

ZUR ERKLÄRUNG DER ÜBERSPANNUNG. III ¹⁾.

Von *Felix Kaufler*.

Der Ausspruch Herrn Müllers²⁾, ich sei mit allen jenen seiner Argumente einverstanden, gegen die ich keine Einwendungen erhoben habe, und dieselben seien somit als Beweis gegen meine Anschauungen gültig, veranlaßt mich, einiges aus seinen Entgegnungen näher zu besprechen, das ich ursprünglich übergegangen hatte.

1. Ich hatte die Wärmeentwicklung an der Kathode als genaues thermisches Aequivalent der Ueberspannungsenergie gemessen und hieraus den Schluß gezogen, daß die Erhitzung um so größer sein müsse, je höher die Ueberspannung ist. Hiergegen wendet sich Herr Müller: „Die Annahme, daß die Temperatur einer Elektrode um so höher ist, je höher ihr Potential liegt, führt für ein und dasselbe Elektrodenmaterial zu dem Schluß, daß man durch Erhitzen die Elektrode abkühlt, durch Abkühlen erhitzt, denn beim Erhitzen sinkt, beim Abkühlen steigt das Potential“ (Z. f. Elektroch. **13**, 684 [1907]).

Ich kann diesen Ausspruch nicht anders auffassen, als daß Herr Müller den Sinn des Lenzschen Zwangsgesetzes anders versteht als ich. Diese Regel besagt, daß ein Zwang, der auf ein System ausgeübt wird, solche Veränderungen hervorruft, die an und für sich dem Zwange entgegenwirken. Die Regel wurde an der elektromagnetischen Induktion abgeleitet, sie ist ebenso anschaulich am Verhalten der Gase bei Volumveränderungen oder bei der Verschiebung chemischer Gleichgewichte mit der Temperatur (Le Chatelier) zu illustrieren.

Speziell in der Elektrochemie ist der exakte Ausdruck für diese Gesetzmäßigkeit die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung³⁾:

$$E \cdot F - Q = FT \cdot \frac{dE}{dT},$$

die sich nicht nur auf eine ganze Kette, sondern auf jede einzelne reversible Elektrode anwenden läßt⁴⁾. Diese Formel besagt, daß eine Kette oder Elektrode, die sich beim reversiblen Stromdurchgang abkühlt, einen positiven Temperaturkoeffizienten der EMK hat, und daß also bei Abkühlung die EMK sinkt; umgekehrt hat eine Kette oder Elektrode, die sich beim Strom-

durchgang erwärmt, bei höherer Temperatur eine kleinere EMK.

Da es sich hier um nicht reversible Vorgänge handelt, habe ich mich für die Ueberspannungsphänomene mit einer rein qualitativen Anwendung dieses Gesetzes begnügen müssen. Die Konsequenz, die ich aus meiner Auffassung gezogen habe, ist die Voraussage, daß eine ungeheizte Elektrode ein höheres Potential haben muß als eine geheizte, und da sich dies bestätigte, ist meine Auffassung bekräftigt, daß Potentialsteigerung an und für sich Temperaturzunahme bewirkt.

Die Versuchsanordnung, die Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Temperatur zu messen, entsprach der Schaltung bei den Reduktionsversuchen mit Heizelektrode¹⁾, nur war in den Heizstromkreis hinter dem $\frac{1}{10} \Omega$ Widerstand ein Stromwender angebracht, so daß ohne sonstige Aenderung an den Stromverhältnissen der Heizstrom umgekehrt werden konnte. Als Kathode diente eine blanke Platinfolie von 0,01 mm Dicke, 0,9 cm Breite und $4\frac{1}{2}$ cm Länge, als Elektrolyt wurde Schwefelsäure von 5 % verwendet. Mittels eines Schlangenkühlers konnte die Temperatur ziemlich konstant erhalten werden.

An die Platinfolie war die Spitze einer Haber-Lugginschen Kapillare angepreßt, die durch ein Zwischengefäß mit Elektrolyt, Heber und Zwischengefäß mit 0,1 n. KCl mit einer Dezinormalkalomelektrode verbunden war.

Die Spannung wurde nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen.

Bei einer derartigen Messung kommt zum Kathodenpotential noch das Gefälle des Heizstromes in jenem Stück der Elektrode hinzu, das zwischen Kapillare und Verbindung zum Galvanometer liegt; kehrt man die Stromrichtung um, so superponiert sich das Gefälle in entgegengesetzter Richtung; das Mittel aus zwei derartigen Messungen ergibt das richtige Kathodenpotential. Im nachfolgenden seien die erhaltenen Werte, bezogen auf die Dezinormal-elektrode, wiedergegeben; da es sich nur um ihre relativen Größen handelt, sind die Flüssigkeitsketten zu vernachlässigen.

