DIE OXYDTHEORIE DER SAUERSTOFFELEKTRODE.

Von *Richard Lorenz.*

(Mitteilung aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.)

Als Smale die EMK der alten Grove'schen Knallgaskette sehr genau prüfte, galt diese als eine ideale, vollkommen reversibel arbeitende Maschine, auf welche die Sätze der Thermodynamik angewendet werden dürfen. Natürlich mußten, wenn das ganze Element als reversibel angesehen würde, auch die beiden Elektroden einzeln als solche angesehen werden. Der Glaube an die Reversibilität rührte davon her, daß man die EMK eines umkehrbaren galvanischen Elementes überhaupt immer für den Ausdruck der maximalen Arbeit des betreffenden Systems zu halten pflegte. In bezug auf die Wasserzersetzung bzw. Knallgaskette wurde diese Auffassung scheinbar durch die Untersuchungen über die Zersetzungspunkte gestützt, welche bei der Elektrolyse des Wassers auftreten. Hierbei wurde im Anschluß an die Untersuchungen von Helmholtz und Richarz eine Spannung von 1,08 Volt ermittelt, welche von Nernst und seinen Schülern so gedeutet wurde, daß sie der von Smale gefundenen EMK der Knallgaskette entsprechen sollte. Zu ihrer großen Ueberraschung beobachteten Lorenz und Czepinski im Sommer 1900 die Tatsache, daß die EMK der Knallgaskette unter Umständen auch viel höher, bis zu 1,12 Volt, ansteigen könne und daß es also auch Knallgasketten gibt, welche mit einer höheren „freien Energie“ arbeiten können als andere. Bose und Wilsmore beobachteten diese Tatsache gleichzeitig ebenfalls und erreichten 1,14 bzw. 1,17 Volt. Inzwischen hat sich die Ueberzeugung wohl allgemein verbreitet, daß auch chemisch umkehrbare galvanische Elemente thermodynamisch nicht reversibel zu sein brauchen, entweder machen sich Störungen in bezug auf das Faradaysche Gesetz geltend, wie dies bei den Elementen aus geschmolzenen Salzen der Fall ist, oder es ist zur Elektrolyse einer Substanz eine größere EMK erforderlich, als ein Element erzeugt, das aus den Zersetzungsprodukten aufgebaut ist, wobei trotzdem Verarmungen, Schichtenbildungen, Konzentrationsketten und dergl. ausgenommen werden können. **Hieraus ergibt sich, daß die freie Energie weder aus Knickpunkten der bekannten Spannungs-Stromstärkekurven allein, noch aus der Messung von EMK von Elementen allein, noch aus der Uebereinstimmung**

beider ermittelt werden kann, solange nicht alle Störungen ausgeschlossen sind.

Das Problem der freien Energie der Wasserbildung ist kürzlich durch die vortrefflichen Arbeiten Habers gelöst worden. Er berechnete diesen Wert thermodynamisch zu 1,23 Volt aus dem Kohlensäure- und dem Wassergasgleichgewichte. Ferner realisierte er eine Knallgaskette, welche bei höheren Temperaturen (330 bis 1100 °) arbeitete.

Es ist nunmehr noch aufzuklären, warum ausnahmslos die Gasketten Werte für die EMK geben, welche kleiner sind, als der freien Energie entspricht. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde auf mannigfache Weise versucht, meist im Anschluß an die Beobachtung Wilsmares, wonach sich bei längerer Betätigung einer Sauerstoffelektrode in geringen Mengen ein Jodkaliumstärke bläuender Körper bildete. Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure oder Ozon beeinflussen das Potential der Sauerstoffelektrode.

Da nicht geleugnet werden kann, daß diese Stoffe einen mitbestimmenden Einfluß auf die EMK einer Sauerstoffelektrode ausüben, und daß sie tatsächlich bei der Elektrolyse und unter Umständen auch im galvanischen Element gebildet werden, mußte die Frage nach der freien Energie oder Affinität des Vorganges der Wasserbildung auf elektrochemischem Wege bei gewöhnlicher Temperatur vorläufig als ungelöst erscheinen. Sie kann nur dadurch beantwortet werden, daß man einzeln die Reversibilität der beiden, die Kette zusammensetzenden Elektroden (Sauerstoffelektrode, Wasserstoffelektrode) prüft. Der Gedanke liegt nahe, die Ursache bei der Sauerstoffelektrode zu suchen.

