normal) zur Verwendung gelangen.

Fig. 1.

Die aus der Figur 1 ersichtliche Versuchsanordnung entspricht der bereits mehrfach beschriebenen.¹ Zu bemerken ist, daß als Anode eine kleine, in allen Fällen möglichst von gleicher Oberfläche (ca. 2 mm lang und 0.5 mm im Durchmesser) gehaltene Drahtspitze des betreffenden Metalles verwendet wird, die durch Paraffin in ein Glasröhrchen eingekittet ist. Sie befindet sich in einem Schenkel eines U-Rohres, dessen anderer Schenkel eine Platinplatte als Kathode enthält. Durch einen Ansatz ist mit der Anodenseite ein drittes Rohr verbunden, welches ebenfalls mit *n*-Kalilauge gefüllt ist und eine plattinierte Platinplatte enthält, die von Wasserstoff

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 609.

umspült wird. Gegen diese konstante Wasserstoffelektrode wird durch Kompensation das Potential der Anode gemessen.

3. Es seien zunächst die beobachteten Thatsachen in der Form von Zersetzungskurven gegeben.

Fig. 2.

Fig. 2a.

Fig. 2b.

Jede Kurve wurde mehrere Male aufgenommen. Die gefundenen Knickpunkte unterscheiden sich um nicht mehr als 0.01 Volt. Beim Blei sind drei Beobachtungsreihen eingetragen; sie geben übereinstimmende Knickpunkte. Beim Kupfer sind zwei mit verschiedener Galvanometerempfindlichkeit aufgenommene Kurven mitgeteilt, um in der einen den Oxydationspunkt mit größerer Deutlichkeit hervortreten zu lassen. Zur Erleichterung der Diskussion seien die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

Metall	Oxydationspotential	Sauerstoffentwicklung am Metall bezw. Oxyd
Au	—	1.75
Pt blank . .	—	1.67
Pd	—	1.65
Cd	0.48	1.65
Ag.	1.18	1.63
Pb	1.4	1.53
Cu	0.46	1.48
Fe	—	1.47
Pt platinirt .	—	1.47
Co	0.85	1.36
Ni blank . .	—	1.35
Ni schwammig	—	1.28

4. Die Metalle sind in der Tabelle angeordnet in der Reihenfolge der Potentiale, bei welchen sich an ihnen der Sauerstoff gasförmig entwickelt. Auf die Erörterung der ersten Knickpunkte dieser Tabelle, der Oxydationspotentiale, soll erst in einer folgenden Arbeit eingegangen werden, durch welche das dabei in Betracht kommende Material vermehrt wird. Fräulein HEIBERG ist im hiesigen Institut damit beschäftigt, die Entladungspotentiale von Oxyden und Superoxyden aus Metallsalzen an verschiedenen Elektroden festzustellen.

Die zweite Kolumne der Tabelle bietet ein Analogon zu derjenigen der von CASPARI¹ gemessenen Werte der Überspannungen für Wasserstoff: es sind die Überspannungen für die Sauerstoffentwicklung. Lötet man die Metalle der Tabelle rechtwinkelig und unter einander parallel an einen Kupferdraht, bringt die Enden gleichzeitig in Kalilauge und leitet zunächst einen stärkeren Strom hindurch, der sie anodisch bis zur Sauerstoffentwicklung polarisiert, so läßt sich die Reihe der Überspannungen gut erkennen bezw. durch Projektion demonstrieren. Man hat nur eine angelegte elektromotorische Kraft stetig zu steigern und sieht an den verschiedenen Drähten nach einander die Sauerstoffentwicklung eintreten in der Reihenfolge, welche die obige Tabelle giebt. Daß auch dort, wo die Unterschiede in den Zahlen klein erscheinen, diese Unterschiede nicht auf Versuchsfehlern beruhen, tritt bei gleichzeitigem Gebrauch der in Betracht kommenden Metalle als Anoden in der angegebenen Weise aufs deutlichste hervor.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß das Platin, welches — auch im blanken Zustande — die Wasserstoffentwicklung nur wenig verzögert, hier eine ganz entgegengesetzte Rolle spielt, indem es im blanken Zustande einen besonders hohen Wert der Überspannung für Sauerstoff zeigt. Nickel dagegen, das ebenfalls für Wasserstoff nur eine geringe Verzögerung bedingt, zeigt den kleinsten Wert für Sauerstoff. Auch die anderen Zahlen der Tabelle führen zu dem Schlusse, daß die Eigenschaft der Metalle, Gasentwicklung zu verzögern, nicht nur von der Individualität der Metalle, sondern auch von derjenigen der Gase abhängt.