Wie bereits in meiner ersten Publikation angegeben, sinkt also mit steigendem Heizstrom, also mit steigender Elektrodentemperatur, das Kathodenpotential.

1) Z. f. Elektroch. **13**, 633 (1907); **14**, 321 (1908).

2) Z. f. Elektroch. **14**, 429 (1908).

3) Vergl. z. B. Le Blanc, Z. f. Elektroch. **12**, 233 (1906).

4) Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 399 (1895).

1) Z. f. Elektroch. **13**, 636 (1907).

Heizstrom in Ampère	Elektrolysier- strom in Ampère	Kathoden- potential	Temperatur des Elektrolyten in Grad
1.			
0	0,41	1,117	17,0
2,0	0,41	1,118	16,4
4,0	0,41	1,113	16,5
5,9	0,42	1,099	16,6
8,3	0,41	1,055	17,5
10,9	0,41	1,017	18,4
12,9	0,41	0,978	19,5
2.			
0	0,80	1,145	16,4
2,6	0,80	1,139	16,3
3,8	0,80	1,132	16,4
6,7	0,80	1,119	16,7
8,9	0,80	1,103	18,0
10,8	0,80	1,099	18,5

Meine Auffassung, daß die Elektrolyse bei Ueberspannung ein durchaus exothermer Vorgang ist, wird also nicht nur durch kalorimetrische Messung, sondern auch durch thermodynamische Ueberlegung gestützt. Die Aussage Herrn Müllers: „Eine Elektrode ist um so kälter, je mehr sie überspannt ist. Zwar steht an der überspannten Elektrode ein größerer Betrag von Energie zur Erwärmung zur Verfügung, er kommt aber an ihr nicht zur gleichen Temperaturentfaltung, indem die Wärme entweder schneller abgeleitet wird, oder indem Verhältnisse geschaffen werden, unter denen dieser Energiemehrbetrag eine Zeit lang als chemische Energie aufgespeichert wird, was denselben Effekt hervorruft“, kann ich also so lange nicht anerkennen, als die „schnellere Wärmeableitung“ oder die „Wasseraufspeicherung“ experimentell nachgewiesen wird, durch welche ein exothermer Prozeß in eine Abkühlung umgewandelt werden soll.

2. Herr Müller stellt den Sachverhalt so dar, als ob es meine Theorie sei, daß die Reduktionswirkung des Bleies von seinem stark kathodischen, die des Bleisuperoxyds von seinem anodischen Potential herkomme.

„Er macht dann die Annahme, daß bei 1. das Blei ein kathodischeres, bei 2. das PbO_2 ein anodischeres Potential aufweist als das Platin“ (Müller 1907, S. 681). „Kauflers nicht geprüfte Annahme, daß bei der Elektrolyse solcher Ketone das Blei das kathodischere Potential zeigt“ (Z. f. Elektroch. 1908, S. 429).

Ich kann das nicht anerkennen, denn für die Reduktionswirkung des Bleies wurde diese Erklärung von Ostwald¹⁾, Tafel²⁾ u. a., für die Oxydationswirkung von Coehn³⁾ aufgestellt, wie aus den einschlägigen Lehrbüchern ersichtlich ist; zur Zeit der Aufstellung dieser Erklä-

rungen war bereits bekannt, daß die Reduktionen oder Oxydationen an glatten Platinelektroden weniger intensiv oder gar nicht erfolgen.

In den bisherigen Zusammenfassungen¹⁾ wurde demgemäß von spezifischen Wirkungen der Ueberspannung gesprochen und zu ihrer Erklärung die Nernstsche Formel herangezogen.

Da ich auf Grund meiner Versuche zu einer anderen Auffassung gekommen bin, daß es sich hier um Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einflusse von Temperatur und Elektrodenmaterial handelt (1907, S. 637), habe ich keine Veranlassung gehabt, in Form einer Polemik gegen die Forscher, denen wir die grundlegenden Tatsachen verdanken, ihre Detailauffassung bezüglich gewisser Potentiale korrigieren zu wollen, da ich ja zu dem Endresultate gelange, daß das Potential gar nicht das Entscheidende ist.

Herr Müller bezeichnet nun meine angebliche Annahme des kathodischeren Potentials des Bleies gegenüber glattem Platin als falsch. Daß es nicht meine Annahme ist, habe ich bereits erwähnt. Vor allem aber ist sie nicht falsch. Die Messungen Herrn Müllers²⁾, durch welche er seinen Ausspruch belegt, sind meines Erachtens so beschaffen, daß aus ihnen das Gegenteil von dem hervorgeht, was bei richtiger Bestimmung der Kathodenpotentiale zu beobachten ist.

