ÜBER DAS VERHALTEN DES BLEIS ALS ANODE IN NATRIUMHYDROXYD-LÖSUNGEN UND DIE ELEKTROLYSE BLEIOXYD- HALTIGER NATRIUMHYDROXYD-LÖSUNGEN.

Von *K. Elbs* und *J. Forssell*.

Durch frühere Untersuchungen¹⁾ ist erwiesen, dass Blei sich in Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen zweiwertig oder vierwertig löst. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst damit, wie weit dieselbe Erscheinung auch eintritt beim Auflösen einer Bleianode in Alkalilauge, und geht dann zur Elektrolyse bleihaltiger Alkalilösungen über; diese bietet ein besonderes Interesse dadurch, dass Liebenow²⁾ seine bekannte Akkumulatoretheorie auf das Verhalten einer solchen Lösung bei der Elektrolyse stützt.

1. Anodische Auflösung von Blei in Natronlauge.

Als Anoden dienen gewogene Bleche aus reinem Blei; nach Beendigung der Versuche wurden die Anoden jeweils in sehr verdünnte Essigsäure eingetaucht, dann mit destilliertem Wasser und mit Alkohol abgespült, getrocknet und wiederum gewogen. Falls auf der Anode sich Bleisuperoxyd abgesetzt hatte, erhielt die Essigsäure einen Zusatz von Natriumnitrit, wodurch die Anode rasch blank wurde. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Thonzelle getrennt und enthielten die nämliche Lauge. Die zugeführten Elektrizitätsmengen wurden mittels eines Kupfervoltameters gemessen.

Qualitativ beobachtet man folgende Erscheinungen an der Anode: Zuerst bleibt sie eine Zeit lang blank und frei von Gasentwicklung; dann bilden sich einzelne grauschwarze Flecke, die sich verbreitern, bis die ganze Oberfläche davon bedeckt ist; später zeigen sich braune Flecke, und allmählich nimmt die ganze Anode diese Farbe an. Gleichzeitig beginnt Sauerstoff sich zu entwickeln, während eine gelbe Fällung von der Anode abrollt; diese Fällung dauert einige Zeit mit abnehmender Stärke an, hört schliesslich ganz auf, und von jetzt ab ist die Sauerstoffentwicklung der einzige anodische

Vorgang. Die Erscheinungen ändern sich nicht bei zunehmender Konzentration der Natronlauge und bei steigender Stromdichte nur insofern, als einzelne Phasen nicht mehr beobachtet werden können.

Der quantitative Verlauf der Elektrolyse wird durch wechselnde Konzentration der Lauge nicht wesentlich beeinflusst; bei steigender Temperatur gilt das nämliche, nur tritt die Bildung von Bleisuperoxyd unter sonst gleichen Bedingungen später auf. Hohe Stromdichte und ruhender Elektrolyt begünstigen die Entstehung von Bleisuperoxyd, niedrige Stromdichte und starke Bewegung verzögern sie.

Setzt man die Elektrolyse nur so lange fort, als die Anode blank bleibt, so zeigt die Wägung derselben, dass das Blei quantitativ als zweiwertiges Ion in Lösung gegangen ist.

Sobald auf der Anode ein schützender Ueberzug sich niederschlagen beginnt, ändert sich der anodische Vorgang in der Art, dass an Stelle der Bildung von Bleikationen eine Entladung von Anionen tritt. Der Niederschlag wird verursacht durch die Sättigung der Lauge mit Bleioxyd, so dass in Ionenzustand übergehendes Blei als Bleioxyd wieder ausfällt und in Gestalt einer Haut die Anode bedeckt; von diesem Augenblick an werden die Erscheinungen dieselben wie bei der Elektrolyse von bleioxydhaltiger Natronlauge an einer unangreifbaren Anode.

2. Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge mit unangreifbarer Anode.

Die ersten Elektrolysen bleioxydhaltiger Alkalilösungen scheinen von Becquerel¹⁾ und von Beetz²⁾ ausgeführt worden zu sein; sie kommen zu verschiedenen Ergebnissen, indem Becquerel die auftretende anodische Fällung in der Hauptsache als Bleisuperoxydhydrat, Beetz

¹⁾ Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 47; Elbs und Fischer **7**, 343.

²⁾ Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 653.

¹⁾ Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. **8**, 402 (1843).

²⁾ Pogg. Ann. **1844**, 209.

als Bleioxydhydrat, gemischt mit mehr oder weniger Bleisuperoxyd, anspricht.

Eine Anzahl späterer Untersuchungen hatten lediglich elektroanalytische Zwecke im Auge und stimmen darin überein, dass eine quantitative Bestimmung des Bleis aus alkalischer Lösung auf diesem Wege unthunlich ist. Wernicke¹⁾ hat durch Elektrolyse einer Auflösung von Bleiacetat und Weinstein in Natronlauge einen Ueberzug von Metableisäure (Metableisuperoxydhydrat) auf der Anode erhalten; Liebenow und Strasser²⁾ machen bei Gelegenheit der Elektrolyse von bleioxydhaltiger Kalilauge keine Angaben über die anodischen Produkte.

Darstellung der bleihaltigen Natronlauge. Ein rotierender, durchlöcherter Cylinder aus reinem Bleiblech wurde in 1-normaler Natronlauge mit einer Stromdichte von 1 Amp/qdm anodisch aufgelöst; als Kathodenflüssigkeit diente 1-normale Natronlauge. Bei Zimmerwärme wurde so lange elektrolysiert, bis auf der Anode schwarze Flecke auftraten, dann die Anodenflüssigkeit filtriert und in gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt. Diese Lauge war in Bezug auf Blei durchschnittlich 0,12 normal, enthielt also etwa 12 g Blei im Liter und besass befriedigende Haltbarkeit; denn nach mehrmonatlichem Stehen hatte sich nur ein geringer Bodensatz gebildet.

Solche bleioxydhaltige Natronlauge liefert an einer blanken Platinanode bei 20° bis 25° mit einer Stromdichte bis zu 0,4 Amp/qdm elektrolysiert ohne Gasentwicklung einfach einen festhaftenden Ueberzug von Bleisuperoxyd; steigt die Stromdichte höher, so tritt, sobald der Superoxydüberzug sich ausgebildet hat, Abscheidung eines gelben Niederschlages ein unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, und steigt die Stromdichte noch weiter bis gegen 10 Amp/qdm, so beobachtet man von vornherein gleichzeitig Superoxydbildung, Abscheidung des gelben Niederschlages und Gasentwicklung. An einer Goldanode erscheint der gelbe Niederschlag und die Sauerstoffentwicklung schon bei weit niedrigeren Stromdichten als an einer Platinanode.

Das auf der Anode sitzende Bleisuperoxyd ist in allen Fällen annähernd rein und wasserfrei, obgleich drei verschiedene Formen vor-

kommen. Als dichte, graphitgraue Schicht überzieht es die blanken Platinanode bei sehr niedriger Stromdichte; darüber lagert sich bei längerer Versuchsdauer und niedriger Stromdichte eine von oben nach unten sich ausbreitende, scharf begrenzte, sammetschwarze Schicht, bei höherer, 0,5 Amp/qdm übersteigender Stromdichte dagegen das gewöhnliche, braune Bleisuperoxyd.

Der gelbe, von der Anode bei höherer Stromdichte heruntersinkende Niederschlag besteht nach Ausweis der chemischen und mikroskopischen Untersuchung aus Bleioxyd, verunreinigt durch Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd.

Eingehender wurde der Einfluss der Stromdichte und der Temperatur auf das Verhältnis zwischen Bleisuperoxyd und Bleioxyd untersucht.

