

Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen.

I. Die Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen.¹

Von

A. THIEL und E. BREUNING.

Mit 1 Figur im Text.

I. Einleitung.

Die nachfolgende Untersuchung ist ursprünglich in der Absicht begonnen worden, das Verhalten von Metallegierungen bekannter Konstitution hinsichtlich der Überspannung des sich daran kathodisch entwickelnden Wasserstoffs zu studieren. Es wurde bei homogenen festen Lösungen ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Kathodenlegierung und der Überspannung erwartet und angenommen, daß bei fortschreitender Anreicherung der zweiten Komponente sich das Auftreten eines Zweiphasensystems durch Konstantwerden der Überspannung verraten würde. Bestand so einerseits die Absicht, die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten als weiteres Hilfsmittel zur Erforschung der Konstitution von Legierungen in besonderen Fällen zu verwerten, so schien andererseits eine derartige Untersuchung geeignet, einen Beitrag zur Erkenntnis des Wesens der Überspannung zu liefern; denn falls die Ergebnisse sich im Sinne einer Löslichkeitsbeeinflussung — Löslichkeit des Wasserstoffs im metallischen Lösungsmittelgemenge — hätten deuten lassen, so hätte man darin eine Stütze der dem ältesten Erklärungsversuche für das Überspannungsphänomen zugrundeliegenden Annahme, der Löslichkeitshypothese von NERNST, erblicken dürfen.

Unsere Untersuchung hat nun aber sehr bald andere Bahnen eingeschlagen. Notwendige Vorbedingung war ja die sichere Kenntnis der Überspannung an reinem, einheitlichem Material, und in dieser Hinsicht lag noch vieles im Argen. Wir betrachteten es daher als unsere nächste Aufgabe, die zwischen den Beobachtungen verschiedener Forscher bestehenden Widersprüche aufzuklären und eine

¹ Nach den Ergebnissen der Dissertation von E. BREUNING, Marburg 1913.
Z. anorg. Chem. Bd. 83.

möglichst sichere Grundlage für spätere Untersuchungen an Legierungselektroden zu gewinnen, indem wir die Überspannung an reinen Metallen (und sonstigen metallisch leitenden Stoffen) einer erneuten Untersuchung unterzogen. Da, wie schon lange bekannt, die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden von sehr wesentlicher Bedeutung für den Wert der Überspannung ist, haben wir uns bemüht, durch möglichst vollkommene Ausschaltung kapillar-mechanischer Einflüsse die chemische Grundlage, wenn man sich so ausdrücken darf, d. h. die Abhängigkeit der Überspannung von der chemischen Natur des Elektrodenmaterials, zu fassen. Wir glauben so zu Mindestwerten der Überspannung gelangt zu sein, an denen die Blasenbildungsarbeit nicht mehr merklich beteiligt ist. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, wieweit diese Werte definiert, in welchen Grenzen sie reproduzierbar sind.

Auf die noch strittige Frage nach der eigentlichen Ursache des Überspannungsphänomens einzugehen, liegt hier um so weniger ein Anlaß vor, als unsere Resultate direkt noch nichts zu ihrer Beantwortung beitragen dürften. Wir unterlassen daher auch die Angabe der hierauf bezüglichen Literatur,¹ in der vornehmlich zwei Grundauffassungen vertreten sind: die „kapillar-chemische“, welche die mit der Löslichkeit des Gases in dem Elektrodenmaterial ursächlich verknüpfte Kapillarität in der Grenzschicht, und die „reaktionskinetische“, welche die vom Elektrodenmaterial katalytisch beeinflusste, an sich träge Bildung des Gases aus primären Elektrolysenprodukten als das Wesentliche ansieht.

2. Bisherige Ergebnisse. Fehlerquellen und deren Beseitigung.

Zur Bestimmung der Überspannung sind zwei Methoden gebräuchlich, die „Blasenmethode“, bei der das Elektrodenpotential gemessen wird, das die Grenze zwischen sichtbarer Blasenentwicklung und ihrem Ausbleiben bildet, und die „Knickmethode“, die auf der Beobachtung des beim (event. noch gar nicht sichtbaren) Beginn der Blasenbildung auftretenden Knickes in der Stromspannungskurve und der Messung des Elektrodenpotentials im Knickpunkte beruht.

Theoretisch ist nach beiden Methoden das gleiche Ergebnis zu erwarten. Denn die den „Knick“ bedingende plötzliche Richtungsänderung der Stromspannungskurve im Sinne steileren Anstiegs ist

¹ In der oben genannten Dissertation zusammengestellt.

ja nur dann möglich, wenn zu den auch unterhalb des Überspannungspotentials vorhandenen energieverbrauchenden Faktoren, der Diffusion, Konvektion und Depolarisation, als neues Moment die Entwicklung gasförmigen Elektrolysenproduktes hinzutritt. Diese Folgerung scheint nun aber durch die Resultate des Versuches widerlegt zu werden. Denn die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse der Messungen von W. A. CASPARI¹ und von E. MÜLLER² einerseits, sowie von A. COEHN und K. DANNENBERG³ andererseits lassen keineswegs die erwartete Übereinstimmung erkennen.

Tabelle 1.

Elektrodenmaterial	Überspannungen in Volt nach		
	CASPARI	MÜLLER	COEHN u. DANNENBERG
Platin (platinirt) . . .	etwa 0.005	0.01	± 0 Ohne Angabe der Beschaffenheit
Platin (polirt) . . .	0.09	—	
Platin (blank) . . .	—	0.07	
Gold	0.02	0.06	
Silber	0.15	0.05	
Nickel	0.21	(0.03)	
Kupfer	0.23	(0.03)	
Palladium	0.46	0.24	— 0.26
Eisen (in NaOH) . . .	0.08	—	0.03
	Blasenmethode		Knickmethode

Unter den angegebenen Überspannungswerten sind überall die Potentialdifferenzen der eben Wasserstoffgas entwickelnden Elektroden gegen eine „ruhende“ Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten zu verstehen. Sie sind positiv gerechnet, wenn die Versuchselektrode unedler ist, als die Wasserstoffelektrode.

Bei der Betrachtung der Tabelle, in die übrigens nur Messungen an solchem Elektrodenmaterial aufgenommen sind, das auch wir benutzt haben, fällt sogleich auf, daß nicht nur zwischen den Ergebnissen nach den beiden verschiedenen Methoden, sondern auch zwischen den nach derselben Methode gewonnenen Werten von CASPARI und von MÜLLER zum Teil recht bedeutende Differenzen vorhanden sind.

Sondert man die beiden vermutlich durch Versuchsfehler besonderer Art (s. w. unten) entstellten Werte für Nickel und Kupfer nach MÜLLER aus, so findet man, daß die Zahlen von COEHN und DANNEN-

¹ Zeitschr. physik. Chem. 30 (1899), 89.

² Z. anorg. Chem. 26 (1901), 1.

³ Zeitschr. physik. Chem. 33 (1901), 609.

BERG (Knickmethode) fast durchweg tiefer liegen, als die Mittelwerte der beiden Messungsreihen nach der Blasenmethode. Besonders auffallend ist der Unterschied beim Platin und vor allem beim Palladium; bei letzterem kann man auch zwischen CASPARI und MÜLLER kaum noch von Übereinstimmung sprechen.

Sucht man nach der Ursache dieser Erscheinung, so wird man zunächst eine der Blasenmethode anhaftende methodische Fehlerquelle verantwortlich machen müssen, auf die schon von W. OSTWALD¹ und von E. MÜLLER² aufmerksam gemacht worden ist. Die „sichtbare“ Blasenbildung ist ja ein Zeitphänomen, das um so höhere Überspannungen bedingen muß, je kürzere Zeit man der ersten Blase zu ihrer Entstehung läßt. So ist es denn verständlich, wenn MÜLLER, der in richtiger Erkenntnis dieser Verhältnisse bei der Beobachtung offenbar länger wartete, niedrigere Werte fand als CASPARI.

Es fragt sich dann nur noch, ob es überhaupt möglich ist, durch „genügend langes“ Warten diese Fehlerquelle in wünschenswertem Maße auszuschalten. Wir werden weiter unten sehen, daß diese Möglichkeit in der Tat besteht.

Weiterhin ist die Blasenbildungsarbeit, die in jedem Falle eine gewisse Potentialdifferenz gegenüber ruhendem Wasserstoff bedingen muß, als Ursache der vorhandenen Unstimmigkeit mit zu diskutieren. Bei näherer Überlegung findet man nun aber, daß sie auch in die Ergebnisse der Knickmethode eingehen muß, weil ja auch dort die Entwicklung gasförmigen Elektrolysenproduktes das entscheidende Moment ist. Sie kann also die Differenzen zwischen den Ergebnissen der Blasenmethode und der Knickmethode nicht erklären. Dagegen sind wohl auf ihr Konto die zum Teil sehr erheblichen Unterschiede zu setzen, die man bei Anwendung von Elektroden verschiedener Oberflächenbeschaffenheit erhalten kann. Davon wird noch eingehender zu reden sein. Hier sei nur hervorgehoben, daß es gelingt, den auf sie entfallenden Anteil an der Überspannung praktisch ganz auszuschalten, wenn man für äußerste Rauheit der Elektrodenoberfläche sorgt. In den früher gewonnenen Messungsergebnissen können nicht unbedeutende Beträge an Blasenbildungsarbeit enthalten sein, und wenn diese in den einzelnen Fällen verschieden ausgefallen sind, so erklärt das allerdings die vorhandenen Differenzen

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1899), 39.

² *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 62.

mindestens zum Teil. Es ist das um so wahrscheinlicher, als die bisher gebrauchte Form der Blasenmethode, die durch den Übergang von edleren Potentialen zu unedleren charakterisiert ist (Beobachtung der ersten Blase), die Blasenbildungsarbeit merklich steigern kann. Wir kommen darauf noch zurück.