¹ CASPARI, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 89.

Der tiefste Wert, bei welchem überhaupt eine Gasentwicklung zu erwarten wäre, ist durch die Knallgaskette gegeben. Es ist bekannt, daß bei Wasserstoff dieser Wert der reversiblen Abscheidung an platinierterm Platin erreicht wird. Ganz anders ist es beim Sauerstoff. Eine sichtbare Gasentwicklung tritt hier an allen Metallen erst bei einer beträchtlich über dem Punkte der reversiblen Abscheidung liegenden elektromotorischen Kraft ein. Die größte Möglichkeit, sich ihm zu nähern, bot nach den obigen Messungen das Nickel. In der Vermutung, daß sich hier noch eine Herabsetzung der Überspannung in ähnlicher Weise wie beim Platin erreichen ließe, wurde die Nickelelektrode bei starkem Strom noch mit schwammigem Nickel überzogen. Der erhaltene Wert unterscheidet sich aber immer noch um etwa 0.2 Volt von dem, welcher der reversiblen Abscheidung entsprechen würde.

5. In seiner Untersuchung über die elektrolytische Wasserversetzung an Platinelektroden hat GLASER¹ festgestellt, daß für Wasserstoff nur ein Knick der Zersetzungskurve sich findet, für Sauerstoff dagegen zwei. Für Wasserstoff fällt das Entladungspotential zusammen mit dem Eintritt sichtbarer Gasentwicklung.² Für Sauerstoff findet GLASER an dem allein von ihm verwendeten Platin die beiden Punkte 1.08 und 1.67. Von diesen ist festgestellt, daß an dem ersten der Punkte wohl dauernder Stromdurchgang eintritt, daß aber — wie lange man auch wartet — keine Gasentwicklung sichtbar wird. Diese setzt vielmehr erst an dem zweiten Punkte ein. Nun hat die vorliegende Untersuchung gezeigt, daß der Punkt 1.67 ein insofern zufälliger Punkt ist, als er lediglich von der Natur der Anode abhängt. Es drängt sich also die Frage auf, wie sich der andere Wert, der erste Punkt 1.08, in dieser Beziehung verhält. Ist er auch dem Platin eigentümlich? Ist überhaupt ein früherer Punkt bei anderen Elektroden — speziell beim Nickel, welches bereits in der Nähe des Punktes 1.08 das Potential der sichtbaren Sauerstoffentwicklung zeigt — auffindbar?

Zur Beantwortung der Frage wurde der erste Teil der Kurve an verschiedenen Elektroden noch einmal mit größerer Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen.

¹ GLASER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 374.

² COEHN und DANNENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 609.

Man erkennt, daßs beim Platin, platinirten Platin, Gold und Nickel ein erster Knickpunkt übereinstimmend bei 1.14 Volt gefunden

Fig. 3.

wurde. Der Punkt liegt etwas höher, als ihn GLASER gefunden hatte — in Übereinstimmung mit den später, insbesondere von BOSE¹ angestellten Messungen des Potentials der Sauerstoffelektrode.

6. Die Thatsachen bei der elektrolytischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung lassen sich jetzt also folgendermaßen zusammenfassen: Kathodisch ist nur ein Zersetzungspunkt auffindbar. Dieser Punkt variiert mit dem Material der Elektrode. Er bezeichnet — falls nicht an der Kathode eine Metall-Wasserstofflegierung sich

¹ BOSE, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 701.

bildet (Palladium) — den Eintritt der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs.