I. Sauerstoffelektrode und Elektrodenoxydation.

Die Oxydationsfähigkeit der Metalle durch Sauerstoff ist schon wiederholt zur Erklärung der Sauerstoffelektrode herangezogen worden. Schon von Schönbein wurden auf Oxyden beruhende Zwischenreaktionen angenommen und ebenso vertrat de la Rive diese Ansicht speziell für Platin. In neuerer Zeit wurde Luther wieder zu dieser Ansicht geführt. Er hält die intermediäre Bildung von Platinoxyd an der Platinelektrode für wahrscheinlich. Daß Platin,

und insbesondere Platinmoor überhaupt oxydierbar sind, wurde durch die bekannten Untersuchungen von Mond, Ramsay und Shields erwiesen, und daß sich hierbei speziell Platin-oxydul bezw. Oxydulhydrat bildet, ist von Engler und L. Wöhler dargetan worden. L. Wöhler vollendete dann diese Arbeit, indem es ihm gelang, die ganze Reihe der Platinoxide zu isolieren und zu charakterisieren. Lorenz und Hauser¹⁾ gingen dazu über, den Einfluß des Autoxydationsvorganges der Elektrodenmaterialien auf das Potential der Sauerstoffelektrode experimentell darzutun. Sie konstruierten eine große Anzahl von Ketten, in denen verschiedene Metalle (*Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Ag, Au, Pt, Pd, Fe, Cr, Sb, C*) verwendet wurden, die, mit Sauerstoff von 1 Atmosphäre Druck gespült, als Elektroden dienten. Als Elektrolyt dienten sowohl saure und alkalische, als auch neutrale Flüssigkeiten. In nachstehender Zusammenstellung sind die Werte für verschiedene Metalle, aus denen Sauerstoffelektroden konstruiert worden waren, verglichen mit den betreffenden Oxydelektroden zusammengestellt (beide bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode).

Blei. In saurer Lösung. Anfangswert: 0,09. Endwert: 0,29. Oxyd: PbO 0,37 Volt.

Silber. In alkalischer Lösung. Mittelwert: 1,15. Oxyd: Ag_2O 1,18 Volt. — In neutraler Lösung. Mittelwert: 0,89. Oxyd: AgO 1,11 Volt.

Nickel. In alkalischer Lösung. Mittelwert: 0,94. Oxyd: $Ni(OH)_2$ 0,92 Volt. — In neutraler Lösung: 0,72. Oxyd: $Ni(OH)_2$ 0,76 Volt.

Kupfer. In alkalischer Lösung. Mittelwert: 0,75. Oxyd: CuO 0,74. — In neutraler Lösung. Mittelwert: 0,76. Oxyd: CuO 0,72 Volt.

Eisen. In alkalischer Lösung. Mittelwert: 0,87. Oxyd: $Fe(OH)_3$ 0,86 Volt. — In neutraler Lösung. Mittelwert: 0,10. Oxyd: $Fe(OH)_3$ 0,11 Volt.

Zink. In neutraler Lösung. Mittelwert: — 0,31. Oxyd: $Zn(OH)_2$ — 0,31 Volt.

Die Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, daß Silber, Nickel, Kupfer, Eisen, Blei, Zink als Sauerstoffelektroden dieselben Werte aufweisen, als ihren Oxyden bezw. Hydroxyden entspricht. Nur für Platin und einige andere edle Metalle war in dieser Arbeit der Nachweis der Koinzidenz der Oxydpotentiale mit den EMK der Sauerstoffelektroden nicht fertig erbracht worden.

Nachdem durch die Arbeiten L. Wöhlers die Reihe der gut charakterisierten Platinoxide vorliegt und da ferner bekannt ist, daß feuchtes Silber und auch Quecksilber an der Luft Oxyde bilden, nahmen Lorenz und Hauser an, daß sich die edlen Metalle in bezug auf Oxydations-

vorgänge an der Sauerstoffelektrode analog den unedlen Metallen verhalten, und nannten diese Ansicht die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode.