Während wir also zu dem Schlusse kommen, daß bei genügender Ausschaltung der Blasenbildungsarbeit und genügend langem Warten die beiden verschiedenen Methoden zum gleichen Resultat führen müssen, entsteht die weitere Frage, welche von ihnen man zweckmäßig wählt, wenn es darauf ankommt, eine solche Genauigkeit der Messung zu erzielen, wie für den von uns ursprünglich ins Auge gefaßten Zweck notwendig war. Hier konnte es nun nicht zweifelhaft sein, daß von der Knickmethode keine erhebliche Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten war. Denn wenn man Stromspannungskurven der hier in Betracht kommenden Art betrachtet, wird man finden, daß ein scharfer Knick nur zustande kommt, sobald man größere Potentialverschiebungen vornimmt und die durch die einzelnen Punkte diesseits und jenseits der kritischen Stelle gelegten Linien (in der Regel Geraden) extrapolatorisch bis zu ihrem Schnitt verlängert. Sucht man dagegen an den „Knick“ durch Messung in kleineren Zwischenräumen präziser heranzukommen, so erhält man an seiner Stelle eine Rundung, und es muß ganz willkürlich erscheinen, wenn man innerhalb dieses Gebietes irgendeine Stelle als dem Zersetzungspotential entsprechend herausgreift. Auf etwa 0.01 Volt dürfte allerdings der konstruierte „Schnittpunkt“ des unteren und oberen Astes der Stromspannungskurve mit dem wahren Werte der Zersetzungsspannung übereinstimmen; das ist aber eine für unsere Zwecke unzureichende Genauigkeit. Festlegungen darüber hinaus müßten jedoch ins Gebiet der Phantasie verwiesen werden. In der Tat zeigten auch die Ergebnisse unserer eigenen Messungen nach der weiter unten beschriebenen Methode, die zwar auf das Prinzip der Blasenmethode gegründet ist, nebenher aber auch noch die Stromspannungskurve aufzunehmen gestattet, daß der von uns ermittelte Überspannungswert sich in der Stromspannungskurve nicht im mindesten auffällig hervorhebt, wenn man in so kleinen Intervallen mißt, wie wir es taten.

Im Grunde ist auch gar nicht zu erwarten, daß etwas Derartiges eintritt. Denn im Beginn der Blasenentwicklung muß ja der darauf entfallende Stromanteil ein nur kleiner Bruchteil der Gesamtstromstärke sein, die Hauptmenge dagegen auf den Reststrom entfallen,

und nur ganz allmählich und stetig kann sich dieses Verhältnis zugunsten des zur Blasenbildung dienenden Stromanteils verschieben, bis schließlich praktisch der ganze Strom zur sichtbaren Zersetzung dient. Oder noch schärfer gefaßt: bei der Strommessung tritt der blasenbildende Stromanteil nur als anfangs recht geringer Zuwachs auf, dessen sichere Erkennung durch das Eingehen des großen Reststromballastes in die Messung erschwert ist.

Von diesem Mangel ist die Blasenmethode frei. Denn hier sehen wir eben in seiner Wirkung nur den blasenbildenden Stromanteil, während der Reststrom keine dem Auge erkennbare Wirkung ausübt. Mithin ist zu erwarten, daß diese Methode einer weiteren Verfeinerung fähig ist, und daß sich die auf diesem Wege erzielte Genauigkeit noch erheblich steigern läßt, wenn es gelingt, methodische Fehler in dem erforderlichen Maße auszuschalten.

Diese Aufgabe hat lange und mühsame Vorarbeiten nötig gemacht. Schließlich wurde erkannt, daß ein Hauptfehler, der anfangs der Blasenmethode zur Last gelegt wurde, nicht ihr allein, sondern der ganzen bisher allgemein benutzten Versuchsanordnung eigentümlich ist. Bisher ist ja so verfahren worden, daß die Messungen bei Stromdurchgang in der elektrolytischen Zelle ausgeführt wurden. Wenn dabei auch die gegenseitige depolarisierende Wirkung der Elektrolysenprodukte nach Möglichkeit durch größere räumliche Entfernung der beiden Elektroden und durch Einschaltung enger Verbindungskapillaren herabgesetzt wurde, so läßt sie sich doch, wie wir feststellen konnten, niemals völlig verhindern. Das ist weniger schlimm für die Definierung des Potentials der Wasserstoff entwickelnden Elektrode, da Wasserstoffelektroden relativ unempfindlich gegen geringe Verunreinigungen durch Sauerstoff sind. Verhängnisvoll muß dieser Einfluß aber für das Potential der schon auf Spuren von Wasserstoff deutlich reagierenden Sauerstoffelektrode sein. Da dies nun neben dem Kathodenpotential als Anodenpotential in der gemessenen Zersetzungsspannung enthalten ist, muß der Wert der letzteren durch Veränderungen des Anodenpotentials mitbetroffen werden. Es ergeben sich so ganz unregelmäßige Schwankungen oder auch gangmäßige Verschiebungen der Zersetzungsspannung, wenn man die Messungen über lange Zeiten hin ausdehnt, wie erforderlich ist, und damit wird eine Unsicherheit in die Ergebnisse hineingetragen, die der Blasenmethode an sich nicht eigentümlich ist. Die genannten Störungen verschwanden denn auch sofort, als die bisher übliche Anordnung verlassen, auf die Elektrolyse über-

haupt verzichtet und an deren Stelle zur Wasserstoffabscheidung die Beladung von einer geeigneten Hilfselektrode aus gewählt wurde.

Weiterhin mußte der Gefahr einer Übersättigung begegnet werden. Diese ist an rauhen Elektroden nicht so bedeutend, wie gelegentlich an glatten. Immerhin kann sie auch in günstigen Fällen die Ergebnisse um etwa ein halbes Centivolt fälschen, wie wir fanden. Diese Gefahr besteht nun aber nur dann, wenn nicht von vornherein Gaskeime an der Versuchselektrode vorhanden sind, wenn man also das Abscheidungspotential von der Seite der edleren Potentiale her zu erreichen sucht. CASPARI und wohl nach seinem Vorgange alle anderen Untersucher haben diese Versuchsanordnung gewählt aus Besorgnis, daß im umgekehrten Falle, d. h. wenn man von unedleren Potentialen zu edleren übergeht, also nicht den Beginn, sondern das Ende der Blasenbildung ermittelt, die Beobachtung durch Nachentwicklung von Gas gestört werden könnte. Diese Möglichkeit ist nicht zu leugnen. Eine wirkliche Gefahr für die Richtigkeit der Ergebnisse besteht aber nur dann, wenn man zu schnell mißt. Wartet man, was wir ja schon zur Ausschaltung der „Blasenbildungsträgheit“ tun mußten, immer genügend lange, so ist eine Verwechslung von dauernder Blasenbildung und Nachentwicklung ganz ausgeschlossen. Selbst im ungünstigsten Falle, beim Palladium, ist die Nachentwicklung in 10 Minuten mit Sicherheit beendet. Nach der hierfür erforderlichen Zeit, die leicht zu ermitteln ist, richtete sich natürlich die in jedem einzelnen Falle zu beachtende Wartezeit zwischen den einzelnen Potentialveränderungen. Wir haben uns zudem noch durch besondere Versuche überzeugt, daß man auf diesem Wege zu genau den gleichen Werten der Überspannung gelangt, wie wenn man mit fallendem (unedler werdendem) Potential arbeitet, sofern man bei letzterem Verfahren dafür Sorge trägt, daß der Elektrode Gaskeime erhalten bleiben. Wir können also kein Bedenken tragen, die nach unserer Methode und Versuchsanordnung erhaltenen Werte als Gleichgewichtswerte anzusprechen, da sie sich als unabhängig von der Richtung der Potentialverschiebung erwiesen.

Endlich mußte, wenn das Aufhören der Blasenbildung mit der nötigen Schärfe erkannt werden sollte, dafür gesorgt werden, daß auch wirklich alle entstehenden Blasen beobachtet werden konnten. Das ist aber bei der bisher üblichen Anordnung der Elektroden mit abwärts gekehrter Spitze nicht der Fall, vielmehr verkriechen sich dabei häufig Blasen hinter der Elektrode. Unglücklicherweise kann dann gerade die einzige noch entwickelnde Stelle auf der

Rückseite liegen, so daß man die Gasentwicklung irrtümlich als beendet ansieht. Dem läßt sich in sehr einfacher Weise dadurch abhelfen, daß man die Elektrode umgekehrt anordnet, also mit der Spitze nach oben zeigend. Dann müssen sämtliche überhaupt aufsteigenden Blasen das Gesichtsfeld passieren, so daß hinsichtlich des Endes der Gasentwicklung kein Irrtum möglich ist. Wir haben stets nur mit dieser Anordnung der Elektroden gearbeitet.

Trifft man alle im vorstehenden genannten Vorkehrungen, dann erweist sich die Blasenmethode als einwandfrei. Unter günstigen Bedingungen sind dann die erhaltenen Werte in sehr engen Grenzen stets reproduzierbar. Es darf daher angenommen werden, daß nunmehr alle subjektiven Momente praktisch vollkommen ausgeschaltet sind, jedenfalls in weit höherem Maße, als bei der Festlegung des Knicks der Stromspannungskurve. Das prägt sich in den Ergebnissen auch insofern aus, als die nach den früheren Messungen vorliegenden großen Differenzen zwischen den (roheren, nur annähernden) Werten nach der Knickmethode und denjenigen nach der Blasenmethode nicht mehr vorhanden sind.

3. Prinzip der Meßmethode und Versuchsanordnung.

Wie schon oben erwähnt, sahen wir uns genötigt, auf die Beladung der Versuchselektroden bis zu den gewünschten Potentialen mittels Elektrolyse zu verzichten und eine Anordnung zu wählen, die den Ausschluß der inkonstanten Sauerstoffelektrode gestattete.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke im wesentlichen des gleichen Prinzips, das W. HITTORF¹ bei seinen Untersuchungen über die Passivität benutzt hat. Hierbei wird der Versuchselektrode ein bestimmtes Potential, dessen Wert man beliebig ändern kann, durch Beladung von einer anderen Elektrode mit geeignetem Eigenpotential aus, die sich im gleichen Elektrolyten befindet, erteilt. Wir brauchten natürlich dazu eine Elektrode mit unedlerem Potential und entschieden uns für eine solche aus amalgamiertem Zink. Will man nun z. B. die Überspannung des Wasserstoffs am Platin messen, so verbindet man die Versuchselektrode aus Platin durch einen geeigneten Widerstand mit der Zinkelektrode, so daß zunächst eine lebhaft Gasentwicklung vorhanden ist, und vergrößert den Widerstand zwischen den beiden Elektroden so lange, bis die Blasenbildung eben aufhört. Das dabei zu beobachtende Potential der Versuchs-

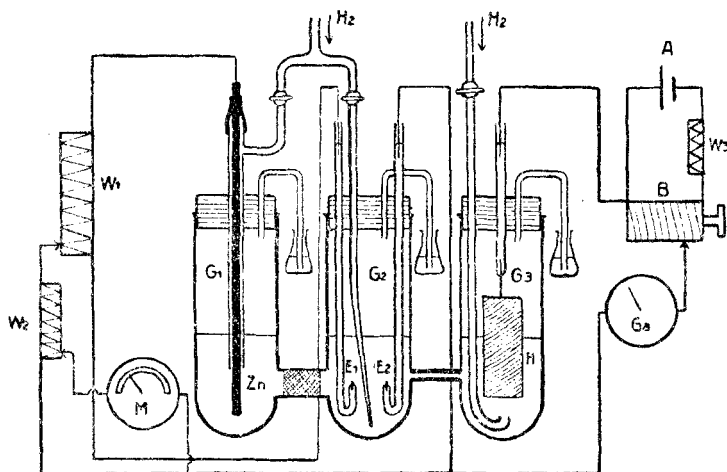
¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 490.

elektrode zeigt dann den Wert der Überspannung an. Man gewinnt durch diese Anordnung den großen Vorteil, daß man die ganze Apparatur dauernd unter reinem Wasserstoff halten kann; denn Wasserstoff ist ja das einzige gasförmige Produkt, das bei den in dieser Kette sich abspielenden elektrochemischen Prozessen entsteht. So werden denn zugleich alle Störungen der Wasserstoff-Normalelektrode, gegen die man natürlich das Potential der Versuchselektrode messen wird, ausgeschlossen. Auch der Reststrom muß, wenigstens bei Elektroden mit geringer Überspannung, auf einen minimalen Wert herabgehen, da die Depolarisation vollkommen wegfällt, und auch die Diffusion mangels eines erheblichen Konzentrationsgefälles nur sehr gering sein kann. Das kommt der Lebensdauer der Arbeitselektrode zugute, die aus den angeführten Gründen nur sehr wenig beansprucht wird. Damit bleibt dann endlich auch die Verunreinigung des Elektrolyten mit Zinksalz so gering, daß von dieser Seite aus für die Reinheit des Elektrodenmaterials nichts zu befürchten ist. Besondere Versuche mit dem, wie die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen werden, gegen Verunreinigungen so hochempfindlichen Platin zeigten, daß Zinksalzkonzentrationen, wie sie hier nur in Frage kommen können, keinerlei Störungen bewirken.