Anodisch werden zwei Knickpunkte erhalten. Der erste bei etwa 1.1 Volt ist unabhängig vom Material der Anode. Eine Gasentwicklung an diesem Punkte ist niemals bemerkbar. Diese tritt erst ein bei dem zweiten Knickpunkt der Kurve; und dieser zweite Knickpunkt variiert mit dem Material der Anode.

7. Es fragt sich nun, wie diese Thatsachen am einfachsten auf Grund unserer Vorstellungen über die Elektrolyse zu beschreiben sind.

GLASER¹ thut es, indem er im Anschluß an NERNST² und KÜSTER Wasser als zweibasische Säure auffaßt, deren Ionen H' , OH' und O'' sind. Diese Auffassung erklärt, weshalb kathodisch nur ein Knickpunkt gefunden wird, anodisch aber zwei. Davon wird der erste bei 1.1 der Entladung des O'' -Ions zugeschrieben, der zweite bei 1.67 dem OH' -Ion. Der erste Punkt ist reversibel, und diese Eigenschaft ist aufs beste bewiesen durch die Anwendbarkeit der HELMHOLTZ'schen Gleichung auf die Knallgaskette $E - q = T \frac{dE}{dT}$.

Dafs an diesem Punkte niemals Sauerstoffentwicklung bemerkt wird, würde sich so erklären lassen, dafs die O'' -Ionen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und dafs ihre Nachlieferung aus den OH' -Ionen Zeit erfordert.

Die Sauerstoffentwicklung am zweiten Punkt kann demnach nicht reversibel sein. Sie ist es nach NERNST deshalb nicht, weil sie sekundär erfolgt, wobei ein zweiter mit Verlust von freier Energie verlaufender Vorgang stattfindet. Während nach dieser Auffassung dem ersten Entladungspunkt der Vorgang $2O'' \rightleftharpoons O_2$ entspricht, hätten wir hier $4OH' = 2H_2O + O_2$, also aufer der Sauerstoffentwicklung noch den Vorgang der Wasserbildung.

Es kommen aber zu den von GLASER festgestellten jetzt weitere Thatsachen hinzu, deren Gesamtheit sich vielleicht durch eine etwas abweichende Auffassung zweckmäßiger deuten läßt.

a) CASPARI hatte gezeigt, dafs die kathodische Wasserstoffentwicklung an allen Metallen aufer platinirtem Platin eine Ver-

¹ GLASER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355.

² NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1547.

zögerung erleidet, und weiter wurde nachgewiesen, daß an den verschiedenen Metallen nur ein Knickpunkt gefunden wird und daß dieser — wenn keine Bildung von Legierungen eintritt, wie beim Palladium — mit der beginnenden Gasentwicklung zusammenfällt.

b) Jetzt kommt hinzu, daß von den — an unveränderlichen Metallen — anodisch auffindbaren zwei Knickpunkten nur der zweite mit der Natur der Elektrode sich ändert, daß aber auch nur bei diesem zweiten Gasentwicklung bemerkt wird. Es scheint also stets, wenn die Ionenentladung zu einer Gasentwicklung führt, das Material der Elektrode von Einfluß auf das Entladungspotential zu sein.

Die Thatsache, daß der Punkt 1.1 unabhängig vom Anodenmaterial ist, drängt hiernach zu der Annahme, daß an diesem Punkte auch keine Sauerstoffabscheidung stattfindet. Dem entspricht, daß kein Beobachter hier — auch bei lange andauernder Elektrolyse — Gasentwicklung gefunden hat. Dagegen haben nach dem Vorgange von BOSE¹ und WILSMORE² alle Beobachter übereinstimmend bemerkt, daß nach längerer Elektrolyse unterhalb des Anodenpotentials, bei welchem gasförmiger Sauerstoff entsteht, in der Lösung ein Oxydationsmittel sich findet, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist, von dem aber BORNEMANN durch Prüfung mit Titansäure festgestellt hat, daß es nicht Wasserstoffsuperoxyd ist. Es mag hier die Vermutung ausgesprochen werden, die näher geprüft werden soll, daß es die von BAEYER³ angegebene Ozonsäure ist.

