so ist die sich auf dem Flächenelement dq absetzende Menge Metall in der Zeit dt :

$$g \cdot i_0 dq \cdot dt.$$

Wir erhalten also als Bedingung für die krystallinische Abscheidung des Metalls die Ungleichung:

$$g \cdot i_0 dq \cdot dt \leq s \cdot dq \cdot \frac{dl}{dt} \cdot \sin \gamma \cdot dt$$

oder

$$\frac{g \cdot i_0}{s} \leq \sin \gamma \cdot \frac{dl}{dt}.$$

So einfach diese Formel aussieht, so enthält sie doch eine Reihe von Verwickelungen für die experimentelle Forschung. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ ist abhängig von der Temperatur, unter welcher sich die Krystallisation vollzieht und von der Konzentration, in welcher sich das Metall beim Krystallisieren befindet. Die chemische Natur und Konzentration des Elektrolyten würde also insofern die maximale Stromdichte bedingen, als sie den Dissoziationsgrad des Elektrolyten bestimmt, d. h. die Menge, in welcher sich das freie Metallion in der Volumeneinheit befindet. Es ist auch wohl zu beachten, dass sich das Metall zur Krystallisation nicht im Molekularzustande ansetzt, sondern als freies Jon, als Atom, der die Molekel, z. B. $CuSO_4$, bereits gespalten ist in Cu und SO_4 , und da dieses Jon Cu im Elektrolyten durch den Strom nach der Kathode wandert.

(Fortsetzung folgt.)

EINIGE VERSUCHE ÜBER DEN EINFLUSS VON STROMDICHTEN UND KONZENTRATION AUF DEN VERLAUF ELEKTROCHEMISCHER REAKTIONEN.

Von Dr. F. Oettel (Aue).

ass die Stromdichte einen bedeutenden Einfluss auf die Beschaffenheit elektrolitisch abgeschiedener Metalle ausübt, ist längst bekannt. Die Stromdichte ist aber auch, wie gezeigt werden soll, für solche elektrochemische Reaktionen, bei denen keine regulinischen Metalle abgeschieden werden, von hoher Bedeutung.

Die elektrolitischen Spaltungen finden in unmittelbarer Nähe der Elektroden statt. Ist nun die Möglichkeit gegeben, dass sich die Stromwirkung in

zwei verschiedenen Reaktionen äussern kann, so sucht der Strom bekanntlich mit Vorliebe diejenige zu veranlassen, welche die geringere Energiezufuhr verlangt, bez. diejenige, bei welcher die grösste Energiemenge frei wird. Diese Regel gilt jedoch nur so lange, als dem Strom auch wirklich Gelegenheit geboten ist, eine Auswahl zwischen den beiden Stoffen, auf welche sich seine Einwirkung beziehen kann, zu treffen, oder so lange die Elektroden von genügenden Mengen des betreffenden Körpers gespült werden, welcher oxydiert oder reduziert werden soll. Diese Bedingung kann in dreifacher Weise erfüllt werden:

1. durch geringe Stromdichte,
2. durch grosse Konzentration oder
3. durch gute Bewegung des Elektrolyts.

Nehmen wir als Beispiel die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Oxalsäure. Bei geringer Stromdichte an der Anode wird durch den auftretenden Sauerstoff die Oxalsäure zur Kohlensäure oxydiert. Bei steigender Stromdichte treten immer grössere Anteile des Sauerstoffs unbenutzt als Gas auf, weil sich in der Zeiteinheit nicht genügend viel Oxalsäuremoleküle an der Anode befinden, welche oxydiert werden können. Gesteigert wird dieses Verhältnis durch Verdünnung der Lösung, so dass schliesslich die Hauptreaktion in der Entwicklung von Knallgas besteht, ohne dass wesentliche Mengen Oxalsäure oxydiert werden.

Die nachstehenden Versuche geben hierfür zahlenmässige Belege. In einen Stromkreis waren hintereinander 5 Zersetzungszellen eingeschaltet, von denen die eine aus einem Kupfervoltameter zum Messen der Strommenge bestand, während in den 4 andern Zellen je 100 ccm Oxalsäurelösung mit Platinelektroden zersetzt wurde. Die letzteren bestanden aus mehrfach durchbrochenen Cylindern von je 150 qcm Gesamtoberfläche und central darin stehenden schraubenförmig gewundenen Platindrähten von 1 mm Stärke, welche mit ca. 20 cm Länge eintauchten und daher je rund 6 qcm wirksame Oberfläche besaßen. Die Verwendung der Elektroden geschah so, dass teils der Cylinder als Anode, der Draht als Kathode gewählt wurde, teils umgedreht. Die erste Kombination, bei welcher also die Anode eine grosse, die Kathode eine kleine Oberfläche besass, möge kurz mit „A, k“ bezeichnet werden, die andere mit „a, K“. Die Oxalsäurelösung für die Versuche 1 und 2 war nahezu gesättigt und enthielt pro Liter 62,37 g Oxalsäure

nebst 50 g Schwefelsäure (zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit). Die Lösung für die Versuche 3 und 4 war 10 fach verdünnt. Der Versuch wurde mit 0,2 Amp. zwei Stunden lang unterhalten. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich im Kupfervoltmeter 0,4451 g *Cu* abgeschieden; nach dem Faradayschen Gesetz hätten mithin in jeder Versuchszelle 0,8856 g Oxalsäure oxydiert werden müssen. Durch Titration mit Permanganat stellten sich jedoch folgende Zahlen heraus:

Versuch 1. Konzentrierte Lösung, *A, k*.