1. Einfluss der Stromdichte. Um zu Beginn der Elektrolyse die Anode immer in gleichem Zustande zu haben, wurden die Platinanoden stets mit einem Bleisuperoxydüberzug versehen, der bei sehr geringer Stromdichte (ungefähr 0,05 Amp/qdm) und bei Zimmerwärme durch eine mittels eines Kupfervoltameters gemessene Elektrizitätsmenge erzeugt war. Nach Ausweis von Analysen verläuft hierbei die Superoxydbildung quantitativ. Eine konstante Temperatur von 15° bis 16° lässt sich leicht aufrecht erhalten durch Anwendung einer von Kühlwasser durchflossenen Bleischlange im Kathodenraum. Der im Anodenraum entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und samt dem auf der Anode haftenden Ueberzug mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Verdünnte Essigsäure erwies sich zum Lösen des Bleioxyds ungeeignet, weil das Auswaschen des Bleisuperoxyds ungewöhnlich viel Zeit beanspruchte; vermutlich rührt dieser Uebelstand her von der Bildung von Acetaten des vierwertigen Bleis. Die Bestimmung des in der Salpetersäure gelösten Bleioxyds erfolgte als Bleisulfat; das Bleisuperoxyd wurde durch Salpetersäure und Natriumnitrit in Lösung gebracht und gleichfalls als Bleisulfat bestimmt; hierbei wird das zur ursprünglichen Präparierung der Anode aufgelagerte Bleisuperoxyd mitgewogen, kann aber, da seine Menge voltametrisch gemessen ist, abgezogen werden.

Folgende Tabelle I enthält die Versuchsergebnisse:

1) Wernicke, Pogg. Ann. **139**, 143; **141**, III (1870).

2) Liebenow und Strasser, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 653 (1896).

Tabelle I.

	1 Cu	Aequ. Pb SO ₄	2 Cu	Stromdichte	Pb SO ₄ aus Pb O	Pb SO ₄ aus Pb O ₂	korrig. Pb SO ₄	% Stromausbeute, berechnet auf	
								Pb O	Pb O ₂
1	0,0430	0,2048	0,9730	9,10	1,0476	1,0848	0,8800	22,1	19,0
2	0,1457	0,6940	0,7544	4,24	1,3202	1,6202	0,9262	36,7	25,8
3	0,1207	0,5750	0,6849	2,83	1,3562	1,7283	1,1533	41,6	35,4
4	0,0633	0,3015	0,3324	0,89	1,2392	1,2089	0,9074	78,3	57,3
5	0,0817	0,3898	0,2039	0,30	0,2767	1,2158	0,8266	28,5	85,1

In der Rubrik 1 Cu bedeuten die Zahlen die bei der Präparierung der Anode im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Kupfermengen, in der Rubrik 2 Cu dagegen das während des eigentlichen Versuches voltametrisch erhaltene Kupfer.

Je höher die Stromdichte wird, desto gröber und unebener scheidet sich die Bleisuperoxydschicht ab. Bei Elektrolyse 1 bis 4 war das Bleisuperoxyd schwarzbraun, bei Elektrolyse 5 dagegen tiefschwarz und sammetartig. Aus diesem Grunde hat, obgleich das Maass der Anodenfläche stets das nämliche war, die that-

ähnliche Kurve I, I in Fig. 206. Berücksichtigt man den Umstand, dass die wirkliche Stromdichte geringer als die berechnete gewesen ist, so verschiebt sich die Lage der Kurve weiter nach unten.

Die Bildung von Bleisuperoxyd nimmt also bei gleichbleibender Temperatur mit der Zunahme der Stromdichte sehr stark ab.

2. Einfluss der Temperatur. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Bleisuperoxydbildung in sehr hohem Grade begünstigt, wie aus den Daten der untenstehenden Tabelle II hervorgeht, sowie aus der Kurve II, II (Fig. 206), wo die Prozentausbeuten an Superoxyd als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen sind.

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge beruhen auf einer Entladung bleihaltiger Anionen. Ostwald giebt in seinen „Grundlinien der anorganischen Chemie“ (1900, S. 655) an, dass diese Anionen die Zusammensetzung PbO₂“ und HPbO₂“ besitzen. Liebenow hat durch Elektrolyse einer bleioxydhaltigen Kalilauge¹⁾ nachgewiesen, dass die Lauge sich in der Umgebung der Anode an Blei anreichert, also bleihaltige Anionen dahin wandern. Er nimmt an, dass diese Anionen die Formel PbO₂“ haben und sich unmittelbar als Bleisuperoxyd PbO₂ entladen; seiner Ansicht nach würde

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 653 (1896).

Fig. 206.

sächliche Anodenoberfläche mit der steigenden Stromstärke wohl zugenommen, und die Stromdichten waren in Wirklichkeit geringer als die berechneten.

Wenn man die berechneten Werte der Stromdichten als Abscissen und die entsprechenden Werte der Stromausbeute an Bleisuperoxyd als Ordinaten einträgt und die so erhaltenen Punkte miteinander verbindet, erhält man die hyperbel-

Tabelle II.

Temperatur	1 Cu	Aequ. Pb SO ₄	2 Cu	Stromdichte	Pb SO ₄ aus Pb O	Pb SO ₄ aus Pb O ₂	korrig. Pb SO ₄	% Stromausbeute, berechnet auf	
								Pb O	Pb O ₂
88°	0,0392	0,1867	0,6420	4,00	0,8903	1,6879	1,5012	16,1	85,4
58°	0,0414	0,1972	0,8666	4,06	0,6634	3,7220	3,5248	29,1	49,1
15,5°	—	—	—	4,00	—	—	—	37	27

Die Werte der dritten Reihe (15,5°) sind, da beim Versuch nicht genau die Stromdichte 4,00 Amp. auf 1 qdm herrschte, aus den früher erwähnten Versuchen interpoliert.

eine Bleisuperoxydanode bezüglich dieser Anionen PbO_2 ebenso reversibel sein wie eine Zinkplatte, bezüglich Zinkionen.

Wenn man mit Hilfe der Liebenowschen Theorie die Erscheinungen bei der Elektrolyse erklären will, entsteht eine grosse Schwierigkeit. Die Versuche haben ergeben, dass ausser Bleisuperoxyd auch Bleioxyd und Sauerstoff an der Anode entstehen. Für diese Thatsache genügt auch nicht die Annahme von Foerster¹⁾ (bei Besprechung der Beetzschen Versuche), dass die Bleioxydabscheidung auf einer Veränderung des Lösungsvermögens der Lauge für Bleioxyd durch Wegwanderung der Natriumionen beruhe, als Erklärungsgrund. Da die bleiige Säure sehr schwach ist, sind ihre Salze in hohem Grade hydrolysiert; die Anzahl der Plumbitanionen muss deshalb sehr klein sein und der Stromdurchgang grösstenteils von den Na^+ - und OH^- -Ionen besorgt werden. Nun ist die Beweglichkeit des Na -Ions 43,55 und diejenige des OH -Ions 172 bei 18°²⁾. Es wandert also, wenn im Beginn der Elektrolyse nur Bleisuperoxyd gebildet wird, für jedes Gramm-Aequivalent

Bleisuperoxyd $\frac{43,55}{172 + 43,55}$ Gramm-Aequivalent

Natrium weg; die Verarmung an Blei ist somit viel grösser als an Natrium und die gelbe Fällung kann darum nicht durch Uebersättigung an Bleioxyd verursacht sein. Folglich lässt sich die Ausfällung von Bleioxyd nur durch Entladung bleioxydhaltiger Anionen in Form von Bleioxyd und Sauerstoff erklären und das Bleisuperoxyd muss durch einen sekundären Prozess entstehen. Hierfür spricht auch, dass die Prozentzahl des Stromanteils, der zur Bildung von Bleisuperoxyd verbraucht wird, mit steigender Temperatur in hohem Grade zunimmt³⁾ und dass ferner die Ausbeute an Bleisuperoxyd bei konstanter Temperatur und steigender Stromdichte stark abfällt, ein Beleg, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd gebildet wird, eine beschränkte ist. Jedenfalls können die beobachteten Erscheinungen nicht auf Verarmung an bleihaltigen Anionen bei der Anode zurückgeführt werden,

da bei einer Stromdichte von 4 Amp/qdm die dort vorhandene Bleimenge ausreicht, um bei 88° eine Ausbeute an Bleisuperoxyd von 85,4% zu liefern, während bei 15,5° nur 27% entstanden sind.