Die Messung der Überspannung geschah nun in der Weise, daß das Elektrodenpotential bestimmt wurde, bei dem die Blasenbildung gerade aufhörte. Zu diesem Zwecke wurde die Versuchselektrode mit Hilfe einer Lupe (etwa 3fache Vergrößerung) beobachtet, während ihr Potential sprunghaft edler gemacht wurde. Die Zahl der in tieferen Potentialgebieten reichlich entwickelten Blasen wurde nach jedem Sprunge kleiner und bald konstant. Nun wurden die in einem bestimmten Zeitraume durchschnittlich entwickelten Blasen ausgezählt, Potential und Stromstärke gemessen, das Potential wieder um einen gewissen Betrag erhöht, wieder gewartet, gezählt und gemessen und so fortgefahren, bis keine Blasen mehr aufstiegen. Das zu diesem Punkte gehörige Potential [E.M.K. Versuchselektrode (—) / Normalelektrode (H_2 im gleichen Elektrolyten) (+)] gilt als die gesuchte Überspannung.

Es liegt in der Art der benutzten Arbeitselektrode begründet, daß man bei dieser Anordnung zunächst nur solche Überspannungen bestimmen kann, die zwischen Null und dem Potentialwerte der Zinkelektrode liegen. Will man höher gehen, so könnte man der Zinkelektrode noch eine anodische Beladung erteilen, also an die

Kette Versuchselektrode / Arbeitselektrode noch eine elektromotorische Kraft legen, welche die natürliche Potentialdifferenz vergrößert. Sauerstoff könnte hier bei mäßiger Beanspruchung ebenfalls nicht entladen werden. Doch haben wir uns vorderhand auf solche Fälle beschränkt, in denen das Eigenpotential der Zinkelektrode ausreichte, um die Blasenbildung an der Versuchselektrode zu erzwingen.



Die von uns gewählte Apparatur ist in der vorstehenden Figur schematisch dargestellt. Sie gestattet, die Bläschenmethode mit der Knickmethode zu kombinieren, und wir haben in allen Fällen auch Stromstärkemessungen ausgeführt, ohne letztere jedoch schließlich weiter zu verwenden; denn es zeigte sich, daß man mit der Bläschenmethode viel größere Genauigkeiten erzielen kann, als von der Knickmethode bestenfalls zu erwarten sind. Der Zersetzungsgararat wird von drei reagenzglasförmigen Gefäßen, G_1 , G_2 und G_3 , gebildet, von denen die ersteren beiden durch ein ziemlich weites Rohr, die beiden letzteren durch eine Kapillare miteinander in Verbindung stehen. Das weite Rohr wird mit einem Wattebausch verstopft, um das Eindringen größerer Mengen von Zinksalz in das Gefäß G_2 zu verhindern. In G_1 taucht eine Stange amalgamierten Zinks (Zn), die durch ein im Gummistopfen steckendes Glasrohr geführt ist. Oben wird sie durch ein auf das Rohrende aufgezugene Stück Gummischlauch festgehalten; in diesem ist sie verschiebbar; während der Versuchspausen wird sie hochgezogen,

um unnötige Auflösung zu verhüten. Durch dasselbe Glasrohr tritt auch der Wasserstoff ein, mit dem G_1 ebenso wie die beiden anderen Gefäße dauernd gefüllt bleiben. In G_2 befinden sich zwei Spitzenelektroden, E_1 und E_2 . Erstere ist eine platinierter Platinspitze aus 1 mm starkem, etwa 2 mm langem Draht, der in Glas eingeschmolzen ist. E_2 ist die Versuchskathode, ein etwa ebenso starkes, entweder ebenso langes oder längeres Stück des zu untersuchenden Metalls, in der Regel ebenfalls Draht. Es war vielfach mit einem kleinen Gummistopfen im Glasrohr befestigt. Durch ein bis fast zum Boden reichendes, unten fein ausgezogenes Rohr wird auch dieses Gefäß mit Wasserstoff gefüllt. G_3 endlich enthält die Wasserstoffelektrode H , ein etwa zur Hälfte in den Elektrolyten, zur Hälfte in den Gasraum tauchendes platinierter Platinblech in den üblichen Abmessungen, sowie gleichfalls eine Wasserstoffzuleitung. Aus allen drei Gefäßen entweicht der Wasserstoff in langsamem Tempo durch eine vorgelegte Wasserschicht. Der Hauptstromkreis führt von Zn über den Stöpselrheostaten W_1 nach E_1 . Er dient zum Aufladen der Hilfselektrode E_1 . Es zeigte sich nämlich, daß eine direkte Beladung der Versuchselektrode E_2 vom Zn aus für geringe Überspannungen ganz ungeheuer große Widerstände im Stromkreise erforderte; daher wurde eine Nebenschlußmethode gewählt, und die Versuchselektrode indirekt, von der Hilfselektrode her, aufgeladen. Der Nebenstromkreis wird von W_1 an einem kleinen Widerstande abgezweigt und führt über den weiteren Widerstand W_2 nach E_2 . In Nebenschluß zu einem entsprechend gewählten Teile von W_2 ist das Millivoltmeter M gelegt, das hier als Strommesser dient. Zur Erzielung des gewünschten Potentials an E_2 kann einmal W_1 , ferner W_2 , endlich auch die Abzweigstelle des Nebenstromkreises von W_1 verändert werden. Wir kamen fast stets mit den ersten beiden Änderungen aus. Das Potential der Versuchselektrode wurde gegen die Wasserstoffnormalelektrode nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Den kompensierenden Strom lieferte ein Akkumulator (A), der unter Vorschaltung eines angemessenen Widerstandes W_3 so an die Brückenwalze B angelegt wurde, daß an deren Enden entweder eine Spannung von genau 2 Volt oder eine geeignete andere Spannung lag. Das Galvanometer Ga diente immer als Nullinstrument. Das ganze Zersetzungsgefäß befand sich dauernd im Thermostaten bei 25°. Der Reinigung des Wasserstoffs wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Normalelektrode wurde von einem elektrolytischen Wasserstoffentwickler gespeist, in dem Natron-

lauge zwischen Nickelelektroden zersetzt wurde. Das Gas wurde mehrfach mit alkalischer Pyrogallatlösung gewaschen. G_1 und G_2 erhielten den Wasserstoff aus einem Kippischen Apparat, in dem mit Kupfer präpariertes, reinstes Handelszink auf verdünnte reine Schwefelsäure einwirkte. Dieses Gas passierte zunächst eine Chromsäureschwefelsäuremischung, ein Gefäß mit Wasser, dann mit Silbernitrat getränkte Bimsteinstücke, endlich ebenfalls mehrere Gefäße mit Pyrogallat. Zur Füllung aller drei Gefäße diente in den meisten Fällen 2-norm. Schwefelsäure, so daß die Wasserstoffelektrode Normalpotential besaß. Wurden andere Lösungen benutzt, so befand sich in allen Teilen des Apparates, also auch in G_3 , derselbe Elektrolyt. Die E.M.K. der Kette Versuchselektrode/Normalelektrode war also überall direkt gleich der Überspannung.

4. Ausführung der Versuche. Elektroden.

Vor jeder Messungsreihe wurde der ganze Apparat mit frischem Elektrolyten beschickt, der Wattebausch zwischen den Gefäßen G_1 und G_2 erneuert. Nachdem dann etwa zwei Stunden lang Wasserstoff durch alle drei Gefäße des Apparates geleitet und so zuverlässig alle Luft daraus verdrängt, auch der Elektrolyt mit Wasserstoff gesättigt worden war, begann die eigentliche Messung.

Die kompensierende E.M.K., die an den Enden der Walzenbrücke liegt, wurde je nach der Höhe der durch einen rohen Vorversuch zu ermittelnden Überspannung verschieden groß gewählt. Sie wurde in einfacher Weise festgelegt, indem mit Hilfe eines Millivoltmeters (Siemens & Halske, mit Gradeinteilung zur thermoelektrischen Temperaturmessung) die an einem geeigneten Bruchteile des Walzenumfangs liegende Spannung gemessen wurde. Durch Kontrolle nach dem üblichen Verfahren der Kompensation mit einem Normalelement haben wir uns von der Brauchbarkeit dieser einfachen Methode überzeugt. Die Regulierung der kompensierenden E.M.K. geschah durch Einschaltung angemessener Widerstände zwischen Akkumulator und Walze. Bei voller Ausnutzung der Millivoltmeterskala ist das Ergebnis der Messung als auf etwa 0.1% genau anzusehen. Da sich die gemessenen Überspannungen in den weitaus meisten Fällen nur wenig über 0.1 Volt erheben, sind die Zehntelmillivolt noch sichergestellt. Bei den sehr kleinen Überspannungen von einigen Centivolt und darunter ist mindestens die gleiche absolute Genauigkeit erreicht, wenn die Messung der kompensierenden E.M.K. auch nur auf etwa $\frac{1}{2}\%$ richtig ist, was

sich bei dem hohen Eigenwiderstand des Instrumentes (rund 500 Ohm) stets erreichen läßt.

Legt man an die Enden der Walze genügend kleine Spannungen — wir sind nie unter 0.04 Volt heruntergegangen —, so entspricht die Verschiebung des laufenden Kontaktes um noch recht gut meßbare Stücke sehr kleinen Potentialänderungen. Bei einer Spannung von beispielsweise 0.04 Volt an den Enden der Walze lassen sich, da die Walze 20 Windungen besaß, und Hundertstel jeder Windung abzulesen, Tausendstel noch zu schätzen waren, Potentialdifferenzen auf 0.00002 Volt messen, auf 0.000002 Volt schätzen. Das war für die Messung sehr kleiner Überspannungen vorteilhaft.