II. Die Methode der Polarisationsentladung.

Die Methode der Polarisationsentladung wurde für die Untersuchungen an geschmolzenen Salzen durchgearbeitet und auf diesem Gebiete seit Jahren angewendet. Sie erwies sich wie keine andere geeignet, in die komplexe Erscheinungswelt der Elektrodenpotentiale einzudringen. Infolgedessen lag der Gedanke nahe, mit ihrer Hilfe den Sauerstoffelektroden näher zu treten. Dies war in der Tat von Erfolg begleitet. Das Prinzip ist folgendes: Die Polarisation an einer Elektrode ist in außerordentlichem Maße abhängig von den Versuchsbedingungen: Strommenge, Stromdichte, Zeit, Temperatur, Beschaffenheit der Elektroden u. a. m. Der durchaus komplexe Charakter dieser Erscheinung ist von den Physikern nicht immer genügend berücksichtigt worden, und diese Unterschätzung ist in die Anschauungen der Elektrochemie zum Teil übergegangen. Durch die Methode der Polarisationsentladung ist es möglich, einen gewissen bestimmten Teil dieses Erscheinungskomplexes auszusondern, nämlich diejenigen EMK, welche „an den Elektroden haften bleiben“. Diese kann man nicht, wie dies öfters versucht ist, erkennen, indem man die Polarisation während der Elektrolyse durch ein Kompensationsverfahren auskompensiert und so die EMK festzuhalten sucht, die während der Elektrolyse herrschen. Doch dringen wir besser in das Phänomen ein, wenn wir versuchen, es zu zerlegen. Diese Zerlegung erfolgt, indem wir die entstandenen EMK arbeiten lassen, indem wir die Elektrode systematisch „entladen“. Da die Kapazität der Elektroden meist klein ist, so gebraucht man zur Aufnahme der „Polarisationsentladungskurve“ ein Voltameter von außerordentlich hohem Widerstand, wie dies durch Vorschalten sehr großer Widerstände (etwa 10^6 Ohm) vor ein hochempfindliches Galvanometer erhalten wird. Infolgedessen ist die Entladung sehr langsam, und man erhält bei der galvanometrischen Analyse diejenigen Vorgänge, welche sich auf den Elektroden abspielen, und es treten die zurück, welche sich neben den Elektroden abspielen (Verarmungserscheinungen, Konzentrationsketten) Knickpunkte auf der Polarisationsentladungskurve treten um so schärfer hervor, je mehr der rückwärts laufende Vorgang sich auf den Elektroden selbst abspielt. Zur Ausführung der Methode gehört jedoch ein eigens eingerichtetes „Entladungsgalvanometer“. Ein solches muß sich aperiodisch, zugleich aber so rasch wie möglich einstellen. Dies läßt sich erreichen, wenn man die Dämpfung auf die

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 81 (1906).

Empfindlichkeit der Skala als Voltkala einstellt. Die gebräuchlichen d'Arsonvalgalvanometer sind meist nicht nach diesem Prinzip abgedämpft, doch liefert die Firma M. Th. Edelmann in München auf meine Veranlassung seit Jahren Instrumente nach Zürich, die genau für die beschriebenen Zwecke abgedämpft sind. Auch bei einem Ausschlag von 400 mm Skalenteilen (der aber erst durch etwa 2 Volt herbeigeführt

werden, da es genügt, wenn die Genauigkeit innerhalb 0,1 Volt liegt. Es hat sich bei der Uebertragung dieser Methode auf wässrige Lösungen gezeigt, daß die Polarisationsentladungskurven, die an ein und derselben Elektrode erhalten werden, den gleichen schematischen Gang zeigen, wie bei Elektroden, die sich in geschmolzenen Salzen befinden. Die Elektroden sprechen bei wiederholter Ladung und

Fig. 406.