Die Elektrolysen haben oft ergeben, dass die Summe der berechneten prozentischen Stromausbeute an Bleisuperoxyd und Bleioxyd grösser als 100 ist. Nimmt man an, dass die bleihaltigen Anionen, entsprechend der Formel PbO_2 , zwei negative Ladungen enthalten, so lässt sich dieser Umstand nicht erklären; er wird aber sofort verständlich, wenn man wie Ostwald¹⁾ der Mehrheit dieser Anionen die Formel $HPbO_2$ zuschreibt. Denn in diesem Falle braucht für jedes durch Entladung erzeugte Bleioxydmolekül nur eine Ladung abgegeben zu werden, und die erforderliche Strommenge beträgt nur die Hälfte der den Tabellen zu Grunde gelegten Werte. Die Entladung verläuft nach dem Schema:

Werden also die Werte der Tabellen durch 2 dividiert und die erhaltenen Prozentzahlen der Stromleistung in Fig. 206 in die Verlängerung der entsprechenden Werte für PbO_2 eingetragen, so erhält man durch Verbindung der Punkte die Kurven III, III' und IV, IV'. Der noch überschüssige Rest des Stromes hat zur Entladung von Hydroxylionen gedient.

Zur Erklärung der beschriebenen qualitativen Beobachtungen wird man Unterschiede in den

1) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, 561 und 655.

Anmerkung. Unsere Untersuchungen waren Ende 1901 abgeschlossen; in seiner schönen, in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 30, 289—324 (1902) veröffentlichten Arbeit vertritt A. Hantzsch eine neue Auffassung der Konstitution bleihaltiger Alkalilösungen und giebt dem

Anion die Struktur $Pb \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ = O \\ \searrow O' \end{smallmatrix}$, entsprechend dem Ameisen-

säure-Anion $C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ = O \\ \searrow O' \end{smallmatrix}$. Unsere Darlegungen werden da-

durch nicht berührt; sie gehen von dem einwertigen Anion $HPbO_2$ aus, dessen Formel sich eben so gut in

die Strukturformel des Bleiameisensäure-Anions $Pb \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ = O \\ \searrow O' \end{smallmatrix}$

wie in die des isomeren Anions $Pb \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ = O \\ \searrow O' \end{smallmatrix}$ auflösen lässt.

Beiden bleihaltigen Anionen entspricht das Bleioxyd PbO , wie der Ameisensäure das Kohlenoxyd CO .

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 525 (1897).

2) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 1901, 136.

3) Ebenda, S. 269.

Geschwindigkeiten annehmen müssen, mit welchen das Anodenmaterial den Sauerstoff mit dem für die Bildung von Bleisuperoxyd erforderlichen Druck okkludiert und dann wieder an das Bleioxyd abgibt. Bei blankem Platin und mässiger Stromdichte würde der Verlauf folgendermaassen sein: Solange das Platin noch mit der Lösung in Berührung steht, ist die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd gebildet wird, gross genug, um allein den Stromdurchgang zu besorgen. Die für Bleisuperoxydbildung erforderliche Spannung ist, wie später gezeigt wird, bei Zimmerwärme um 0,23 Volt niedriger als die für Entladung von Bleioxyd und Sauerstoff, weshalb eben die Erzeugung dieser Produkte unterbleibt. Wenn dagegen die gebildete Bleisuperoxydschicht den Zutritt der Lösung zum Platin hindert, so genügt die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd an einer Bleisuperoxydanode gebildet wird, nicht mehr, um den ganzen Stromdurchgang zu vermitteln. Es gelangen also Anionen zur Entladung, die eine höhere Haftintensität haben, nämlich die vorhandenen Plumbit- und Hydroxylionen in der Art, dass Bleioxyd und Sauerstoff auftreten. Steigt die Stromdichte sehr hoch, so dass auch die Bildungsgeschwindigkeit von Bleisuperoxyd an blankem Platin nicht mehr ausreicht, um den ganzen Stromdurchgang zu übernehmen, so entsteht von Beginn an neben Bleisuperoxyd Bleioxyd und Sauerstoff.

Man kann auch die Bildung von Bleisuperoxyd auf Reaktionen von zwei- und vierwertigen Bleikationen zurückführen¹⁾. Das Bleisuperoxyd würde dann dadurch entstehen, dass die vorhandenen zweiwertigen Bleikationen noch zwei positive Ladungen aufnehmen und in vierwertige übergehen, die sich sofort mit Hydroxylionen zu Bleisuperoxyd verbinden. Nach Maassgabe des Verbrauchs der zweiwertigen Kationen würden sie sich durch Zerfall der Plumbitanionen neu bilden. Die Geschwindigkeit dieser Neubildung müsste beschränkt sein und deshalb bei höherer Stromdichte nicht ausreichen, um als einzigen anodischen Vorgang die Bleisuperoxydbildung zu gestatten; es käme also auch zu einer Entladung von Anionen, d. h. zur Bildung von Bleioxyd und Sauerstoff. Nach dieser Erklärungsweise ist es jedoch schwer verständlich, weshalb

die Erscheinungen bei einer Anode aus Platin, einer aus Gold und einer aus Bleisuperoxyd verschieden sind; man sieht sich zu der Annahme gezwungen, dass die zweiwertigen Bleikationen zwei weitere positive Ladungen leichter von einer Platinanode aufnehmen als von einer aus Gold oder aus Bleisuperoxyd.

3. Zersetzungsspannungen bleioxydhaltiger Natriumhydroxydlösung.

Die Anordnung des Messapparates zeigt Fig. 207.

S: Gefäss mit der zu untersuchenden Lösung, darein tauchend ein Thermometer und ein Glas-

Fig. 207.

rohr mit eingeschmolzenem Platindraht, zur Temperaturregulierung umgeben mit einem Becherglas voll Wasser.

T: Becherglas mit 1-normaler KCl-Lösung; eintauchend in die mit tierischer Blase gedeckte Mündung des Gefässes.

B: gefüllt mit gesättigter Bleinitratlösung und verschlossen durch einen Stöpsel, der einen Stab aus reinem Blei trägt.

C: Gefäss mit einer Kalomel-Normalelektrode, durch ein mit Blase verschlossenes Rohr verbunden mit dem Becherglas T.

G: Spiegelgalvanometer mit einem Widerstand von 216,2 Ω und einem Reduktionsfaktor von $2,8 \cdot 10^{-8}$.

1) Foerster, Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 525 (1897).

M , W und R : Widerstände.

N : Weston-Normalelement.

V : Walzenbrücke mit 100 Windungen.

A : Akkumulator.

1. Zersetzungsspannung der bleioxydhaltigen Natronlauge bei Verwendung einer Platinspitze als Anode. Die nachstehende Tabelle III enthält einige Versuchsergebnisse bei $M=50\ \Omega$ und $W=0$. Die Bestimmungen sind so gemacht, dass V zuerst auf 0 eingestellt und das Galvanometer abgelesen wurde; dann folgte eine ganze Umdrehung von V sowie die zugehörige Ablesung des Galvanometers u. s. w. Nullpunkt der Skala = 500. Temperatur: 20° . W : Anzahl der eingeschalteten Windungen von V ; A : Ablesungen.