Es handelte sich darum, festzustellen, wie sich die Kathodenpotentiale von Blei und glattem Platin in Gegenwart von Depolarisatoren (Acetophenon und Benzophenon) verhalten. Herr Müller verglich die Gesamtspannungen, welche bei der Elektrolyse auftraten, wenn bei bestimmter Stromstärke unter Anwendung einer Tonzelle einerseits mit Bleikathode, andererseits mit Platin-kathode reduziert wurde. Dieses Verfahren wäre richtig, wenn der Widerstand des Systems zu vernachlässigen wäre oder konstant bliebe. Nun ändert sich aber die Spannung, wie aus Herrn Müllers Zahlen hervorgeht, um je 2 bis 2,6 Volt, es soll also durch Vergleich zweier Zahlen, die um ganze Volt variieren, eine Größe von einigen Zehntel Volt bestimmt werden. Die Resultate können demnach auch nicht richtig sein (siehe nachstehende Tabelle).

Der Grund dieser Unregelmäßigkeiten in der Klemmenspannung erklärt sich folgendermaßen: Das Diaphragma wird im Laufe der Elektrolyse besser mit Salzen durchtränkt, der Alkohol zieht Wasser an, daher wird die Leitfähigkeit des Systems besser, die Klemmenspannung nimmt ab; andererseits treten lokale Ausscheidungen unlöslicher organischer Stoffe

1) Z. f. Elektroch. 4, 538 (1898).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 198 (1900).

3) Z. f. Elektroch. 9, 643 (1903).

1) Vergl. Foerster, Elektrochemie der wässerigen Lösungen, S. 314; Löb, Elektrochemie der organischen Verbindungen 1905, S. 25.

2) Z. f. Elektroch. 14, 429 (1908).

Zeit in Minuten	Ueberspannung von Platin gegen Blei in Volt
Reduktion des Benzophenons	
0	0,2
35	0,8
115	0,0
Reduktion des Acetophenons	
0	1,35
30	1,7
60	1,1
Oxydation des <i>p</i> -Nitrotoluols.	
1	1,65
130	0,7

am und im Diaphragma auf, die nicht reproduzierbare Störungen des Widerstandes nach sich ziehen. Schon der Umstand, daß sonst bei Trennung der Elektrodenräume die Zersetzungsspannung mit fortschreitender Elektrolyse zunimmt, allerdings zumeist nur um Zehntel oder Hundertstel Volt, während von Herrn Müller Abnahmen von mehreren Volt beobachtet wurden, beweist, daß seine Versuchsanordnung nicht einwandfrei ist.

Derartige Messungen macht man meines Erachtens am besten mit der Haber-Lugginschen Kapillare und einer Normalelektrode nach einer Kompensationsmethode.

Ich habe z. B. die fraglichen Potentiale mit folgender Anordnung gemessen: Als Kathode diente einerseits ein neues blankes Platinblech, andererseits ein mit gereinigtem Sand abgeriebener Bleistreifen von je 6 qcm Fläche.

Die Elektrolyten entsprachen denen Müllers; ich habe die Kathode im Außenraum, die Anode, die jeweils aus demselben Material wie die Kathode war, im Innenraum der Tonzelle angeordnet, um die Kapillare besser anlegen zu können. Das erste Zwischengefaß wurde mit 15% Kaliumkarbonat, das zweite mit 0,1 n. *KCl* gefüllt und eine Dezinormalkalomelektrode verwendet. Dieses System wurde in Kompensationsschaltung (Kapillarelektrometer als Nullinstrument) mit einer Brückenwalze verbunden, über die zwei Akkumulatoren geschaltet waren; die Spannung über dem eingeschalteten Teil der Brückenwalze wurde an einem Voltmeter abgelesen, das $\frac{1}{100}$ Volt noch mit Sicherheit anzeigte, und gab also direkt das Kathodenpotential gegen die Dezinormalelektrode, allerdings auch hier unter Vernachlässigung der Flüssigkeitsketten, die aber beim Vergleich zweier Elektroden herausfallen.

Selbstverständlich ist beim Blei auf peinliche Fernhaltung jedweder Verunreinigung durch fremde Metalle zu sehen (siehe folgende Tabellen).