Die Bildung dieses Oxydationsmittels wäre als der chemische Vorgang anzusehen, welcher dem geringen Stromdurchgange unterhalb der Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs entspricht. Es bildet sich stets soweit, daß es mit Sauerstoff von dem betreffenden Anodenpotential im Gleichgewicht ist. Dabei muß allerdings auffallen, daß es in so hohen Konzentrationen bestehen kann, ohne zu zerfallen. Wir dürfen aber den Widerstand gegen die mit dem Zerfall verbundene Blasenbildung innerhalb der Lösung sehr hoch annehmen, nachdem gezeigt werden konnte, wie groß dieser Widerstand an Metallen sein kann. Wie gering dementsprechend die

¹ BOSE, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 701.

² WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 291.

³ v. BAEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3038; siehe auch BACH, ebendas. **35** (1902), 3424.

Zerfallsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ist, von dem wir annehmen, daß es das Potential der Anode unterhalb der Gasentwicklung bestimmt, geht auch daraus hervor, daß eine blanke Platinelektrode, die längere Zeit hindurch anodisch polarisiert war, auch nach Stromunterbrechung das Potential von ca. 1.4 Volt Tage lang hält.¹ Dies spricht noch besonders dafür, daß das hohe Potential nicht durch eine Überladung mit Gas gegeben sein kann.

Das gleiche Oxydationsmittel entsteht bei dem umgekehrten Vorgange in der Gaskette beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Lösung in der Nähe der Elektrode. Entsprechend der geringen Reaktionsgeschwindigkeit gasförmigen Sauerstoffs bildet sich das Oxydationsmittel sehr langsam; dem entspricht die langsame Einstellung der Sauerstoffelektrode. Die angegebene Hypothese über die Natur des Oxydationsmittels wird dadurch gestützt, daß die Einstellung der Sauerstoffelektrode um so eher erfolgt, je mehr der vorhandene Elektrolyt zur Bildung von Ozonsäure geeignet ist. In Alkalien also besser als in Säuren. Auch die von SMALE und BOSE² als auffällig registrierte Erscheinung, daß die Einstellung in Natronlauge gegenüber der in Kalilauge verzögert ist, erklärt sich aus der größeren Neigung des Kaliums, ozonsaures Salz zu bilden.

Die Forderung der Reversibilität, welche durch die Anwendbarkeit der HELMHOLTZ'schen Gleichung gegeben ist, steht nicht im Widerspruch zu dieser Auffassung. Denn die Bildung des Oxydationsmittels an dem der Umkehrbarkeit entsprechenden Punkte 1.1 wird immer erfolgen bis zum Gleichgewicht mit gasförmigem Sauerstoff. Und es ist gleichgültig, auf welchen der auf gleichem Potential befindlichen Stoffe wir die Gleichung anwenden.

c) Statt der Bildung des Oxydationsmittels erfolgt dann die Entwicklung freien Sauerstoffs, sobald das Potential erreicht ist, welches dem Werte der Überspannung bezüglich des Sauerstoffs für das betreffende Anodenmetall entspricht.

d) Endlich kommt noch die von GRÄFENBERG³ festgestellte Tatsache in Betracht, daß bei der Sauerstoffentwicklung Ozonbildung in merklicher Menge erst einsetzt, wenn das Potential von 1.67 überschritten wird.

GRÄFENBERG erhielt das wichtige Ergebnis, daß an diesem Punkte, 1.67 Volt, die Ozonbildung reversibel ist, indem er zeigen

¹ BOSE, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 1.

² BOSE l. c.

³ GRÄFENBERG, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 297.

konnte, daß eine Platinelektrode durch Ozon bis zu diesem Potential aufgeladen wird.

Indem nun die Annahme beibehalten wird, daß bei 1.67 Volt der neue Vorgang der Entladung von Hydroxyl-Ionen einsetzt, gelangt GRÄFENBERG zu dem Schlufs, daß die Entladung von Hydroxyl-Ionen Ozonbildung ergibt und umgekehrt das Ozon Hydroxyl-Ionen bildet.