Die Spannung des Akkumulators betrug im Mittel 1,986 Volt, und die entnommene Spannung wird also für jede Drehung der Walze um 0,0199 Volt vermehrt. Die E. M. K. des Systems $C-B$ wurde durch viele Messungen zu 0,445 Volt festgestellt; da das Einzelpotential der Normalelektrode $C = -0,560$ Volt ist, beträgt das Potential der Messelektrode $Pb | \text{konz. } Pb(NO_3)_2 = -0,115$ Volt; es wirkt also in derselben Richtung wie die entnommene Akkumulatorspannung. Die Tabelle III ist durch die Kurve I in Fig. 208 graphisch dargestellt. Die entnommenen Spannungen sind als Abscissen und die entsprechenden Ausschläge am Galvanometer als Ordinaten eingetragen. Man sieht, dass bei

einer Spannung von $39 \times 0,0199 \text{ Volt} = 0,775 \text{ Volt}$ (Einzelpotential $= 0,775 - (-0,115) = 0,890 \text{ Volt}$) ein steiler Anstieg der Kurve beginnt. Bei etwa 40 Windungen überzog sich die Platinspitze mit einer schwarzen Haut von Bleisuperoxyd; der scharfe Knick kennzeichnet somit die Bildungsspannung des Superoxyds. Auffallend ist, dass die Kurve I bei 0,93 Volt schroff steigt und später wieder dieselbe Neigung wie vorher annimmt, eine Erscheinung, die sich bei allen Versuchen wiederholt hat und davon herrühren muss, dass der Stromdurchgang bei einer Bleisuperoxyd-

Fig. 208.

Elektrode leichter vor sich geht als bei einer Platinelektrode; diese Frage wird später näher besprochen.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden solche Bestimmungen derart vorgenommen, dass v zuerst auf eine Windungszahl Z eingestellt wurde, bei welcher ein sehr kleiner Galvanometerausgang entstand. Während zehn Minuten wurde v in dieser Stellung gelassen und in der Zwischenzeit der Ausschlag alle zwei Minuten abgelesen. Diese Bestimmungen wurden in verschiedenen Lagen von v gemacht, bis es sich zeigte, dass der Ausschlag auf Grund der Bildung von Bleisuperoxyd während der Zehn-Minutenperiode sich zu vergrößern begann. Bei den

Tabelle III.

W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
0	495,0	10	498,8	20	500,2	30	500,0	40	502,0	50	686		
1	7,0	11	9,0	21	0,8	31	0,2	41	17	51	96		
2	7,8	12	9,2	22	0,2	32	0,0	42	27	52	707		
3	8,0	13	9,6	23	0,2	33	0,2	43	38	53	19		
4	8,0	14	9,0	24	0,0	34	0,0	44	48	54	31		
5	8,2	15	9,0	25	0,0	35	0,0	45	60	55	44		
6	8,8	16	9,0	26	0,2	36	0,2	46	72	56	58		
7	9,0	17	9,5	27	0,0	37	0,2	47	86	57	71		
8	8,8	18	9,8	28	0,2	38	0,2	48	661	58	85		
9	8,5	19	500,0	29	0,0	39	0,5	49	73	59	802		

Tabelle IV.

Nummer	Temperatur	Z	Galvanometerausschlag nach Anzahl Minuten						E	B	P
			0	2	4	6	8	10			
1	1°	38	501,0	500,2	500,2	500,2	500,2	500,2	1,967	0,39 E = 0,767	0,882
		39	500,4	500,5	500,8	501,2	501,7	502			
		40	503,5	508	513	518	—	—			
2	20°	36	503,5	501,0	500,5	500,3	500,3	500,2	1,980	0,37 E = 0,733	0,848
		37	500,2	500,2	500,2	500,4	500,6	500,8			
		38	500,8	501,0	502,2	503,2	503,5	503,2			
		39	504	505,8	506	506,5	508	514			
3	46°	32	501,5	501,0	501,0	501,0	501,0	501,0	1,967	0,33 E = 0,649	0,764
		33	501,2	501,2	501,4	503	506,2	515,5			
		34	524,5	532	—	—	—	—			
4	65°	29	—	503,0	502	501,2	501,0	501,0	1,963	0,31 E = 0,609	0,724
		30	501,5	501,2	501,0	501,0	501,0	501,0			
		31	501,5	501,8	503,0	504,5	506,0	508,0			
		32	512,5	517,0	523,5	529,5	533	536			
5	85°	27	—	504,0	502,5	502,5	502,0	502,0	1,967	0,29 E = 0,570	0,685
		28	503,0	503,5	503,8	503,4	503,0	502,8			
		29	504,0	504,0	504,5	504,8	504,5	504,5			
		29,5	505,2	505,5	507,0	507,8	508,8	510,0			
		30	513,0	515,5	518	522,0	526,0	531,0			

Versuchen war $W = 10000 \Omega$, $M = 5000 \Omega$; Nullpult = 500.

änderung 0,02 Volt bei einer ganzen Umdrehung von V .

Fig. 209.

Tabelle IV enthält das Beobachtungsergebnis. Unter Z steht die Anzahl jeweils eingeschalteter Drahtwindungen von V , unter E die mittlere Spannung des Akkumulators während des Versuchs, unter B die entnommene Spannung bei Eintritt der Bildung von Bleisuperoxyd (d. h. bei Vergrößerung des anfänglichen Ausschlags) und unter P das zugehörige Einzelpotential von S (— 0,115 Volt = Einzelpotential der Messelektrode B).

Die so gefundenen, zur Bildung von Superoxyd erforderlichen Einzelpotentiale sind selbstverständlich durchweg zu hoch, und zwar kann der Fehler so gross sein, wie die Spannungs-

Fig. 209 veranschaulicht ein Koordinatensystem, worin die Temperaturen als Abscissen und die Superoxyd-Bildungspotentiale als Ordinaten eingetragen sind. Die erhaltene Kurve hat bei 20° eine kleine Krümmung nach oben, die vermutlich von Versuchsfehlern herrührt. Dass das Bildungspotential des Bleisuperoxyds mit der Temperatur so stark abfällt, ist eine weitere Stütze für unsere Auffassung, dass die Bildung des Superoxyds sekundärer Natur ist und nicht auf einer direkten Entladung von „Bleisuperoxydanionen“ beruht. Denn dieser Abfall steht damit in bestem Einklang, dass die direkt entladenen Anionen $HPbO_2'$ in PbO , O und H_2O zerfallen und sekundär das PbO zu PbO_2 oxydiert wird; die Sauerstoffpolarisation der Anode kann sich nicht zu voller Höhe entwickeln, weil eine Depolarisation, eben die Bleisuperoxydbildung, eintritt, und diese Depolarisation wird durch Temperaturerhöhung befördert.