Nach der Einstellung der kompensierenden E.M.K. wurde das Millivoltmeter in einfacher Weise umgeschaltet und nun als Nebenschlußinstrument zur Messung der Stromstärken benutzt. Es lag dabei in der Regel zu einem Widerstande von der Größe seines eigenen parallel. Unter diesen Umständen konnten $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. noch gemessen, $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. geschätzt werden. Das bedeutete in den meisten Fällen eine Genauigkeit der Strommessung bis auf 1% und darunter. Obwohl nun bei unserer Anordnung nur ein Bruchteil des gewöhnlichen Reststromes und auch von diesem sozusagen nur der kathodische Teil gemessen wird, die Bedingungen für die Beobachtung eines Knicks in der Strom-Potentialkurve also besonders günstig liegen, prägt sich doch auch hier Beginn oder Aufhören der Blasenbildung in der Reihe der Stromstärkewerte nicht besonders aus. Wir hatten das auch gar nicht erwartet, wie oben bereits begründet, und waren darum auch nicht enttäuscht, als sich die sämtlichen Strommessungen, die überall zur Sicherheit ausgeführt worden waren, schließlich nicht weiter verwenden ließen.

Zu Beginn jedes Versuches wurde an der Hilfselektrode wie an der Versuchselektrode zunächst einige Zeit reichlich Wasserstoff entwickelt, damit auch das Elektrodenmaterial sich zuverlässig mit dem Gase sättigte. Dann erst begann die Veränderung des Potentials der Versuchselektrode in erst größeren, dann immer kleineren Sprüngen unter Ermittlung der Blasenzahl, wie oben angegeben. Das Ende der Blasenbildung wurde dann als erreicht angenommen, wenn in je 2 Minuten bei längere Zeit fortgesetzter Beobachtung keine Blase mehr aufstieg. In der Regel wurde in Gebieten sehr langsamer Gasentwicklung noch mehrfach durch kurze Zeit währende Potentialerniedrigungen die Blasenbildung wieder angeregt, die Elektrode „gereizt“, um Übersättigungszustände mit Sicherheit auszuschließen. In

der Tat stellte sich dann nach einiger Zeit wieder der vorhergehende Zustand ein. Häufig wurde in höhere (edlere) Potentialgebiete hinaufgegangen, und dann der Punkt der wieder beginnenden Blasenbildung aufgesucht. Dabei kamen gelegentlich geringe Übersättigungen vor, die jedoch durch Reizen aufgehoben werden konnten. Zwischen der letzten deutlichen Blasenbildung und dem zweifellosen Fehlen der letzteren lag in der Regel nur eine Potentialdifferenz von höchstens einem Millivolt, in besonders günstigen Fällen sogar von nur einem Zehntelmillivolt und weniger.

Die einzelnen Blasen einer Beobachtungsreihe waren in der Regel von recht verschiedener Größe. Infolgedessen fiel auch die Blasenanzahl unter den gleichen Bedingungen in verschiedenen Versuchsreihen etwas verschieden aus. Das Aufhören der Entwicklung erfuhr dadurch jedoch keine Verschiebung. In manchen Fällen zeigte die Blasengröße eine erstaunliche Gleichmäßigkeit. An glatten Elektroden war die Beobachtung vor allem deshalb schwieriger, weil sich die Blasen vielfach festsetzten, anstatt aufzusteigen.

Als Belege für die Originalergebnisse der Messungen seien einige Versuchsreihen in den folgenden Tabellen angeführt, aus denen zu ersehen ist, wieweit die gefundenen Werte reproduzierbar sind, und wie die Änderung der Blasenanzahl und der Stromstärke mit der Potentialänderung zusammenhängt. Die Messungen beziehen sich sämtlich auf „rauhe“ Kathoden. Weiterhin wird auf die Mitteilung aller Messungsreihen in der hier vorgeführten Form verzichtet werden. Im Interesse der Kürze sollen nur die Hauptergebnisse selbst und die Grenzen, innerhalb deren die einzelnen Überspannungswerte reproduzierbar erschienen, angegeben werden. Alle Einzelheiten sind aus der eingangs genannten Dissertation zu entnehmen. Die hier mitgeteilten Versuchsreihen waren ursprünglich viel länger; es wurde noch weiter oberhalb und unterhalb des Endpunktes der Blasenbildung gemessen, als in den Tabellen angegeben ist. Insbesondere sind die zweiten und folgenden Versuchsreihen in stark gekürzter Form wiedergegeben.

Die Potentialwerte sind hier wie in allen folgenden Fällen so gerechnet, daß das Vorzeichen dem Sinne der Ladung des Elektrolyten gegen die Elektrode entspricht, also in der alten Weise. Diese Abweichung von dem jetzt geübten Brauche liegt darin begründet, daß bei dieser Zählung die Potentiale (ϵ_h , gegen die Wasserstoffelektrode), die im Falle der 2 norm. Schwefelsäure als Elektrolyt gleichzeitig die Normalpotentiale sind, im Vorzeichen mit der Überspannung

übereinstimmen. Ein stark positives Potential (hier also im Sinne eines stark und unedlen) entspricht dann also einer hohen Überspannung, und da die Überspannungen (wie es ja auch im Begriffe schon liegt) stets positiv gefunden wurden, so sind die numerischen Werte der im Endpunkte der Blasenbildung gemessenen Potentiale gleichzeitig das Maß der Überspannung.

In der mit ε_h bezeichneten Spalte sind also die elektromotorischen Kräfte der aus der Versuchselektrode (negativer Pol) und der Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten (positiver Pol) gebildeten Kette angegeben. Die übrige Einrichtung der Tabellen bedarf keiner Erläuterung.

Tabelle 2.

Platin, rauh (platinirt), in 2-n. H ₂ SO ₄ .			
Zeit	Potential (ε_h) (Volt)	Blasen- zahl	Stromstärke (in 10 ⁻⁶ Amp.)
a)			
2 ^h 15'	0.001370 ¹	3 in 1'	3.50
2 ^h 20'	0.000344	2 in 1'	3.20
2 ^h 25'	0.000022	1 in 1'	3.15
2 ^h 30'	0.000010	1 in 1'	3.10
2 ^h 35'	0.000000	1 in 1'	3.10
2 ^h 40'	0.000000 ²	1 in 1'	3.10
2 ^h 45'	0.000000	1 in 1'	2.85
2 ^h 50'	0.000000	2 in 1'	2.85
2 ^h 55'	0.000000	1 in 1'	2.75
3 ^h 00'	0.000000	1 in 1'	2.75
3 ^h 05'	0.000000	0 in 1'	2.65
3 ^h 10'	0.000000	1 in 1'	2.65
3 ^h 15'	0.000000	1 in 1'	2.65
3 ^h 20'	0.000000	0 in 1'	2.40
3 ^h 25'	0.000000	1 in 1'	2.40
3 ^h 30'	0.000000	0 in 1'	2.40
3 ^h 35'	0.000000	0 in 2'	2.40
3 ^h 40'	0.000000	1 in 2'	2.10
3 ^h 45'	0.000000	0 in 2' (gereizt)	2.10
3 ^h 50'	0.000000	0 in 2' „	2.10
4 ^h 00'	0.000000	0 in 2' „	2.10
b)			
{ 10 ^h 15' bis	dauernd sehr nahe	fallend von	fallend von }
{ 2 ^h 15'	0.000000	20 in 1' bis 1 in 1'	3.35 auf 1.20 }
2 ^h 15'	0.000000	1 in 1'	1.20
2 ^h 20'	0.000000	0 in 1'	1.20
2 ^h 25'	0.000000	0 in 1'	1.20
2 ^h 35'	0.000000	0 in 1'	1.20

¹ An den Enden der Walze lagen 0.04 Volt. Es konnten also (bei 20 Windungen) noch 0.000002 Volt geschätzt werden.

² Obwohl hier der Widerstand im Hauptstromkreise fortlaufend in demselben Sinne geändert wurde, wie vorher, wurde doch bei weiterer Annäherung an den Endpunkt und unmittelbar jenseits davon keine meßbare Potentialänderung mehr beobachtet. Nur sehr allmählich gelangte man in Gebiete schwach negativer Potentiale.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Zeit	Potential (ϵ_n) (Volt)	Blasen- zahl	Stromstärke (in 10^{-6} Amp.)
c)			
$\left\{ \begin{array}{l} 3^h 20' \text{ bis} \\ 4^h 00' \end{array} \right.$	fallend von 0.00422—0.000000	fallend von 16 in 1' bis 2 in 1'	fallend von 4.85—3.10
$4^h 00'$	0.000000	2 in 1'	3.10
$4^h 05'$	0.000000	0 in 1'	2.90
$4^h 10'$	0.000000	1 in 1'	2.95
$4^h 15'$	0.000000	0 in 1'	2.80
$4^h 20'$	0.000000	0 in 1'	2.85

Tabelle 3.

Nickel, rauh (vernickelt), in 2-n. H_2SO_4 .

a)			
$9^h 35'$	größer als 0.2	zahlreich	19.70
$9^h 40'$	0.15878	4 in 1'	3.40
$9^h 45'$	0.15028	2 in 2'	2.70
$9^h 50'$	0.14148	2 in 1' (gereizt)	2.10
$9^h 55'$	0.13962	2 in 1'	2.30
$10^h 00'$	0.13782	1 in 2'	2.25
$10^h 05'$	0.13751	0 in 2' (gereizt)	2.20
$10^h 10'$	0.13712	0 in 2'	2.10
b)			
$\left\{ \begin{array}{l} 3^h 40' \\ \text{bis} \end{array} \right.$	fallend von 0.24500 bis	fallend von zahlreich bis	fallend von 30.00 bis
$3^h 55'$	0.13827	3 in 1'	2.00
$4^h 00'$	0.13775	3 in 2'	1.60
$4^h 10'$	0.13770	1 in 1'	1.00
$4^h 15'$	0.13770	0 in 1'	1.00
$4^h 20'$	0.13765	0 in 2'	1.00
c)			
$\left\{ \begin{array}{l} 9^h 20' \\ \text{bis} \end{array} \right.$	fallend von 0.21895 bis	fallend von zahlreich bis	fallend von 15.80 bis
$10^h 45'$	0.13775	1 in 1'	0.55
$10^h 50'$	0.13775	1 in 1'	0.45
$10^h 55'$	0.13770	0 in 1'	0.35
$11^h 00'$	0.13765	0 in 1'	0.25

Tabelle 4.