werden kann) beträgt die hierauf folgende Schwingung über den Ruhepunkt nach der anderen Seite nur etwa 3 bis 5 mm, und die folgende Schwingung erreicht bereits den Nullpunkt. Die ganze hierzu erforderliche Zeit beträgt etwa 3 Sekunden. Ein so eingerichtetes Entladungsgalvanometer folgt den Veränderungen der EMK der Entladung, ohne seine Eigenschwingungen mitspielen zu lassen. Die Entladungskurven werden mit der Sekundenuhr aufgenommen. Die Beobachtungen werden dann in Millimeter eingezeichnet. Die Eichung der Skala kann infolge des hohen Vorschaltwiderstandes direkt mit Westonelementen geschehen. Von Tangentenkorrekturen kann abgesehen

Entladung immer besser an, und es entwickeln sich die charakteristischen Formen der Haltepunkte der EMK der Entladungen. Die Haltepunkte mit kleinen EMK treten zuerst hervor, und mit steigender „Gewöhnung“ kommen die Haltepunkte mit höheren EMK zum Vorschein. Diese Verhältnisse sind in der beistehenden Fig. 406 veranschaulicht. Aus derselben erkennt man außerdem, daß ein und dieselbe Elektrode auf mehrere Haltepunkte gleichzeitig ansprechen kann. Es können also mehrere Vorgänge auf ein und derselben Elektrode sich abspielen, eine Tatsache, welche noch viel zu wenig Berücksichtigung gefunden hat.

(Eingegangen: 7. November.)

CHEMISCHE GESELLSCHAFT BASEL, FREIBURG, MÜLHAUSEN, STRASSBURG.

Sitzung in Basel am 14. November 1908.

Bericht von Dr. E. H. Riesenfeld.

A. Windaus-Freiburg i. B.: **Ueber Beziehungen zwischen Gift und Gegengift bei Verbindungen aus der Saponin- und Cholesterinreihe.** Es ist bekannt, daß Saponine durch Cholesterin entgiftet werden, doch kennt man bisher keine wohldefinierten Verbindungen zwischen beiden Körperklassen. Redner zeigt, daß beim Zusammengießen verdünnter alkoholischer Lösungen von Cholesterin und Digitonin eine kristallisierte Verbindung entsteht, die 1 Mol Digitonin auf 1 Mol Cholesterin enthält. Die gleiche Verbindung kann auch durch Umkristallisieren der aus den kolloidalen Lösungen beider Stoffe erhaltenen Ausflockung, die als „Adsorptionsverbindung“ aufgefaßt wurde, erhalten werden. Die Digitonincholesterinverbindung ist in alkoholischer Lösung sehr wenig löslich, der gelöste Anteil nur sehr wenig in die einzelnen Komponenten dissoziiert. Dennoch kann durch Essigsäureanhydrid das Cholesterin aus dieser Verbindung als Cholesterylacetat zurückgewonnen werden. Auch andere Saponine geben mit Cholesterin ähnliche Verbindungen, die in Lösung zum Teil stärker dissoziiert sind wie Digitonincholesterid.

Es zeigt sich ein Parallelismus zwischen der entgiftenden Wirkung des Cholesterins auf verschiedene Herzgifte und dem Dissoziationsgrad der erhaltenen Komplexverbindung. Bei der Saponincholesterinreaktion, die nach anderen Autoren den Toxinantitoxinreaktionen analog sein soll, handelt es sich also, wie schon Arrhenius und Madsen auf Grund physikalisch-chemischer Messungen vermuteten, um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Anlagerungsverbindung und ihren Komponenten.

W. Müller-Mülhausen: **Das elektromotorische Verhalten des Thalliums.** Die anodische Stromspannungskurve einer Thalliumelektrode in alkalischer Lösung zeigt ein zweimaliges sprunghaftes Ansteigen der Spannung mit wachsender Stromstärke. Bei einem Potential von etwa $-0,7$ Volt gegen die Normalkalomel-elektrode geht das Thallium als Tl' in Lösung. Bei steigender Stromstärke springt das Potential auf etwa $0,0$ Volt, wobei gleichzeitig an der Elektrode Flocken von Tl_2O_3 auftreten und Schlieren von Thalliosalz von der Elektrode in die Lösung hinabsinken. Das Ver-