2. Erforderliche Spannung zur Abscheidung von Bleioxyd und Sauerstoff auf einer mit Bleisuperoxyd überzogenen Platinspitze. Bei den erwähnten Versuchen wurde oft beobachtet, dass bei höheren Spannungen um die schon mit Superoxyd bedeckte Anode gelbe, von Gasbläschen durchsetzte Partikelchen sich bildeten; dieses gelbe Anodenprodukt ist, wie früher erwiesen, Bleioxyd. Da

die Stromdichte bei diesen Versuchen gering war, gelang es nicht, diese Bildung auf blankem Platin hervorzurufen; auch auf einer Bleisuperoxydspitze tritt die Bleioxydfällung nur dann deutlich ein, wenn die Spitze sehr klein ist (Draht von 1 mm Durchmesser, dicht am Glas abgeschnitten) und die Anodenlösung gekühlt wird. (Ueber Einfluss von Stromdichte und Temperatur vergl. S. 761 u. 762.) Bei den Versuchen wurde auf eine gewisse Windungszahl eingestellt und dann der Strom geschlossen; die Spitze überzog sich mit einer schwarzbraunen Haut. Da diese Bleisuperoxydschicht, wenigstens anfänglich, sehr dünn war, beeinträchtigte die dadurch bewirkte Oberflächenvergrößerung die Bleioxydbildung nicht. Bei den ersten Versuchen trat die gelbe Fällung nach kurzer Zeit deutlich hervor. Als die Spannung dann weiter vermindert wurde, blieb eine an der Spitze haftende gelbe Fällung aus, aber auf dem untersten, gewölbten Teil des die Anodenspitze tragenden Glasrohres hatte sich eine gelbe Haut angesetzt. Wie besondere Versuche gezeigt haben, kann das Bleioxyd von dem gleichzeitig entwickelten Sauerstoff leicht hoch hinauf mitgerissen werden, und die erwähnte Haut muss auf solche Weise entstanden sein. Bei noch niedriger Spannung war eine solche äusserst dünne Haut nur noch unter dem Mikroskop wahrnehmbar, und als schliesslich die Spannung abermals um 0,02 Volt vermindert wurde, blieb die Erscheinung ganz aus. Die zur Erzeugung von Bleioxyd und Sauerstoff erforderliche Spannung muss also zwischen den beiden zuletzt entnommenen Spannungen liegen; diese betrugen 0,976 und 0,956 Volt. Die Elektrode *B* war vor dem Versuche neu hergestellt und wurde später durchweg benutzt; die E. M. K. des Systems *C—B* erwies sich während der ganzen Zeit konstant (die Bleielektrode wurde oft herausgenommen und gereinigt). Als Mittelwert aus 20 Bestimmungen ergab sich 0,442 Volt. Das Einzelpotential von *B* ist also 0,442 — 0,560 = —0,118 Volt gewesen. Wenn dieses Einzelpotential von den erwähnten Spannungen subtrahiert wird, erhält man die Einzelpotentiale der Elektrode *S*; diese betragen also:

$$(1) \quad 0,976 - (-0,118) = 1,094 \text{ Volt,}$$

$$(2) \quad 0,956 - (-0,118) = 1,074 \text{ Volt.}$$

Das Einzelpotential für Entladung von Sauerstoff aus Alkaliläugen und aus Sauerstoffsäuren

ist nach Untersuchungen von Glaser¹⁾ und Bose²⁾ 1,08 Volt. Dieser Wert liegt mitten zwischen den beiden gefundenen Grenzwerten, und daraus darf man schliessen, dass die Entladung von Plumbitanionen als Bleioxyd und Sauerstoff auf einer Bleisuperoxydanode bei demselben Einzelpotential stattfindet, wie die Entladung der übrigen Sauerstoffsäure-Anionen auf einer Platinelektrode.

3. Zersetzungsspannung der bleioxydhaltigen Natronlauge unter Benutzung einer Bleisuperoxydanode. Die Versuchsreihe hat erwiesen, dass die Stromstärke plötzlich steigt, sobald sich die Platinspitze mit Bleisuperoxyd bedeckt hat. Dieses Verhalten deutet an, dass der erste Stromdurchgang bei einer Superoxydelektrode bei tieferer Spannung stattfindet als bei einer Platinelektrode. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die als Anode benutzte Platinspitze erst mit Superoxyd überzogen durch Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge; hierbei wurde die Spannung so niedrig (0,90 Volt) gehalten, dass Bildung von Bleioxyd nicht stattfinden konnte. Bei den Messungen war die nämliche Schaltung wie vorher angewendet; die Widerstände *M* und *W* betrugen 9750 Ω , bzw. 100000 Ω ; der Nullpunkt der Skala lag auf 500, die Temperatur war 20°. Von 20 Windungen an wurde durch Drehung des Cylinders *V* die Anzahl der eingeschalteten Windungen allmählich vermehrt. Bald entstand dabei ein positiver Ausschlag (grösser als 500), der nach einiger Zeit abnahm und schliesslich in einen unbedeutenden negativen überging. Der Punkt, bei dem er auf wenig mehr als 500 stehen blieb, ist als Zersetzungspunkt angesehen. Es erwies sich als sehr schwierig, den Zersetzungspunkt genau zu ermitteln, und die Bestimmungen haben Werte ergeben, die unter sich bis zu 0,03 Volt abweichen; auf die Ursache hiervon kommen wir später zurück. Die gemessenen Spannungen waren:

0,419 0,414 0,437 0,440 0,441 0,448 Volt.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 0,433 Volt, und da das Einzelpotential der Mess-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355, 373, 424.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 153.

Tabelle V.

<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>W</i>	<i>A</i>
0	397	8	453	16	489,5	24	500,8	32	510,3	40	545	48	639
1	405	9	59	17	91,5	25	2	33	11,8	41	56	49	60
2	11	10	65	18	93,8	26	3	34	13,2	42	67	50	82
3	20	11	71	19	95	27	4,4	35	15	43	78,5	51	704
4	27	12	75,5	20	96,6	28	5,6	36	17,2	44	87,8	52	28
5	33	13	80	21	97,8	29	6,8	37	21	45	96,8	53	54
6	39	14	84	22	99	30	7,8	38	29	46	610	54	80
7	46	15	87	23	500	31	9	39	35	47	28	55	807

Nullpunkt der Skala 499,5; Temperatur 20°.

elektrode $B = -0,118$ Volt ist, beträgt das Einzelzersetzungspotential 0,551 Volt.

Um die Form der Kurve zu finden, die den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke (Galvanometerausschlag) zeigt, wurde unter Verwendung einer Bleisuperoxydanode der nämliche Versuch gemacht, wie er in I beschrieben ist. Obenstehende Tabelle V enthält das Ergebnis.

Die mittlere Spannung des Akkumulators während des Versuches betrug 1,971 Volt; für jede Umdrehung von V wächst also die entnommene Spannung um 0,0197 Volt. In Fig. 208, Kurve II sind die erhaltenen Werte so eingetragen, dass die entnommenen Spannungen als Abscissen, die entsprechenden Galvanometerausschläge als Ordinaten gewählt sind. Zahlreiche Bestimmungen haben annähernd dieselbe Form der Kurve gegeben; sie geht von einem ganz grossen negativen Ausschlag allmählich zur Null-Linie und schneidet diese bei einer Spannung von etwa 0,45 Volt; weiterhin ist die Steigung der Kurve zuerst sehr schwach; bei einer Spannung von etwa 0,73 Volt zeigt sie einen sogen. Knickpunkt, indem sie hier viel steiler zu steigen beginnt. Dieser Punkt liegt in der Nähe des Knickpunktes der Kurve I und ist wahrscheinlich auf die nämliche Ursache wie dieser zurückzuführen, nämlich auf die Bildung von Bleisuperoxyd. Er stimmt gut mit dem durch genauere Messungen ermittelten Punkt 0,733 Volt.

Der Strom, der zwischen 0,450 und 0,733 Volt hindurchfliesst, lässt sich am einfachsten als ein starker Reststrom erklären. Danach würde Bleisuperoxyd das Vermögen haben, Sauerstoff zu okkludieren, was ja auch schon bei der Erklärung des Anodenvorganges im vorigen Abschnitt aus triftigen Gründen angenommen wurde. Auf diese Eigenschaft führen ja auch einige Autoren den plötzlichen starken Anstieg der Ladekurve

des Bleiakкумуляtors von 2,4 auf 2,6 Volt zurück. Jedenfalls erklärt die Annahme die Schwierigkeit bei den vorigen Bestimmungen der Zersetzungspunkte; denn die Superoxydelektrode muss sich erst mit Sauerstoff sättigen, und der Sättigungspunkt ist schwer festzustellen.