Graphit (Bleistift weichster Sorte), in 2-n. H_2SO_4 .

a)			
$9^h 35'$	0.33996	8 in 1'	8.50
$9^h 45'$	0.33526	2 in 2'	6.90
$9^h 55'$	0.33464	1 in 1'	6.35
$10^h 00'$	0.33432	0 in 2'	6.15
$10^h 05'$	0.33420	0 in 2'	6.05
$10^h 15'$	0.33420	0 in 2'	6.00
b)			
$\left\{ \begin{array}{l} 3^h 30' \\ \text{bis} \end{array} \right.$	fallend von 0.34782 bis	fallend von 6 in 1' bis	fallend von 10.90 bis
$4^h 05'$	0.33640	1 in 2'	6.45
$4^h 15'$	0.33576	0 in 2'	6.30
$4^h 45'$	0.33502	0 in 2'	6.20
$4^h 55'$	0.33410	0 in 2'	6.00

In den vorstehenden Beispielen ist Material mit sehr verschiedenen Überspannungswerten enthalten. In allen drei Fällen aber handelt es sich um Elektroden, deren große Rauheit den Messungsergebnissen günstig war. An glatten Elektroden stellten sich die Überspannungswerte niemals so gut reproduzierbar ein, wie hier. Auch war dort die Bestimmung des Endes der Blasenbildung sehr erschwert durch die schon oben kurz erwähnte Erscheinung, daß die Blasen nicht glatt aufstiegen, sondern lange Zeit an der Elektrode haften blieben, um diese erst dann zu verlassen, wenn sie eine erhebliche Größe erreicht hatten. Es blieb in solchen Fällen nichts anderes übrig, als die fortschreitende Vergrößerung der Blasen oder das Ausbleiben dieser Erscheinung zu beobachten oder aber, was in der Regel vorgezogen wurde, die Elektrode nach Ausführung der Potentialänderung rasch hochzuziehen und möglichst schnell wieder unterzutauchen, um auf diese Weise die Bildung oder Nichtbildung neuer Blasen festzustellen. Es ist klar, daß dieses Verfahren wegen der Gefahr des Verlustes der an der Elektrode haftenden, für die Vermeidung der Übersättigung höchst wichtigen Gaskeime nicht so gut war, wie die Beobachtung der aufsteigenden Blasen und ihre Auszählung. Es wurde daher auch nur im Notfalle angewandt. Außer bei ausgesprochen blanken Elektroden war der genannte Übelstand bei einigen Materialien zu erkennen, bei denen es schwer war, genügend raue Oberflächen zu erzielen. Das ist z. B. in gewissem Grade beim Silber der Fall. Die Reproduzierbarkeit der Überspannungswerte ist in solchen Fällen denn auch relativ schlecht.

Überhaupt war die Herrichtung der Elektroden von größter Wichtigkeit.

Die Arbeitselektrode war, wie schon erwähnt, ein amalgamierter Zinkstab. Es wurde natürlich das reinste überhaupt erhältliche Präparat (Kahlbaum) benutzt.

Die Hilfselektrode bestand aus einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Draht aus reinem Platin (Heraeus) von 1 mm Dicke, der 2 mm weit aus der Glasfassung herausragte und mit einer dauerhaften Platinierung aus reinem Platin versehen war.

Die Versuchselektroden endlich wurden, soweit es sich um Elektroden von möglichst großer Rauheit handelte, durch elektrolitische Formierung auf einer Unterlage des betreffenden, schon möglichst reinen Materials hergestellt. Dabei wurden überall nur Lösungen reiner Salze der untersuchten Metalle benutzt, keine Komplexsalze. Denn es hatte sich gezeigt, daß durch Verwendung der

letzteren unter Umständen ganz abweichende Werte bedingt werden können. Wir kommen auf diese Erscheinung noch zurück. Mit welchem Material die einzelnen Elektroden hergestellt wurden, wird in jedem Falle noch angegeben werden.

Die Versuchselektroden wurden in dem kürzeren Schenkel eines U-förmig gebogenen Glasrohres (siehe E_2 in der Figur) befestigt. Nur im Falle des Platins wurden auch sie eingeschmolzen. In der Regel wurden sie durch einen kleinen Gummistopfen geführt und mit käuflicher Kautschuklösung vollkommen abgedichtet. Die Stromzuleitung zu allen Elektroden (außer zur Arbeitselektrode) erfolgte durch Vermittelung von Quecksilber. In diesem leicht lösliche Metalle, wie Gold und Silber, wurden zunächst am unteren Ende an ein Stück Platindraht angeschmolzen oder angelötet und, nötigenfalls außerdem noch durch einen Lack- oder Kautschuküberzug geschützt, nur mit diesem Ansatz aus Platin in das zur Stromzuleitung dienende Quecksilber eingetaucht. Selbstverständlich wurde dabei jede Verunreinigung des aus dem Stopfen oben herausragenden, für die Messung allein wesentlichen Teiles der Versuchselektrode sorgfältig vermieden.

Die Länge der Versuchselektroden wurde vielfältig variiert. Ein Einfluß auf den Wert der Überspannung zeigte sich, wie zu erwarten, nicht. Auch die Stromstärken, die überhaupt höchst unregelmäßigen Verschiedenheiten von Versuchsreihe zu Versuchsreihe ausgesetzt erschienen, ließen keinen unzweifelhaften Zusammenhang mit der Größe der Versuchselektroden in den gewählten Grenzen (Länge 1—5 mm, Dicke 0,5—1 mm) erkennen.

Nach jeder Versuchsreihe wurden die Versuchselektroden durch Abbeizen mit geeigneten Lösungsmitteln von der Oberflächenschicht befreit und für jeden neuen Versuch frisch präpariert. Dazu gehörte auch nach Herstellung jedes neuen elektrolytischen Überzuges eine längere (etwa zweistündige) Behandlung zur Beseitigung etwaiger Reste der als Elektrolysierflüssigkeit dienenden Salzlösung aus dem galvanischen Überzuge. Sie bestand in einer Elektrolyse verdünnter reiner Schwefelsäure mit der betreffenden Versuchselektrode als Kathode und einer immer frisch abgeriebenen, glatten Platinspirale als Anode (mäßige Stromdichte, 2 Volt Badspannung).

5. Die Ergebnisse.

a) Messungen mit rauen Elektroden in reinen Elektrolyten.

Es war schon eingangs betont worden, daß der Schwerpunkt der Untersuchung auf die Bestimmung der Überspannung unter möglichster Ausschaltung der Blasenbildungsarbeit gelegt wurde. Sie wurde in der Weise angestrebt, daß den Elektroden eine möglichst raue Oberfläche gegeben wurde. Wo eine solche nicht von Haus aus, wie z. B. bei Retortenkohle und Graphit, vorhanden war, wurde ein rauher, aber möglichst feinkörniger Überzug aus elektrolytisch niedergeschlagenem Metall auf dem Elektrodenkern erzeugt oder, wenn das nicht zugänglich war, die Oberfläche durch zweckentsprechende Anätzung aufgelockert. Die Art der Oberflächenbehandlung ist bei jedem Metall besonders angegeben.

Platin.

Elektrode: 0.5 mm dicker Draht aus reinem Platin (Heraeus), überzogen mit reinem Platinschwarz, gewonnen durch Elektrolyse einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure (Kahlbaum) (1 : 30) mit recht kleiner Stromdichte (schwache Gasentwicklung an der Kathode; Anode aus dem gleichen Platindraht).

Überspannung:

	Einzelwerte:	Mittelwert:
zwischen 0.00000 und 0.00000 Volt	} 0.00000 ± < 0.00001 Volt	
„ 0.00000 „ 0.00000 „		
„ 0.00000 „ 0.00000 „		

Elektrolyt: $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Gold.

Elektrode: 0.5 mm dicker Draht aus Feingold (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt) mit einem samtartigen Überzug von Elektrolytgold (aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure (1:30), Kahlbaum; Anode aus demselben Golddraht).

Elektrolyt: $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Überspannung:

	Einzelwerte:	Mittelwert:
zwischen 0.0161 und 0.0166 Volt	} 0.0165 ± 0.0005 Volt.	
„ 0.0165 „ 0.0172 „		

Silber.

Elektrode: 0.5 mm dicker Draht von reinstem Silber (Kahlbaum), mit schwammigem Silber überzogen (Elektrolyse einer mit

Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung, Anode aus demselben Silberdraht).

Elektrolyt: *m-n*-H₂SO₄.

Überspannung:

Einzelwerte:				Mittelwert:
zwischen	0.0980	und	0.0981 Volt	} 0.097 ± 0.002 Volt.
„	0.0950	„	0.0965 „	
„	0.0993	„	0.0996 „	

Kupfer.

Elektrode: 0.5 mm dicker Draht aus reinstem Kupfer (Kahlbaum), mit elektrolytischem Kupferschwarz überzogen (Elektrolyse einer durch anodische Auflösung desselben Kupferdrahtes in verdünnter Schwefelsäure hergestellten verdünnten, sauren Kupfersulfatlösung mit dem gleichen Kupferdrahte als Anode).

Elektrolyt: *m-n*-H₂SO₄.

Überspannung:

Einzelwerte:				Mittelwert:
zwischen	0.1363	und	0.1369 Volt	} 0.135 ± 0.002 Volt.
„	0.1329	„	0.1361 „	

Nickel.

Elektrode: 0.5 mm dicker Nickeldraht (käufllich), mit schwammigem Nickel elektrolytisch überzogen (durch Elektrolyse einer sauren Nickelsalzlösung, die durch Auflösung von Elektrolytnickel — aus Nickelammoniumsulfat, kobaltfrei, Kahlbaum — hergestellt war, Anode ebenfalls Elektrolytnickel).

Elektrolyt: *m-n*-H₂SO₄.

Überspannung:

Einzelwerte:				Mittelwert:
zwischen	0.1375	und	0.1378 Volt	} 0.1376 ± 0.0002 Volt.
„	0.1376	„	0.1377 „	
„	0.1377	„	0.1378 „	

Palladium.

Elektrode: 0.75 mm dicker Draht aus reinem Palladium (Kahlbaum). Überzug von Palladiumschwarz, durch Elektrolyse einer salzsauren Lösung von Palladiumchlorür gewonnen (Anode derselbe Palladiumdraht). Die Lösung des Palladiumchlorürs wurde durch anodische Auflösung des gleichen Palladiumdrahtes hergestellt.

Elektrolyt: *m-n*-H₂SO₄.

Überspannung:

Einzelwerte:				Mittelwert:
zwischen	0.00000	und	0.00000 Volt	} 0.00000 ± < 0.00001 Volt.
	0.00000	„	0.00000 „	

Indium.

Elektrode: Durch kurze Behandlung mit konzentrierter Salzsäure angeätzter Kristall von reinem Indium (Thiel).

Elektrolyt: $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Überspannung:

Einzelwerte:		Mittelwert:
zwischen 0.526 und 0.530 Volt	} 0.533 \pm 0.007 Volt.	
0.534 „ 0.541 „		

Retortenkohle.