Die Zusammenfassung der Vorgänge bei der Wasserzersetzung an unveränderlichen Elektroden würde sich hiernach in folgender Weise gestalten:

Während kathodisch sich (unter Ausschlufs von Legierungsbildung) nur ein Vorgang bemerkbar macht, haben wir anodisch deren drei, welche sich durch die Zersetzungskurve und die auftretenden Produkte als verschieden kennzeichnen.

Bei 1.1 Volt unabhängig von der Natur der Elektrode Entladung der O'' -Ionen unter Bildung eines Oxydationsmittels in der Lösung.

Bei einer Spannung, die wir zwischen 1.28 bis 1.67 mit der Natur der Elektrode variierend fanden, führt der gleiche Vorgang — Entladung von O'' -Ionen — zu gasförmigem Sauerstoff, sobald der Widerstand, welchen das Anodenmaterial der Blasenbildung entgegensetzt, überwunden werden kann. Die Nachlieferung der O'' -Ionen aus dem komplexen OH' -Ion erfolgt dabei ähnlich wie bei der Silberabscheidung, die Nachlieferung der Ag' -Ionen aus dem komplexen $AgCy'_2$ -Ion.

Endlich bei 1.67 Volt beginnt die Entladung der Hydroxyl-Ionen unter Bildung von Ozon.

Der erste und dritte dieser Vorgänge sind reversibel, der zweite, bei dem wir es mit einer Verzögerungserscheinung zu thun haben, ist irreversibel.

8. Sauerstoff, der unterhalb 1.67 Volt entwickelt wird, ist ozonfrei. Man ersieht aus der Tabelle Seite 90, an welchen Elektroden solche Entwicklung möglich ist.

Es bietet sich aber die Frage, ob auch an derartigen Elektroden Ozon sich bildet, wenn das Potential über 1.67 hinaus gesteigert wird. Denn wenn der Sauerstoff bereits mehrere Zehntel Volt unterhalb des Hydroxyl-Ozon-Potentials herauskochen kann, so ist nicht unwahrscheinlich, daß die über 1.67 Volt entladenen OH' -Ionen eher sekundär O'' -Ionen freimachen und zur O_2 -Bildung veranlassen können, bevor sie selbst zur Ozonbildung gelangen können. Dann

müßte etwa an einer Nickelanode in Kalilauge unter Umständen, bei welchen an einer Platinanode Ozonbildung stattfindet, ozonfreier Sauerstoff entstehen. Über derartige Fragen der Bildungsgeschwindigkeit kann nur durch den Versuch entschieden werden.

Zwei Bechergläser mit der gleichen Kalilauge befanden sich in einer Kältemischung, um die Bedingungen für die Ozonausbeute möglichst günstig zu gestalten. Gegenüber großen Platinkathoden befanden sich in dem einen Gefäß eine kleine blanke Platinanode und in dem anderen eine blanke Nickelanode von gleicher Gröfse. Der Strom ging durch beide Zellen hinter einander. Die an den Anoden entwickelten Gase wurden abgeleitet. Schon durch den Geruch erkennt man und durch Prüfung mit Jodkalium ist sofort zu bestätigen, daß an der Platinanode eine heftige Ozonentwicklung stattfindet, während an der Nickelanode auch bei Steigerung des Anodenpotentials über 3 Volt hinaus kein Ozon zu bemerken ist.

9. Eine weitere Folgerung betrifft die praktische elektrolytische Wasserzersetzung. Es ist bekannt und wurde neulich¹ in schöner Durchführung mit ausführlichen Daten belegt, daß die Wasserzersetzung mit platinierter Anode bei geringerer Spannung erfolgt, als bei blanker Anode. Wenn man dabei versucht sein könnte, den Unterschied in der Erleichterung der Blasenbildung an der rauheren Oberfläche und dergl. zu suchen, so fallen derartige Erklärungsmöglichkeiten fort, wenn blank polierte Anoden aus solchem Material verwendet werden, welches auch in diesem Zustande gasförmigen Sauerstoff vor der Entladung der Hydroxylionen liefert. Die praktische elektrolytische Wasserzersetzung in Alkalilösung muß nach den Zahlen auf Seite 90 mit bedeutend geringerem Energieaufwande möglich sein bei Verwendung polierter Nickelanoden, als bei der polierter Platinanoden von gleicher Gröfse. Im Alkalivoltameter benutzt man ja seit längerer Zeit „aus ökonomischen Gründen“ statt Platin- Nickelelektroden. Nach unseren Angaben liegt aber die Ökonomie dieser Anwendung nicht nur in der Materialbeschaffung, sondern auch im Energieverbrauch.