Niemals ist bei irgend einem Versuche bei Spannungen unter 1 Volt Gasentwicklung beobachtet worden. Die schroffe Steigung der Kurve I (Fig. 208) bei 0,94 Volt findet nunmehr auch ihre Erklärung: Sobald eine hinreichende Menge Bleisuperoxyd sich gebildet hat, wächst die Stromstärke auf Grund des starken Reststroms.

Wenn die Annahme zutrifft, dass der erste erhebliche Stromdurchgang von der Natur eines Reststroms ist, muss auch bei Verwendung reiner Natronlauge als Anodenflüssigkeit die nämliche Erscheinung auftreten. Das ist auch der Fall. Die Untersuchung wurde ganz wie die vorige ausgeführt und bot die nämlichen Schwierigkeiten. Die Superoxydelektrode wurde nach ihrer Herstellung gründlich mit verdünnter Essigsäure und mit reinem Wasser ausgewaschen. Folgende Zersetzungsspannungen wurden gemessen:

0,443 0,485 0,462 0,475 0,473 Volt;
Mittelwert = 0,466 Volt.

Hieraus erhält man, durch Abzug des Einzelpotentials der Messelektrode, $-0,118$ Volt, das Einzelzersetzungspotential 0,584 Volt. Da aus der Anodenflüssigkeit keine andern Anionen als Hydroxylionen sich zur Entladung darbieten, muss der Zersetzungspunkt durch Entladung dieser Ionen hervorgerufen und der Stromdurchgang verursacht sein durch Ersatz des von der Anode wegdiffundierenden Sauerstoffs durch Entladung neuer Hydroxylionen.

Die gefundenen Einzelzersetzungspotentiale der bleioxydhaltigen und der reinen Natronlauge unterscheiden sich um 0,03 Volt. Dieser Unterschied ist ein wenig zu gross, um nur aus den

allerdings erheblichen Versuchsfehlern und aus der Anwesenheit der Plumbitanionen im ersten Falle erklärt zu werden.

4. Polarisation einer Bleisuperoxydanode in 1-normaler Natronlauge. Der Zweck dieser Versuchsreihe war die Feststellung, ob der von der Superoxydanode okkludierte Sauerstoff, wie es nach der Annahme eines Reststromes zu erwarten ist, seinen Druck bei höheren Spannungen als der Zersetzungs-Spannung noch mehr vergrößert. Die Untersuchung wurde so ausgeführt, dass das System $S-B$ erst mit einer gewissen Spannung polarisiert (Stromkreis $a c d e i l m o r q s v$) und dann die Stärke der Polarisation mittels Entladung durch den Stromkreis $e d g p r o m l i$ gemessen wurde. Bei der Ladung war W ausgeschaltet; der Wert von M findet sich jeweils in der Tabelle. Das Galvanometer wurde anfänglich alle zwei Minuten abgelesen, nach zehn Minuten alle fünf Minuten, bis der Ausschlag konstant geworden war. Bei der Entladung war immer $M = 50 \Omega$ und $R = 100000 \Omega$; das Galvanometer wurde anfänglich von Minute zu Minute, nach fünf Minuten alle fünf Minuten bis zum Eintritt der Konstanz abgelesen. Vor und nach jeder Bestimmung geschah eine Messung der Spannung des Akkumulators mittels des Normalelementes. In der Tabelle VI sind folgende Beziehungen verwendet:

Die Windungszahl von V für Kompen-
sation des Normalelementes . . . a ,
Die Windungszahl von V beim Polari-
sieren . . . Z ,

Die dabei entnommene Spannung

$$\left(\frac{Z}{a} \times 1,019\right) \dots \dots \dots e,$$

Der Ausschlag des Galvanometers . . s ,

Der Nullpunkt der Skala o ,

Die Anzahl der Minuten vom Strom-
schluss bis zur Ablesung m .

Untenstehende Tabelle VI giebt das Resultat an.

Ladungserscheinungen. Da die Zersetzungs-Spannung der untersuchten Kombination bei etwa 0,466 Volt liegt, entsprechend einer Windungszahl von $V = 23$, so sind bei der Ladung die Ausschläge für $Z = 10$ negativ, für $Z = 30$ und mehr positiv gewesen; im ersten Falle sinkt der anfänglich grosse negative Ausschlag rasch herunter und verkleinert sich dann weiterhin langsam. Der Strom muss auf Kosten vorhandenen Superoxyds entstanden sein, da ja die Gegenelektrode und der Akkumulator einen Strom in entgegengesetzter Richtung durchzutreiben suchen; in dem Maasse, wie Superoxyd zu Oxyd reduziert wird, nimmt die Stromstärke ab, wahrscheinlich im wesentlichen durch Erhöhung des Widerstandes. Da die Elektrode an Superoxyd etwas verarmt war, wurde vor dem nächsten Versuch während einer halben Stunde ein Strom durch $S-B$ getrieben, um das gebildete Oxyd in Superoxyd überzuführen. Zur Entfernung des dabei absorbierten Sauerstoffs wurde vorher das System $S-B$ durch R entladen, bis der Galvanometeraussschlag nach 20 Minuten konstant (443) wurde. Der grosse Widerstand des Stromkreises, 100000 Ω , macht,

Tabelle VI.

$Z=0$ Entladung unpolari- siert $O=499$		$Z=10$ $a=51,42$ $e=0,198$				$Z=30$ $a=51,35$ $e=0,595$				$Z=40$ $a=51,30$ $e=0,795$				$Z=50$ $a=51,38$ $e=0,992$				$Z=60$ $a=51,50$ $e=1,187$				$Z=70$ $a=51,83$ $e=1,354$			
		Ladung $O=499$ $M=20$		Entladung $O=500$		Ladung $O=501,2$ $M=5000$		Entladung $O=498,7$		Ladung $O=502$ $M=250$		Entladung $O=500$		Ladung $O=500,5$ $M=50$		Entladung $O=499$		Ladung $O=504$ $M=20$		Entladung $O=498,5$		Ladung $O=502$ $M=5$		Entladung $O=498$	
m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s
0	440	0	—	0	—	0	610	0	435	0	—	0	424,6	0	721	0	417	0	—	0	412,2	0	—	0	413
1	441,5	2	230	1	455,2	2	545	1	440	2	592	1	430	2	536	1	424	2	—	1	418	2	—	1	420
2	442,2	4	236,5	2	453	4	519	2	443	4	556	2	437,5	4	524	2	432	4	—	2	425,5	4	623	2	427
3	442	6	250	3	454,5	6	521	3	443	6	544,5	3	438,5	6	519	3	436,8	6	—	3	429,5	6	628	3	431,8
4	442	8	281	4	452,2	8	522	4	443	8	536	4	439,5	8	520,2	4	440	8	680	4	431,2	8	629	4	433,5
5	441,8	10	413	5	453,2	10	519,5	5	443,2	10	533,5	5	444	10	518	5	441,5	10	668	5	434,5	10	626	5	434
10	441,4	15	441	10	453,2	15	516,5	10	443	15	527	10	445,5	15	515	10	445	15	655	10	438,5	15	—	10	440,2
15	441,3	20	446,2	15	453,8	20	512,5	15	441	20	525	15	443	20	512,2	15	444,5	20	657	15	441	20	—	15	443
20	442,2	25	443,5	20	453,4	25	510,5	20	440,5	25	523	20	443,5	25	511,5	20	444	25	660	20	441	25	—	20	444,5
25	441,8	30	451	25	455	30	509	25	442	30	519	25	443,5	30	510	25	443,5	30	658	25	441	30	—	25	442
30	442	35	452	30	455,8	35	508,5 ¹⁾	30	443	35	518,5	30	444	35	510,5	30	443	—	—	30	443,8	35	609	30	443
—	—	—	—	—	—	—	—	35	444	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	444	40	610	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	443,5	—	—	—	—

1) Der Ausschlag ging nach 45 Minuten auf 505 herunter und blieb hierbei noch nach 60 Minuten stehen.

dass der Ausschlag nach dem Verschwinden des Sauerstoffes nur sehr langsam sinkt und nur ganz wenig Superoxyd verbraucht wird. Als Beleg hierfür wurde einmal die Entladung während einer vollen Stunde fortgesetzt; inzwischen hatte sich der Ausschlag nur um zwei Skalenteile vermindert.