Elektrode: Bogenlampenkohle (Gebr. Siemens, Lichtenberg-Berlin), von ursprünglich 3 mm Dicke, bis auf 1 mm abgefeilt und abgeschmirgelt.

Elektrolyt: $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Überspannung:

Einzelwerte:		Mittelwert:
zwischen 0.1427 und 0.1428 Volt	} 0.1428 \pm 0.0001 Volt.	
0.1427 „ 0.1428 „		

Graphit.

Elektrode: Kern eines Bleistiftes weichster Sorte (Koh-i-Noor, 5 B, L. und C. Hardtmuth), ca. 1 mm dick.

Elektrolyt, $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Überspannung:

Einzelwerte:		Mittelwert:
zwischen 0.3343 und 0.3346 Volt	} 0.335 \pm 0.001 Volt.	
0.3358 „ 0.3364 „		

Eisen.

Elektrode: Aus Elektrolyteisenblech (reinstem der Langbein-Pfahhauser-Werke, Leipzig-Sellerhausen) wurde durch Zusammenkneifen und Hämmern ein drahtartiger Körper von etwa 1 mm Dicke hergestellt, dessen Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure angeätzt wurde.

Elektrolyt: In $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$ löst sich Eisen, auch reinstes, langsam von selbst auf. Durch Beigabe von Ferrosulfat zur Schwefelsäure und Verringerung der Schwefelsäurekonzentration kann man die Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend herabsetzen, den Prozeß selbst aber nicht vollkommen verhindern. Daher ist die Überspannung am Eisen bei früheren Untersuchungen stets nur in ziemlich stark alkalischer Lösung (verdünnter Natronlauge) gemessen worden. Da wir Anlaß hatten, zu vermuten, daß der Wert der Überspannung von der Art des angewandten Elektrolyten in erheblichem Maße abhängig sei, haben wir die Messungen am Eisen in Elektrolyten verschiedener Art ausgeführt.

		Überspannung:				
Elektrolyt:		Einzelwerte:			Mittelwert:	
<i>n</i> -KOH	zwischen	0.074	und	0.076 Volt	} 0.075 ± 0.001 Volt.	
	„	0.075	„	0.076 „		
<i>n</i> -NaOH	„	0.085	„	0.086 „	} 0.087 ± 0.002 Volt.	
	„	0.088	„	0.089 „		
1.3- <i>n</i> -LiOH	„	0.055	„	0.060 „	} 0.056 ± 0.004 Volt.	
	„	0.052	„	0.055 „		
<i>m-n</i> -KH ₂ PO ₄	„	0.1218	„	0.1221 „	} 0.121 ± 0.001 Volt.	
	„	0.1207	„	0.1210 „		
2- <i>n</i> -Essigsäure	}	0.124	„	0.128 „	} 0.127 ± 0.003 Volt.	
+ 5- <i>n</i> -Natriumacetat		„	0.127	„		0.130 „
2- <i>n</i> -Essigsäure	}	0.170	„	0.182 „	} 0.176 ± 0.006 Volt.	
+ 5- <i>n</i> -Kaliumacetat		„				

In 0.1-*n*-Schwefelsäure, die mit Ferrosulfat gesättigt ist, zeigt Eisen ein Eigenpotential (ϵ_h gegen die Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten) von nahezu 0.18 Volt und löst sich dabei noch langsam auf (1—2 Blasen Wasserstoff in der Minute).

b) Messungen mit glatten Elektroden in reinen Elektrolyten.

Messungen dieser Art sind nur in geringer Zahl ausgeführt worden, und zwar nur an Platin und an Gold. Als Elektroden dienten die im vorigen Abschnitt genannten Drähte, bei denen nur in diesen Messungsreihen die zur Herstellung des elektrolytischen Niederschlages dienende Behandlung unterlassen wurde. Elektrolyt war überall *m-n*-Schwefelsäure. Die Messungsergebnisse waren hier aus dem Grunde weniger befriedigend, weil die Feststellung des Endpunktes der Blasenbildung durch das Festhaftenbleiben der Blasen an den Elektroden sehr erschwert wird. Immerhin ließ sich nach der oben besprochenen Modifikation unserer Meßmethode für derartige Fälle die Überspannung bestimmen, wenn auch mit weit geringerer Genauigkeit als an rauen Elektroden des gleichen Materiales.

Es wurde gefunden für

Platin:

Überspannung:

Einzelwerte:				Mittelwert:
zwischen	0.080	und	0.082 Volt	
„	0.079	„	0.083 „	} 0.081 ± 0.002 Volt.
„	0.079	„	0.080 „	

Gold:

Überspannung:

zwischen 0.18 und 0.20 Volt	}	also 0.19 ± 0.01 Volt.
und größer als 0.175 Volt		

Wie man sieht, liegt in beiden Fällen die Überspannung erheblich höher als an rauen Elektroden des gleichen Metalles.

c) Einfluß von Verunreinigungen des Elektrodenmaterials.

Die Messungen am platinieren Platin wurden anfangs mit Elektroden ausgeführt, die in der bekannten Platinierungsflüssigkeit nach LUMMER und KURLBAUM (1 Teil Platinchlorid, 30 Teile Wasser 0.008 Teile Bleiacetat) mit Platinschwarz überzogen worden waren. Die beobachteten starken Schwankungen der Einzelwerte veranlaßten uns, dann die Platinierung mit reiner Platinchloridlösung zu versuchen. In der Tat zeigte sich, daß nunmehr die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der einzelnen Messungsreihen nichts mehr zu wünschen übrig ließ, wie die unter a) mitgeteilten Werte erweisen. Auch ergab sich nun, daß die bei Anwendung bleihaltiger Platinierungsflüssigkeit gewonnenen Werte offenbar nicht die Überspannung am Platin selbst darstellen, sondern ihre Lage dem wenn auch sicherlich äußerst geringen Bleigehalt des Platinschwarz verdanken. Daraus ist zu entnehmen, daß die Überspannung am Platin auch auf minimale Verunreinigungen des Elektrodenmaterials energisch reagiert, falls das beigemengte Metall, was ja außer im Falle des Palladiums bei allen untersuchten Metallen erfüllt wäre, eine höhere Überspannung gibt, als Platin. Daraus aber läßt sich schließen, daß in der Tat die besten Aussichten für ein positives Ergebnis der von uns ursprünglich ins Auge gefaßten Untersuchung (siehe Einleitung) bestehen.

An bleihaltigem Platinschwarz wurden gefunden Überspannungen

zwischen 0.0055 und 0.0058 Volt

„ 0.0015 „ 0.0017 „

„ 0.0008 „ 0.0016 „

also Werte, die sichtlich höher sind, als am reinen Platin, und von Fall zu Fall stark variieren.

Unter diesen Umständen mußten wir uns davon überzeugen, ob die Verwendung der Arbeitselektrode aus Zink nicht in der Weise schädlich sein konnte, daß bei dem — wegen Diffusion gelösten Zinksalzes von G_1 nach G_2 (siehe die Figur) — in gewissem Grade zu

erwartenden Zinkgehalte des Elektrolyten in der Umgebung der Versuchselektrode etwas Zink am Platinschwarz und ebenso am Material der übrigen Elektroden abgeschieden wurde. Das hätte natürlich unter Umständen sehr grobe Fehler bedingen können. Wir benutzten die nach vorstehendem anzunehmende große Empfindlichkeit des Platins gegen derartige Verunreinigungen, um uns darüber Klarheit zu verschaffen. Wir wählten gleich recht extreme Verhältnisse, indem wir die Überspannung am Platin maßen in einem Elektrolyten, der aus *m-n*-Schwefelsäure mit einem Zinksulfatgehalte von 0.01-*m-n* bestand, also eine Zinksalzkonzentration enthielt, die unter den Bedingungen des praktischen Versuches in G_2 keinesfalls zu erwarten ist. Trotzdem ließ sich unter diesen Bedingungen keine Verschiedenheit um mehr als 0.00001 Volt gegenüber reinem Platin in reiner Schwefelsäure nachweisen, wobei im Kontrollversuche natürlich die Messung so beschleunigt wurde, daß nicht mehr Zeit, als nötig, auf Punkte abseits von der entscheidenden Stelle entfiel. Unter diesen Umständen konnte im Kontrollversuche keine Verunreinigung des Inhaltes von G_2 mit Zinksalz erfolgen. Das Ergebnis beweist, daß eine Beimischung von Zink zum Material der Elektroden unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen nirgends zu befürchten war. Das kann man auch schon aus der größtenteils sehr guten Übereinstimmung der Einzelwerte schließen; denn gelegentliche Verunreinigungen hätten kaum überall den gleichen absoluten Fehler bedingen können, wie aus dem Beispiel des bleihaltigen Platins zu ersehen ist.

d) Messungen mit verschiedenartigen Elektroden in Gegenwart oberflächenaktiver Zusätze zum Elektrolyten.

Eine weitere Reihe von Versuchen diente der Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Gegenwart bathotoner Substanzen im Elektrolyten auf das Überspannungsphänomen hätte. Es wurde erwartet, daß, wenn im Werte der Überspannung nennenswerte Beträge an Blasenbildungsarbeit steckten, ein Zusatz der genannten Stoffe eine Erniedrigung der Überspannung bewirken würde. Es wurde aber gerade das Gegenteil von dem beobachtet, was erwartet wurde, wie die folgenden Versuche zeigen.

(S. Tabelle 5, S. 353.)

Der Sinn des Einflusses der oberflächenaktiven Substanzen ist überall der gleiche: Erhöhung der vorhandenen Überspannung (blankes

Tabelle 5.

Elektrolyt überall $m\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit verschiedenen Zusätzen. (ges.) bedeutet, daß die Schwefelsäure mit dem betreffenden Stoffe gesättigt war. Zum Vergleiche ist auch der für das gleiche Material in reiner Schwefelsäure ermittelte Wert noch einmal mit angeführt.

Material	Zusatz	Überspannung (Volt)		
		untere Grenze	obere Grenze	Mittelwert
Platin (platinirt)	1- <i>n</i> -Buttersäure	0.0003	0.0006	0.0004 ± 0.0002
	Heptylsäure (ges.)	0.016	0.018	0.017 ± 0.001
	—	—	—	0.00000 ± < 0.00001
Platin (glatt)	Äther (ges.)	0.096	0.118	0.105 ± 0.015
	Amylalkohol (ges.)	0.0970 0.0975	0.0975 0.0983	0.0975 ± 0.0010
	1- <i>n</i> -Buttersäure	0.173	0.177	0.175 ± 0.002
	Heptylsäure (ges.)	0.0795	0.0813	0.080(?) ± 0.001
	—	—	—	0.081 ± 0.002
Gold (rauh)	1- <i>n</i> -Buttersäure	0.025	0.027	0.026 ± 0.001
	—	—	—	0.0165 ± 0.0005

Platin, rauhes Gold), Auftreten meßbarer Überspannung, wo sie sonst unmeßbar klein ist (platinirtes Platin).