Angewandt 6,237 g Oxalsäure,

rückständig 5,397 „ „

oxydiert 0,840 g Oxalsäure = 94,9% der Theorie.

Versuch 2. Konzentrierte Lösung, *a, K*.

Angewandt 6,237 g Oxalsäure,

rückständig 5,913 „ „

oxydiert 0,324 g Oxalsäure = 36,6% der Theorie.

Versuch 3. Verdünnte Lösung, *A, k*.

Angewandt 0,6244 g Oxalsäure,

rückständig 0,0267 „ „

oxydiert 0,5977 g Oxalsäure = 67,5% der Theorie.

Diese niedrige Ausbeute kommt daher, weil fast alle vorhandene Oxalsäure zersetzt worden war, nämlich 95,7% der Gesamtmenge. Der Versuch hatte demnach für die angewandte Menge Oxalsäure bereits zu lange gedauert. Die Wiederholung bei kürzerer Zeitdauer ergab 87,5 und 93,5% der Theorie.

Versuch 4. Verdünnte Lösung, *a, K*.

Angewandt 0,6244 g Oxalsäure,

rückständig 0,5981 „ „

oxydiert 0,0263 g Oxalsäure = 2,97% der Theorie.

Bei diesen Versuchen konnte nur an einem Pol, der Anode, eine doppelte Reaktion auftreten (Oxydation oder Sauerstoffentwicklung), während sich an der Kathode unter allen Umständen Wasserstoff entwickeln musste. Um an beiden Polen eine doppelte Reaktion zu ermöglichen, wurde eine Lösung von Eisensulfat gewählt, welche die eine Hälfte des Eisens als Ferrosalz, die andere als Ferrisalz enthielt. An der Kathode konnte Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz eintreten oder Wasserstoffentwicklung, an der Anode konnte entweder Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert werden oder

sich Sauerstoff entwickeln. Drei Versuche wurden hintereinander in einen Stromkreis geschaltet. Der Elektrolyt bestand aus je 100 ccm Eisenlösung mit 0,6 g *Fe*, die Elektroden bildeten bei 1. die bereits erwähnte Kombination *A, k*, bei 2. die Kombination *a, K*. Bei 3. wurden zwei gleich grosse Platinbleche von je 36 qcm Gesamtoberfläche als Elektroden gewählt: *a = k*. Während die Lösungen vor Beginn des Versuches 50% des Eisens als Oxydul, 50% als Oxyd enthielten, war die Zusammensetzung, nachdem 1 Stunde lang ein Strom von 0,4 Amp. hindurchgeleitet worden war, die folgende geworden:

Nr.	Kombination	Eisen	
		als Oxydul	als Oxyd
1	<i>A, k</i>	26,8%	73,2%
2	<i>a, K</i>	83,0 „	17,0 „
3	<i>a = k</i>	54,4 „	45,6 „

Lediglich durch die Wahl verschieden grosser Elektrodenflächen hatte demnach dieselbe Strommenge in gleicher Lösung in dem einen Fall eine Reduktion, in dem andern eine Oxydation, im dritten so gut wie gar nichts bewirkt!

Man könnte versucht sein, nach dem Vorstehenden zu probieren, durch Wahl verschiedener Stromdichten bei gewissen Prozessen die Benutzung einer Membran zu umgehen, etwa eine drahtförmige Anode anzuwenden, wo man eine Membran nur zu dem Zweck braucht, um ein erzieltes Reduktionsprodukt vor Oxydation zu bewahren. In Wirklichkeit dürfte sich jedoch dieses Ziel nur in seltenen Fällen erreichen lassen, weil man bei der praktischen Durchführung elektrolytischer Prozesse aus verschiedenen Gründen gezwungen ist, mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten und in konzentrierter Lösung, wie Versuch 2 mit Oxalsäure zeigt, immer noch beträchtliche Stromverluste auftreten, jedenfalls gross genug, um den durch Wegfall der Membran erzielten Gewinn wieder verloren gehen zu lassen. Ausserdem kommt noch in Betracht, dass eine ungewöhnlich hohe Stromdichte an einer der beiden Elektroden nur durch einen höheren Aufwand an Spannung zu erkaufen ist. Immerhin zeigen die angeführten Versuche, dass es dringend geboten erscheint, bei elektrochemischen Untersuchungen auch den Einfluss der Stromdichte auf den Verlauf der Reaktion zu studieren.