Bei allen übrigen Versuchen stimmen die Ladungsergebnisse darin überein, dass die Ausschläge von einem anfänglich grossen Wert auf einen niedrigeren, schliesslich konstant bleibenden, herabsinken. Die Erscheinung muss daher rühren, dass die Anode zu Beginn Sauerstoff absorbiert; in dem Maasse, als die weitere Absorptionsfähigkeit sich vermindert, sinkt die Stromstärke, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wo nur der von der Anode durch Diffusion oder Gasentwicklung verschwindende Sauerstoff durch Entladung neuer Hydroxylionen ersetzt wird.

Um diese Ausschläge, vom Nullpunkt aus gerechnet, vergleichen zu können, müssen sie auf dieselbe Empfindlichkeit des Galvanometers umgerechnet werden. Wenn diese Rechnung für $M = 50 \Omega$ ausgeführt wird (Widerstand des Galvanometers $216,2 \Omega$), so erhält man:

$Z =$	10	30	40
a abgelesen =	-47	+7,3	+16,5
a umgerechnet =	-104,3	+1,4	+5,8
$Z =$	50	60	70
a abgelesen =	+10	+154	+108
a umgerechnet =	+10	+341,6	+897,4

Bei etwa 50 Windungen nehmen die Ausschläge (a umgerechnet) bedeutend an Grösse zu; die Spannung ist hier 0,992 Volt gewesen und somit das Einzelpotential $0,992 - (-0,118) = 1,11$ Volt. Dieses Einzelpotential stimmt mit dem für Sauerstoffentwicklung auf Platinanoden (1,08 Volt) ziemlich gut überein, besonders wenn man berücksichtigt, dass der Knickpunkt keineswegs genau ermittelt worden ist. Sauerstoffentwicklung tritt also auf einer Bleisuperoxydanode bei der nämlichen Spannung wie auf einer Platinanode ein. Früher hat sich durch genaue Messung ergeben, dass das Entladungspotential von Plumbitanionen auf einer Bleisuperoxydanode gleichfalls 1,08 Volt beträgt. Der erste schwache Strom bei $Z = 30$ bis zu $Z = 50$ muss also, entsprechend der früheren Annahme, ein Reststrom sein.

Entladungserscheinungen. Die erste Spalte der Tabelle VI ($Z = 0$) enthält die Ausschläge bei Entladung (sekundärer Stromkreis) mit unpolarisierter Superoxydelektrode; nach einigen Minuten haben sie den fast konstanten Wert 442 angenommen. Die E. M. K., die diesen Ausschlag verursacht, muss vom Superoxyd herkommen, da ja die Gegenelektrode $Pb | Pb(NO_3)_2$ einen positiven Ausschlag zu geben strebt. Bei $Z = 10$ sind die Entladungsausschläge kleiner als vorher, weil, wie früher erläutert, die Superoxydelektrode inzwischen an Superoxyd etwas erschöpft war. Es ist zu bemerken, dass während der Ladung jeweils der äussere Widerstand nur wenige Ω , bei der Entladung dagegen 100000 Ω betrug.

Bei 30, 40, 50 und 60 Windungen (Z) werden die ersten Ausschläge immer grösser, bei $Z = 70$ dagegen bleibt der erste Ausschlag fast derselbe wie bei $Z = 60$. Daraus ergibt sich, dass mit wachsender Spannung die Stärke der Polarisierung, das ist hier der Druck des okkludierten Sauerstoffes, immer wächst, bis bei etwa 50 Windungen Gasentwicklung eintritt und von da ab die Polarisierung einen fast konstanten Wert annimmt. Der okkludierte Sauerstoff wird ziemlich rasch verbraucht, und das Galvanometer zeigt immer, ausgenommen für $Z = 10$, denselben schliesslichen Ausschlag, der von der unpolarisierten Bleisuperoxydelektrode herkommt und der also einem der Superoxydelektrode eigenen Einzelpotential zuzuschreiben ist.

Um zu entscheiden, ob die Platinspitze bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielen kann, wurden die nämlichen Bestimmungen mit der reinen Platinspitze in 1-normaler Natronlauge gemacht. In der Tabelle VII, welche die Ergebnisse veranschaulicht, sind nur die schliesslich konstanten Ausschläge bei der Ladung und die grössten bei der Entladung aufgenommen; bei der

Tabelle VII.

Z	Ladung s	Entladung s	a	e
0	—	493,2	—	0
10	499,0	493,2	51,45	0,198
20	500,0	492,3	51,50	0,396
30	500,2	491,0	51,52	0,593
40	500,6	490,0	51,54	0,791
50	501,5	489,0	51,55	0,988
60	531,5	487,7	51,55	1,186
70	697	488,1	51,55	1,384

Ladung war $M = 50 \Omega$, bei der Entladung 100Ω , also ist bei diesen Messungen die Empfindlichkeit des Galvanometers 1,68 mal so gross gewesen, als bei den vorigen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der vorigen Tabelle (VI).

Es ergibt sich aus den Versuchen, dass die Platinspitze gar keinen Einfluss auf die erhaltenen Werte ausgeübt hat.

Jetzt wurde dieselbe Versuchsreihe mit einer neu hergestellten Bleisuperoxyd-Elektrode in bleioxydhaltiger Natronlauge durchgeführt. Die Tabelle VIII enthält die Ergebnisse.

Tabelle VIII.

$Z = 40 \quad \alpha = 51,52$ $\epsilon = 0,791$				$Z = 50 \quad \alpha = 51,44$ $\epsilon = 0,991$				$Z = 60 \quad \alpha = 51,32$ $\epsilon = 1,191$			
Ladung $O = 501$ $M = 20$		Entladung $O = 498,5$		Ladung $O = 502,8$ $M = 20$		Entladung $O = 499$		Ladung $O = 502$ $M = 5$		Entladung $O = 498$	
m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s
0	— ¹⁾	0	412	0	— ¹⁾	0	413,2	0	— ¹⁾	0	412,5
2	630	1	415	2	—	1	415,5	2	672	1	415
4	630	2	418	4	805	2	419	4	672	2	419
6	635	3	420,5	6	801,5	3	421,5	6	671,5	3	421,3
8	648	4	422,2	8	811,5	4	423	8	673,8	4	422
10	642	5	423,8	10	828	5	424,8	10	671	5	423
15	615	10	428	15	840	10	430	15	673	10	430,6
20	592	15	433,8	20	850	15	433,5	20	671,5	15	434,8
25	575	20	437	25	856	20	435,3	25	670	20	436,5
30	575	25	439	30	855	25	439	30	671	25	438,8
—	—	30	440,5	—	—	30	441	35	672	30	441,5
—	—	35	441,5	—	—	35	442,5	—	—	35	442,5
—	—	40	443	—	—	40	443	—	—	40	443
—	—	45	443,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Ladungsvorgang bietet hier nichts von besonderem Interesse; die Galvanometerausschläge sind hier grösser als vorher (Tabelle VI), weil die Bildungsspannung für Bleisuperoxyd überschritten ist und Superoxyd anodisch erzeugt wird.