Die folgende Messungsreihe giebt darüber Auskunft. Eine Alkalilösung (n. KOH) wird zersetzt und die Elektrodenspannung bei verschiedenen Stromstärken gemessen. Um an der Kathode stets die gleichen Verhältnisse zu haben, wird eine solche aus pla-

¹ F. FÖRSTER u. E. MÜLLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 515.

tinisiertem Platin verwendet. Die Anoden sind von gleicher Größe und befinden sich bei jedem Versuche in gleichem Abstände von der Kathode. Die Anoden bestanden aus blankem Platin, pla-

Fig. 4.

tinisiertem Platin, blankem Nickel und mit Nickelschwamm überzogenem Nickel (s. Tabelle).

Man sieht, daß der Energieverbrauch bei der Wasserzersetzung

Amp.	Pt blank	Pt platinirt	Ni blank	Ni schwammig
0.238	2.30	2.11	2.01	1.94
0.207	2.23	2.04	1.98	1.91
0.178	2.09	1.99	1.93	1.88
0.118	2.07	1.91	1.89	1.81
0.089	2.03	1.85	1.84	1.76
0.059	1.96	1.81	1.79	1.68
0.0297	1.82	1.68	1.65	1.57
0.0178	1.55	1.53	1.53	—
0.0147	1.35	1.28	1.19	—
0.0125	1.14	1.13	1.14	—
0.0110	1.01	1.01	1.02	—
0.0074	0.68	0.69	0.67	—

in der genannten Reihenfolge abfällt. Die Unterschiede der verschiedenen Anoden treten von beginnender Gasentwicklung deutlich hervor und bleiben dann konstant. Die Versuche geben das klarste Bild, wenn man dabei von höheren Spannungen zu niederen übergeht. Man sieht deutlich das merkwürdige Resultat, daß poliertes Nickel noch unter dem platinirten Platin liegt. Bemerkt sei noch, daß die Nickelschwammanode bei weitem nicht die Oberflächendimensionen der platinirten Platinplatten erreichte. Es läßt sich aber aus Versuchen mit verschiedenen Platten mit Sicherheit voraussagen, daß, wenn es gelingt, den Nickelschwamm in ähnlich feiner Verteilung wie den Platinschwamm auf die Elektrode zu bringen, der Wert für die Sauerstoffentwicklung noch beträchtlich sinken wird.

10. Das Verhalten des Nickels bei der Sauerstoffentwicklung forderte dazu auf, seine Wirksamkeit als Träger der Sauerstoffelektrode zu prüfen.

Während man in der Gaskette für Wasserstoff im platinirten Platin eine konstante und sich gut einstellende Elektrode besitzt, fehlt eine solche für Sauerstoff. Die Sauerstoffelektrode steigt nur außerordentlich langsam auf den normalen Wert und sinkt dann bei kurzer Beladung rasch, bei länger andauernder Beladung nur sehr langsam, wie insbesondere die früher erwähnten Messungen von BOSE dargethan haben. Beides ist nach obiger Darstellung einleuchtend, da wir es ja nicht mit der Aufnahme gasförmigen Sauerstoffs durch die Elektrode zu thun haben, sondern mit der Bildung des Oxydationsmittels in der Lösung. Am Nickel kann dieses Oxydationsmittel sich nicht bis zu solcher Konzentration wie am Platin