Nur der Wert für blankes Platin und Heptylsäurezusatz fällt heraus, da hier trotz der stark bathotonen Wirkung des Zusatzes keine Überspannungserhöhung zu erkennen ist. Doch soll auf dieses letztere Ergebnis kein allzugroßes Gewicht gelegt werden, da es sich nur um eine einzige Versuchsreihe handelt. Vielleicht ist die Messung durch irgendwelche Versuchsfehler entsteht.

Der verwendete Äther war vorher über Natrium getrocknet, mit reinem Quecksilber geschüttelt und frisch destilliert worden.

Der Amylalkohol war ein Kahlbaumsches Präparat (pyridinfrei), desgleichen die (normale) Buttersäure, während die Heptylsäure von Merck bezogen war.

Auf die Frage der Deutung der vorstehenden Ergebnisse wird weiter unten einzugehen sein.

e) Bemerkungen zu den Messungen und Zusammenstellung der Werte.

Das bei den glatten Elektroden regelmäßig beobachtete Haften der Gasblasen an der Elektrode, das die Messung so beträchtlich erschwerte, trat in erheblichem Grade auch beim Indium und in mäßigem Umfange beim Silber auf. In diesen beiden Fällen rauher Elektroden ist darum die Genauigkeit der Messung auch geringer, als sonst bei rauhen Elektroden. Am Eisen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet, obwohl auch hier, wie bereits angegeben, die Oberfläche nur durch Abbeizen aufgeraut wurde.

In Gegenwart bathotoner Stoffe waren die Blasen zum Teil von ganz auffallender Kleinheit, so daß die Beobachtung nicht leicht war. Dagegen zeigten sie an den dabei verwandten rauhen Elektroden keine Neigung zum Hängenbleiben; darum ließ sich auch hier die Messung bei günstiger Beleuchtung gut ausführen.

Welchen Einfluß die Beimischung auch recht geringer Mengen fremder Metalle zum Elektrodenmaterial haben kann, ist noch aus einer Beobachtung am Silber zu ersehen. Weil es bei diesem Metall Schwierigkeiten machte, gleichmäßige und haltbare elektrolytische Überzüge aus saurer Lösung zu erzeugen, wurde einmal die Versilberung der Kathode in einer Cyanidlösung ausgeführt. Der so entstandene, seiner äußeren Beschaffenheit nach recht geeignete Niederschlag zeigte aber eine so hohe Überspannung, daß sich in unserer Versuchsanordnung die Gasentwicklung nicht erzwingen ließ. Es muß daher ausgeschlossen erscheinen, daß der so gewonnene Überzug reines Silber war, vielmehr scheint hier ein gewisser Gehalt an Alkalimetall eine Rolle zu spielen. Auf Grund dieser Erfahrung wandten wir zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge stets Lösungen an, die außer dem Ion des fraglichen Metalles und Wasserstoffion kein weiteres Kation enthielten.

Am klarsten geht wohl aus den Messungen mit Eisen als Kathodenmaterial die Bedeutung einer auch nur spurenweise denkbaren Beimischung fremder Metalle hervor. Man erkennt deutlich, wie stark der Überspannungswert hier von der Natur des Kations der Lauge abhängt, wenn man in alkalischer Lösung mißt. Auch in schwach sauer reagierenden Lösungen, wie primärem Phosphat und in essigsaurer Acetatlösung, ist der genannte Einfluß noch zu erkennen. Am geringsten dürfte er in der essigsauen Kaliumacetatlösung zu veranschlagen sein. Denn hier liegen die Verhältnisse für die Abscheidung von Alkalimetall in Form einer Lösung

im Eisen zweifellos am ungünstigsten. Es ist daher anzunehmen, daß der unter diesen Bedingungen gemessene Wert dem für reines Eisen geltenden am nächsten kommt. Für den letzteren ergibt sich ein Anhalt aus der Beobachtung, daß reines Eisen in verdünnter, mit Ferrosulfat gesättigter Schwefelsäure, also in einem Elektrolyten, der kein weiteres fremdes Ion enthält, bei einem Eigenpotential von 0.18 Volt eben noch langsam Gas entwickelt. Nach unseren Erfahrungen über die Abhängigkeit der Blasenbildungsgeschwindigkeit vom Abstände des Potentials vom Überspannungswerte kann man schließen, daß die Überspannung für reines Eisen in Schwefelsäure dicht unterhalb 0.18 Volt liegt, und dieser Wert wird ja in der Tat von dem in essigsaurer Kaliumacetatlösung gemessenen (0.176) praktisch erreicht. Man kann also wohl mit einer gewissen Berechtigung 0.175 ± 0.005 Volt als die natürliche Überspannung an reinem Eisen ansehen.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Ergebnisse der im vorstehenden mitgeteilten Messungen (T. u. B.) an möglichst rauhem Material, in denen sich nach unserer Auffassung die Bedeutung der chemischen Natur des Elektrodenmaterials für das Überspannungsphänomen widerspiegelt, zusammen mit denen der früheren Arbeiten von CASPARI (C.), MÜLLER (M.) und COEHN und DANNENBERG (C. u. D.), nach steigenden Werten geordnet, vereinigt. Über die äußere Beschaffenheit des Elektrodenmaterials liegen bei den früheren Untersuchungen nur lückenhafte Angaben vor (soweit nicht ausdrücklich von glattem oder poliertem Metall die Rede ist; Messungen mit Material letzterer Art sind aber nicht aufgenommen worden, da die Ergebnisse hier von zu großen Zufälligkeiten abhängen).

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Überspannung des Wasserstoffs von der chemischen Natur des Elektrodenmaterials (möglichst raue Oberfläche).

Material	Überspannung (Volt)			
	C.	M.	T. u. B.	C. u. D.
Platin	ca. 0.005	0.01	$0.00000 \pm < 0.00001$	± 0
Palladium	0.46	0.24	$0.00000 \pm < 0.00001$	-0.26
Gold	0.02	0.06	0.0165 ± 0.0005	0.05
Silber	0.15	0.05	0.097 ± 0.002	0.07
Kupfer	0.23	0.03	0.135 ± 0.002	0.19
Nickel	0.21	0.03	0.1376 ± 0.0002	0.14
Retortenkohle	—	—	0.1428 ± 0.0001	—
Eisen	—	—	0.175 ± 0.005	—
(Eisen in NaOH	0.08	—	0.087 ± 0.002	0.03)
Graphit	—	—	0.335 ± 0.001	—
Indium	—	—	0.533 ± 0.007	—

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, sind, wo bisher Differenzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Untersuchungen vorlagen, fast durchweg die niedrigeren Werte bestätigt worden. Die Werte von MÜLLER für Kupfer und Nickel sind allerdings unverständlich, falls man nicht annimmt, daß sie durch eine Verunreinigung der betreffenden Elektroden mit Platin veranlaßt sind, eine Annahme, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Ergebnis beim Palladium wird sogleich noch besprochen werden.

6. Schlußfolgerungen und Theoretisches.

Von den Ergebnissen der vorstehenden Messungen verdient wohl das meiste Interesse die Stellung, die nunmehr das Palladium nach der Bläschenmethode in der Reihe der Überspannungswerte einnimmt. Während CASPARI und MÜLLER (nach der Blasenmethode) erhebliche positive Überspannungen fanden, erhielten COEHN und DANNENBERG (nach der Knickmethode) einen negativen Wert. Die letzteren beiden Autoren betonen jedoch, daß ihr Wert eine andere Bedeutung besitzt, als die positiven der erstgenannten Autoren, und zwar soll er dasjenige Potential darstellen, bei dem sich Wasserstoff als Legierung dem Palladium beizumischen beginne. Wir sind jedoch der Ansicht, daß sich dafür kein bestimmter Punkt angeben läßt. Denn da im Reststromgebiete ganz allgemein bereits Wasserstoff variabler Konzentration an der Kathode anzunehmen ist, sind auch hier die Vorbedingungen für die Bildung der Legierung des Wasserstoffs mit Palladium gegeben. Mit fortschreitend unedlerem Potential wird sich natürlich der Wasserstoff bis zu immer höheren Maximalkonzentrationen im Metall auflösen können. Eine prinzipielle Verschiedenheit, die von irgendeiner ausgezeichneten Stelle ab vorhanden sein und den Knick der Stromspannungskurve bedingen könnte, ist aber nach unserer Ansicht nicht einzusehen. Die Verhältnisse sind eben hier ganz andere, als bei den Versuchen über Legierungsbildung der Metalle, da der Wasserstoff in Form einer wässerigen Lösung variabler Konzentration schon im Reststromgebiete frei vorhanden ist, was bei der Metallabscheidung wegfällt. Wenn gleichwohl bei einem gegenüber der Wasserstoffelektrode um 0.26 Volt edleren Potential ein Knick der Stromspannungskurve festgestellt wurde, so kann es sich wohl nur um einen Vorgang handeln, bei dem die Versuchsdauer ins Resultat mit eingeht, vielleicht ein Phänomen, das mit der Auflösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs

im Palladium oder ähnlichem zusammenhängt. Von einem stationären Zustande kann aber sicher nicht geredet werden. Dagegen trifft das zu für den Wert der Überspannung als desjenigen Potentials, das der Sättigung der Elektrode mit Wasserstoff an der Grenze der Blasenbildung entspricht. Da die Blasenbildungsarbeit nach unseren Messungen am rauhen Palladium keine irgendwie in Betracht kommende Rolle spielt, und nach den Erfahrungen an blanken Metallen auch da keine so hohen Beträge an Blasenbildungsarbeit auftreten, daß sich der Wert von MÜLLER oder gar der von CASPARI daraus erklären ließe, so ist wohl in den letzteren Fällen die zu geringe Länge der Wartezeit für die abnorm hohe Überspannung verantwortlich zu machen; offenbar war noch kein Sättigungsgleichgewicht erreicht.

Das Palladium nimmt nunmehr nach unseren Ergebnissen an der Seite des Platins den Platz in der Reihe der Überspannungen ein, der ihm nach seinem großen Lösungsvermögen dem Wasserstoff gegenüber gebührt, wenn man sich auf den Standpunkt der Lösungstheorie stellt. Allerdings steigt dann auch das Bedenken auf, ob Platin und Palladium wirklich den gleichen Wert der Überspannung (praktisch Null) zeigen sollten. Denn wenn man an der Grenze der Blasenbildung (mit NERNST) überall Gleichheit der Wasserstoffkonzentration im Elektrodenmaterial annimmt, würde man für das Platin, das doch längst nicht so viel Wasserstoff löst, wie das Palladium, einen erheblich höheren Wert erwarten müssen, als für letzteres. Dieses Bedenken wird aber entkräftet durch die Erwägung, daß ja der im Palladium gelöste Wasserstoff sicherlich zu einem sehr großen Teile, wenn nicht gar praktisch vollkommen, in Form eines Hydrids gebunden ist. Läßt man also Gleichheit der Konzentrationen nur für den „freien“ Wasserstoff gelten, was doch wohl das Gegebene ist, so kann das Ergebnis als der Erwartung entsprechend angesehen werden.