Bei der Entladung ist der erste Ausschlag des Galvanometers in allen drei Fällen fast derselbe; hieraus kann geschlossen werden, dass der Druck des okkludierten Sauerstoffs sich nicht mehr erhöht nach Erreichung desjenigen Betrages, bei dem die Bildung von Bleisuperoxyd eintritt. Die angewandte Bleisuperoxydelektrode war durch elektrolytisches Ausfällen während vieler Stunden hergestellt und deshalb von Beginn an verhältnismässig grossflächig. Die Stromdichte hat darum einen kleinen Wert gehabt und folglich der anodische Prozess ausschliesslich in einer Bildung von Bleisuperoxyd bestanden. Bei grösseren Stromdichten findet, wie früher gezeigt worden

ist, neben der Bildung von Bleisuperoxyd Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Bleioxyd statt; in solchen Fällen muss der Druck des Sauerstoffs denjenigen Wert erreicht haben, der dem für diese Art von Entladung erforderlichen Einzelpotential, nämlich 1,08 Volt, entspricht.

In Versuchsreihe 1 (S. 765) ist gefunden worden, dass die Bildungsspannung für Bleisuperoxyd im System $Pt \mid 1\text{-normale } NaOH, PbO \mid 1\text{-normal } KCl \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$ 0,733 Volt bei 20° beträgt, und in Versuchsreihe 3 (S. 767), dass dieselbe Spannung erforderlich ist, wenn das Platin mit Bleisuperoxyd überzogen ist. Wenn wir von diesem Werte ausgehen, so ist es klar, dass der erste Ausschlag (s_1) bei der Entladung dieser Spannung entspricht. Der Ausschlag sinkt dann allmählich, bis er ungefähr den Wert 443 (Ausschlag s_2) erreicht hat, und von da ab erfolgt ein sehr langsames Sinken; dieser Punkt muss darum der E. M. K. (e) des Systemes $Pt, PbO_2 \mid 1\text{-normal } NaOH, PbO \mid KCl \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$ entsprechen. Da der Ausschlag s_1 der E. M. K. 0,733 Volt entspricht, ist also $e = \frac{s_2}{s_1} 0,733$. Zieht man hiervon das Einzelpotential ($-0,118$) für $Pb \mid Pb(NO_3)_2$ ab, so erhält man den Wert des Einzelpotentials $Pt, PbO_2 \mid 1\text{-normal } NaOH, PbO$.

$Z =$	40	50	60
$s_1 =$	86,5	85,8	85,5
$s_2 =$	55,5	56	55
$e =$	0,470	0,478	0,472
$e - (-0,118) =$	0,588	0,596	0,590
Mittelwert =	—	0,591 V.	—

Bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes des Systems $Pt, PbO_2 \mid 1\text{-normal } NaOH, PbO \mid KCl \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$ wurde (Versuchsreihe 3) der Wert 0,433 Volt, also das Einzelpotential 0,551 Volt gefunden; dieser Wert ist ja auch von dem oben gefundenen Mittelwert nicht sehr verschieden.

Auf zwei Wegen hat es sich also erwiesen, dass das Bleisuperoxyd bei einer Spannung gebildet wird, die ungefähr 0,3 Volt höher liegt als die E. M. K. der untersuchten Kombination. Dieser Umstand ist ein Beweis dafür, dass die Bildung von Bleisuperoxyd und die Rückbildung von Ionen zweiwertigen Bleies daraus in alkalischer Lösung kein reversibler Prozess ist.

1) Ausserhalb der Skala.

Wenn man also nicht mit Liebenow¹⁾ annehmen darf, dass die Ursache der elektromotorischen Kraft in dem elektrolytischen Lösungsdruck des Bleisuperoxyds bezüglich PbO_2 -Ionen liegt, so muss dafür eine andere Ursache gesucht werden. Die Bedingungen, unter welchen Abel²⁾ seine Berechnung der E. M. K. des Bleiakкумуляtors angestellt hat, sind hier auch nicht erfüllt, da kein metallisches Blei zugegen ist und somit die Lösungstension des Bleis bezüglich vierwertiger Bleikationen nicht die Ursache der E. M. K. sein kann. Es muss also der Grund ein anderer sein.

Rothmund³⁾ hat die E. M. K. des Systems $Hg, HgO \mid 1\text{ n. } KOH \mid 1\text{ n. } NaCl \mid HgCl, Hg$ auf einen Dissociationsdruck des Quecksilberoxyds bezüglich Hydroxylionen zurückgeführt. Von diesem Standpunkte aus liegt dann die Annahme nahe, in unserem Falle die Ursache der E. M. K. dem Bestreben des Bleisuperoxyds zuzuschreiben, mit einem gewissen Lösungsdruck Hydroxylionen in die Lösung zu senden.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Eine Bleianode löst sich in Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen stets nur als zweiwertiges Blei auf.
2. Bei Elektrolyse bleioxydhaltiger Natron-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 420.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 731.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 69.

lauge mit unangreifbarer Anode werden anodisch Bleioxyd und Sauerstoff primär entladen, während sich Bleisuperoxyd sekundär bildet. Demgemäss steigt auch die Stromausbeute an Superoxyd in hohem Grade mit der Temperaturerhöhung. Ferner ist die Bildungsgeschwindigkeit des Bleisuperoxyds vom Anodenmaterial abhängig. Den entladenen Anionen kommt grösstenteils die Formel $HPbO_2'$ zu.

3. Bleisuperoxyd wird auf einer Platinanode bei 20^0 bei einer Spannung gebildet, die 0,23 Volt tiefer liegt, als die für die Bildung von Bleioxyd und Sauerstoff erforderliche; diese letzte Art der Entladung findet bei der nämlichen Spannung statt, wie die Entladung anderer Sauerstoffsäuren auf Platin (Bleiameisensäure-Anion $HPbO_2'$ nach Hantzsch). Das Bleisuperoxyd hat, ähnlich wie Platin und einige andere Metalle, die Eigenschaft, Sauerstoff zu okkludieren, und wahrscheinlich ist bei einer gewissen Spannung der Druck des okkludierten Sauerstoffs derselbe wie auf Platin.

4. Das Einzelpotential des Systems $Pt, PbO_2 \mid 1\text{-normal } NaOH, PbO$ ist ungefähr um 0,3 Volt niedriger als das Bildungspotential von Bleisuperoxyd. Folglich ist die Bildung von Bleisuperoxyd und die Rückbildung von Ionen des zweiwertigen Bleis daraus in alkalischer Lösung kein reversibler Prozess.

Giessen, im Juli 1902. Physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

DIE REAKTIONSGLEICHUNG BEI DER CALCIUMCARBID-REDUKTION.

Von Dr. B. Neumann.

Calciumcarbid eignet sich ganz ähnlich wie Aluminium, nur in viel schwächerem Maasse, zur Reduktion von Metalloxyden und Salzen. Solche Reduktionsversuche mit Oxyden haben Warren, Moissan und Tarugi angestellt, letzterer hat auch, allerdings in der Absicht, Calciumlegierungen zu gewinnen, andere Verbindungsformen des Kupfers benutzt. Ich hatte im Wintersemester 1899/1900 ebenfalls diese Umsetzungen studiert, dieselben auf Oxyde, Chloride, andere Salze, Erze u. s. w. angewandt und gefunden¹⁾, dass zwar die Reduktion bei

reinen Salzen, namentlich leicht bei Verwendung von Oxyden und Chloriden, vor sich geht, dass aber die Carbidreduktion für praktische Zwecke (zur Herstellung von Legierungen und zur Verhüttung von Erzen) nicht in Frage komme. Dementsprechend wurden die Resultate nur kurz mitgeteilt. Proben solcher Reduktions-Produkte hatten Siemens & Halske im Herbst 1899 in Nürnberg, 1900 in Paris ausgestellt, über die Herstellungsweise war nichts Näheres bekannt. Später hat im April 1901 von Kugelgen in dieser Zeitschrift¹⁾ seine Habilitationsschrift veröffentlicht, welche ebenfalls die Reduktion von

1) Chem.-Ztg. 1900, **24**, 1013.

1) Diese Zeitschrift 1901.