bilden, da die Erleichterung der Blasenbildung am Nickel es bereits früher zum Zerfall bringen würde. Es war also zu erwarten, daß eine Nickelelektrode sich als Sauerstoffelektrode schneller einstellen würde, wie Platin, daß sie aber auch schneller das Sauerstoffpotential wieder verlieren würde. Das hat sich in der That aufs beste bestätigt. Herr stud. SAUER hat einige Messungen in dieser Richtung ausgeführt, wobei die Einstellung zweier blanker Nickelelektroden, einer blanken und einer plattinierten Platinelektrode bei Beladung mit Sauerstoff gemessen wurde. Er fand, daß vom gleichen Potential ausgehend die Nickelelektroden bei Beladung mit Sauerstoff stets den Platinelektroden, selbst der plattinierten, voraneilen, daß sie aber auch rascher nach Unterbrechung des Sauerstoffzuflusses ihr Potential wieder verloren. Es folgen mithin wechselnden Beladungen Nickelelektroden schneller als solche von Platin.

11. Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, daß sich auf Grund unserer Versuche stufenweise organische Oxydationen in Angriff nehmen lassen. Wie die an verschiedenen Kathoden erreichte Reduktionsstufe organischer Stoffe in der Mehrzahl der untersuchten Fälle sich abhängig erweist von der Überspannung des Wasserstoffs von den betreffenden Metallen, so wird man die oben — Seite 90 — zusammengestellten Werte für die Überspannung des Sauerstoffs zur stufenweisen Oxydation in alkalischer Lösung benutzen können. Allerdings mehr in der Weise, daß man durch Übergang von Platin zu Nickel oder Metalloxyden zu weit gehende Oxydation hindert — es wäre etwa an die Darstellung von Aldehyden in sehr schwach alkalischer Lösung zu denken — während bei Reduktionen mit dem Ersatz des Platins durch andere Kathoden, etwa Zink oder Quecksilber, eine Förderung der Reduktionswirkung erzielt wird. Dabei mag gleich Erwähnung finden, daß Bleisuperoxyd, welches in alkalischer Lösung eine kleinere Überspannung für Sauerstoff zeigt als Platin, in saurer Lösung sich entgegengesetzt verhält. Daher wird in saurer Lösung eine weitergehendere Oxydation erzielt als am Platin. Die elektrolytische Darstellung der Chromsäure ist dafür ein bekanntes Beispiel.¹ Ein anderes wäre die am Bleisuperoxyd in saurer Lösung durchführbare Oxydation des p-Nitrotoluols zu p-Nitrobenzoesäure. Am Platin findet nach ELBS² die Oxydation nur bis zu p-Nitrobenzylalkohol statt.

¹ LE BLANC, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1900), 290.

² ELBS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 2 (1896), 522.

Auf die Gründe für dieses verschiedene Verhalten des Bleisuperoxyds in saurer und alkalischer Lösung soll in einer späteren Mitteilung dieser Reihenfolge eingegangen werden.

12. Die Arbeit hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

- a) Es werden die Oxydationspotentiale einiger Metalle angegeben.
- b) Die Werte für die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs an einer Reihe von Metallen und Oxyden sind gemessen worden.
- c) Von den beiden anodischen Knickpunkten für die Sauerstoffentwicklung ist der erste, reversible Punkt — 1.1 gegen Wasserstoff in gleicher Lösung — unabhängig vom Metall der Anode. Der zweite, nicht reversible, ist vom Anodenmaterial abhängig und schwankt für die untersuchten Substanzen zwischen 1.28—1.75 Volt gegen Wasserstoff in gleicher Lösung.
- d) Es wird eine Deutung der Thatsachen bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung gegeben auf Grund der hier mitgeteilten und der von GRÄFENBERG über Ozonbildung erhaltenen Ergebnisse.
- e) An einer Nickelanode in Kalilauge entsteht auch bei Potentialen über 3 Volt kein Ozon, während unter gleichen Umständen am Platin starke Ozonentwicklung auftritt.
- f) Es wird eine schnell sich einstellende und wechselnden Belastungen rasch folgende Sauerstoffelektrode angegeben.
- g) Die praktische elektrolytische Wasserzersetzung läßt sich mit noch niedrigerer Spannung durchführen, als sie bei Verwendung von Anoden aus platinisiertem Platin möglich ist.

Göttingen, November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1902.