Die Reihenfolge der Überspannungen bei den übrigen Materialien läßt sich vorläufig durch anderweitige Messungen der Löslichkeit des Wasserstoffs in den betreffenden Substanzen leider nicht kontrollieren. Denn einmal sind bisher solche Messungen nur bei sehr viel höheren Temperaturen ausgeführt worden, und sodann sind ihre Resultate auch zum Teil noch recht widerspruchsvoll, jedenfalls also nicht geeignet, als Grundlage einer Prüfung der NERNSTschen Auffassung zu dienen.

Aus den Überspannungswerten für Eisen und Graphit ist zu

schließen, daß letzterer als Gefügebestandteil technischen Eisens für die Auflösung des Eisens in Säuren ohne Bedeutung ist, wenigstens was die elektrochemischen Grundlagen des Auflösungsvorganges betrifft. Daneben kommen ja freilich noch Fragen der Oberflächenentwicklung in Betracht.

Das Resultat der Messungen an Platin und Palladium ist nun aber in gewisser Hinsicht doch unerwartet. Denn selbst wenn man annimmt, daß die Gaslöslichkeit in diesen beiden Metallen so groß ist, daß von dieser Seite aus kein Ansteigen der Überspannung über den Wert Null zu erwarten wäre, so müßte doch immerhin Blasenbildungsarbeit auch am rauhesten Material bei der Genauigkeit unserer Meßmethode nachweisbar sein.

Man kann den Wert dieser lediglich auf Blasenbildungsarbeit zurückzuführenden, zweckmäßig vielleicht als „absolut“ zu bezeichnende Überspannung leicht berechnen, wenn man bestimmte Annahmen über die Blasengröße macht. Nach unseren Erfahrungen können wir den Durchmesser der am plattinierten Platin beobachteten Blasen auf höchstens 0.2 mm schätzen. Wenn also angenommen wird, daß alle Blasen in diesem Größenstadium aufsteigen, so würde, wenn wir die Oberflächenspannung gleich der des reinen Wassers rechnen und daher mit $75 \frac{\text{Dyner}}{\text{cm}}$ einsetzen, pro Grammäquivalent die Arbeit von rund

$$\frac{11200 \cdot T \cdot 4r^2 \pi \cdot 75}{T_0 \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi} = \frac{11200 \cdot 298 \cdot 3 \cdot 75}{273 \cdot 0.01} = 27.5 \cdot 10^7 \text{ Erg} = 27.5 \text{ Joule}$$

resultieren (dabei bedeuten T und T_0 die absoluten Temperaturen, r den Radius der Blasen in Zentimetern).

Daraus berechnet sich die absolute Überspannung zu $\frac{27.5}{96540} = 0.00028$ Volt oder rund $\frac{3}{10}$ Millivolt.

Das ist aber ein Wert, den wir mit aller Sicherheit noch hätten beobachten und messen können. Daß er nicht beobachtet wurde, kann nicht daran liegen, daß etwa die Blasen zu klein geschätzt worden wären. Selbst angenommen, daß der Blasenradius 1 mm gewesen wäre (was nach unseren Beobachtungen ganz ausgeschlossen ist), wäre die alsdann zu erwartende Überspannung von 0.00003 Volt noch meßbar gewesen. Nimmt man aber, wozu eher Veranlassung vorhanden ist, kleinere Blasengrößen an, so steigt, wie ersichtlich, die absolute Überspannung in demselben Maße, wie die Blasengröße

sinkt. Ein Irrtum in der Schätzung der Blasengröße kann also die vorhandene Divergenz nicht erklären.

Wir nehmen im übrigen an, daß jede einzelne Blase sich aus einem Gaskeime entwickelt, der sehr viel kleiner sein wird. Wenn er nur ein Hundertstel und selbst nur ein Zehntel vom Durchmesser der sich ablösenden Blasen hätte, könnte man sein Volum und seine Oberfläche bei der Berechnung ohne nennenswerten Fehler außer Ansatz lassen.

Rauhe Oberflächen, wie wir sie herzustellen uns bemühten, werden nun zur Erhaltung solcher Gaskeime, und zwar relativ großer, besonders geeignet sein, und wir führen die günstige Wirkung möglichst großer Oberflächenrauheit auf die Wirksamkeit solcher großen Keime zurück. Fehlen sie ganz, wie es beim Arbeiten mit anfangs edleren, dann immer unedleren Potentialen die Regel sein wird, dann kann man erhebliche Blasenbildungsarbeiten erhalten, da dann die ersten, kleinsten Bläschen erst gebildet werden müssen. Das erfordert aber um so größere Arbeitsbeträge, je kleiner die zu bildenden Blasen sind. Denn der in einer Gasblase herrschende Überdruck ist umgekehrt proportional deren Radius:

$$p = \frac{2 \sigma}{r}$$

(wenn p den Überdruck, σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und r den Radius der Blase bedeutet).

Auf dieser Grundlage kommt man ebenfalls zu einem Werte der absoluten Überspannung für eine bestimmte Blasengröße. Nehmen wir wieder 0.01 cm Radius an, so finden wir den Überdruck zu rund 0.015 Atmosphären und erhalten dann für die Überspannung den Wert

$$= \frac{0.0002 T}{2} \log 1.015 \text{ Volt} = \text{rund } 0.0002 \text{ Volt,}$$

also einen Betrag von der gleichen Größenordnung, wie oben.

Nun lieferten die Messungen an verschiedenen Elektroden in Elektrolyten mit oberflächenaktiven, und zwar bathotonen Zusätzen übereinstimmend höhere Überspannungen, als ohne die genannten Substanzen. Gerade das Gegenteil war erwartet worden. Denn wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit sinkt, sollte auch die Blasenbildungsarbeit geringer, mithin die Überspannung kleiner werden. Diese Erscheinung ist vielleicht geeignet, den Schlüssel für das Fehlen der zu erwartenden absoluten Überspannung zu

liefern. Denn das Ergebnis der Messungen beweist doch ganz unzweideutig, daß die Blasenbildungsarbeit nicht allein durch die Eigenschaften der Grenzfläche Flüssigkeit—Gas bedingt sein kann. Wenn auch in Gegenwart bathotoner Stoffe die Blasengröße, wie oben bereits mitgeteilt, vielfach ganz auffallend gering war in deutlichem Gegensatze zu der unter gewöhnlichen Bedingungen, so kann das kaum die beobachteten großen Differenzen erklären. Auch müßte ja noch ein Grund dafür gefunden werden, warum die Blasen überhaupt so viel kleiner waren.

So drängt sich denn die Vermutung auf, daß eine sehr wesentliche Rolle auch die Eigenschaften der Grenzfläche des Metalles gegen die Flüssigkeit (weniger wohl seiner Grenzfläche gegen das Gas) spielen. Eine hohe Grenzflächenspannung an dieser Stelle wird, wie leicht einzusehen, die Blasenbildungsarbeit verringern, ihre Verminderung sie erhöhen können. Wenn man das annimmt, wird es verständlich, daß die absolute Überspannung völlig kompensiert werden kann, wie es am rauhen Platin und Palladium doch der Fall zu sein scheint. Daß bathotone Stoffe die Überspannung erhöhen, wäre dann so zu erklären, daß ihre Wirkung die Grenzfläche Fest—Flüssig in noch höherem Grade trifft, als diejenige zwischen Flüssigkeit und Gas.

Ob die genannte Vermutung wirklich zutrifft, läßt sich nach dem noch zu lückenhaften Material nicht entscheiden. Dazu ist noch eine viel breitere Grundlage erforderlich, deren Schaffung in Aussicht genommen ist.

Da die Oberflächenbeschaffenheit von so außerordentlich großem Einflusse auf das Ergebnis der Überspannungsmessungen ist, wird die Möglichkeit, deren Wert an Legierungen zu ermitteln, von der Herstellbarkeit genügend rauher Oberflächen von vergleichbarer Beschaffenheit bei den Legierungen abhängen. Elektrochemische oder chemische Behandlung der Oberfläche erscheint hier aber ausgeschlossen. Es kommt mithin darauf an, ob sich eine geeignete Oberflächenbeschaffenheit durch zweckmäßige mechanische Behandlung erzielen läßt. Weitere Versuche werden darüber entscheiden.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die eine Messung der Überspannung des Wasserstoffs nach der Bläschenmethode mit wesentlich größerer Sicherheit und Genauigkeit gestattet, als das bisher möglich war.

2. Eine Reihe von Fehlerquellen der früher angewandten Versuchsanordnung wurde aufgedeckt.

3. Nach der neuen Methode wurde der Einfluß der chemischen Natur des Kathodenmaterials bei möglichst weitgehender Ausschaltung kapillar-mechanischer Wirkungen untersucht. Für Platin und Palladium wurde die Überspannung Null gefunden, für andere Substanzen Überspannungen, die, nach steigenden Werten geordnet, die Reihenfolge Gold-Silber-Kupfer-Nickel-Retortenkohle-Eisen-Graphit-Indium ergeben. An Indium, Retortenkohle und Graphit, sowie an Eisen in saurer Lösung wurde die Überspannung erstmalig bestimmt.

4. Es wurden im großen und ganzen die niedrigeren der bisher gefundenen Überspannungswerte bestätigt. Die beim Palladium bisher bestehende Unsicherheit wurde beseitigt; der neue Wert läßt sich mit der Löslichkeitshypothese in Einklang bringen.

5. Eine Prüfung der Löslichkeitshypothese durch Vergleichung der Überspannungen mit auf anderem Wege gewonnenen Gaslöslichkeiten in den betreffenden Substanzen ist vorderhand unmöglich, da das Material der letzteren Art unzureichend ist.

6. Oberflächenenergetische Einflüsse wurden einerseits an blanken Elektroden, andererseits bei Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen studiert. Für bathotone Stoffe ergab sich eine zunächst nicht erwartete Erhöhung der Überspannung, deren Deutung versucht wird.

7. Die Überspannung ist, wie am System Platin-Blei gefunden wurde, sehr empfindlich gegen Verunreinigungen des Elektrodenmaterials.

8. Die ursprünglich beabsichtigte Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Zusammensetzung von Legierungen und der Überspannung an ihnen mußte noch aufgeschoben werden. Die Möglichkeit der Lösung dieser Aufgabe wird von der Möglichkeit abhängen, die Oberflächenbeschaffenheit und damit ihren Einfluß zu regeln.

Marburg a./L., Universität, August 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1913.