Das Blei ist also durchweg kathodischer als das glatte Platin, und Tafel, Elbs u. a. waren im Recht, als sie annahmen, daß ihre Bleielektroden kathodischer seien als glatte

Reduktion des Acetophenons.

$$DK = 0,034 \text{ Amp/qcm.}$$

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Kathodenpotential	Temperatur in Grad
Glatte Platinkathode.			
3	7,40	1,53	17
10	7,26	1,53	
20	7,00	1,56	
35	6,80	1,58	
60	6,43	1,59	20
Bleikathode.			
5	9,21	1,74	17
10	8,50	1,74	
20	8,04	1,77	
35	8,07	1,73	
60	8,04	1,75	20
Glatte Platinkathode.			
5	7,40	1,50	17
10	6,90	1,53	18
20	6,75	1,54	18,5
35	6,56	1,58	19,5
50	6,30	1,62	23
Bleikathode.			
5	7,30	1,70	19
10	7,18	1,72	19,4
20	7,00	1,72	20,5
30	6,95	1,73	22,5
40	6,90	1,71	22,5
60	7,05	1,70	23
$DK = 0,083 \text{ Amp/qcm.}$			
Glatte Platinkathode.			
5	—	1,65	23
Bleikathode.			
5	—	1,93	25

Reduktion des Benzophenons.

$$DK = 0,038 \text{ Amp/qcm.}$$

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Kathodenpotential	Temperatur in Grad
Glatte Platinkathode.			
1	5,40	1,40	23
10	5,60	1,45	23
30	5,32	1,46	23
Bleikathode.			
1	5,26	1,54	23
10	4,90	1,67	23
30	4,70	1,71	23
$DK = 0,034 \text{ Amp/qcm.}$ Anderes Präparat.			
Glatte Platinkathode.			
5	7,70	1,53	19
15	7,50	1,60	19
35	6,68	1,66	20
60	6,48	1,68	21
Bleikathode.			
2	6,65	1,70	19
12	6,54	1,78	19
32	6,18	1,81	20
57-	6,35	1,81	20
Dasselbe Präparat. $DK = 0,083 \text{ Amp/qcm.}$			
Glatte Platinkathode.			
3	—	1,80	23
Bleikathode.			
3	—	1,90	23

Platinelektroden, an denen die Reduktionswirkungen, wie bekannt, nicht eintreten.

Herrn Müllers Behauptung: „von einem kathodischen Potential des Bleies kann nicht die Rede sein“ (Z. f. Elektroch. 1907, 419) kann ich also als richtig nicht anerkennen.

Herrn Müllers Messung der Anodenpotentiale bei der Oxydation des *p*-Nitrotoluols bedarf ebenfalls der Richtigstellung. Hier erscheint mir nicht nur die Meßmethode ungeeignet, sondern es ist höchstwahrscheinlich nicht der Vorgang gemessen worden, dessen Messung beabsichtigt war. Wenn man nämlich in einen Elektrolyten, wie er von mir für die Heizversuche und von Müller für seine Messung verwendet wurde, eine mit Bleisuperoxyd überzogene Anode einhängt, so wird das PbO_2 aufgelöst, im weiteren Verlauf wird das Blei angegriffen, und man erhält zwar Bleisulfat, aber keine Oxydationsprodukte des *p*-Nitrotoluols.

Nun hat Coehn keine Angaben über seinen Elektrolyten gemacht; vorläufig haben meine Versuche ergeben, daß man mit Gemischen aus Eisessig und verdünnter Schwefelsäure *p*-Nitrobenzoesäure erhält, aber daß immer noch nebenher ein Angriff der Anode erfolgte, so daß derzeit eine Messung des Potentials wenig Zweck hätte. Falls sich herausstellen sollte, daß am Platin das höhere Potential herrscht, so wäre dies nur ein erneuter Beweis, wie wenig es auf das Elektrodenpotential ankommt.

3. Um meine Auffassung von der Erhitzung überspannter Elektroden zu prüfen, habe ich untersucht, wie sich eine im stationären Wärmegleichgewicht befindliche Bleielektrode bei Vergiftung mit Kupfer verhält, und tatsächlich eine Temperaturabnahme gleichzeitig mit dem Verschwinden der Ueberspannung konstatiert.

Herr Müller sagt nun, mein Versuch, daß eine verkupferte Bleielektrode kälter sei

als eine nicht verkupferte, beweise nichts gegen seinen Satz: „Ein und dieselbe Elektrode ist um so kälter, je mehr sie überspannt ist“; denn ich hätte die Elektrode verändert. Es sei daher dieser Satz analysiert. Die Ueberspannung einer Elektrode im stationären Zustand ist eine Funktion von Stromdichte, Temperatur, Elektrolyt und Elektrodenmaterial.

Mit zunehmender Stromdichte nimmt die Ueberspannung zu. Herr Müller setzt offenbar identische Stromdichte voraus, da er sonst zu dem Schlusse käme, daß mit steigender Stromdichte sich die Elektrode abkühlt. Temperatur und Elektrolyt müssen von vornherein für den Beginn der Beobachtung gleich gewählt sein, sonst können wir die zwei supponierten Elektrolysen nicht miteinander vergleichen.

Eine Aenderung im Elektrodenmaterial schließt Herr Müller (Z. f. Elektroch. 1908, 431) von vornherein aus. Somit ist die Ueberspannung eindeutig definiert. Ein Satz, der sich mit der Veränderung dieser Größe beschäftigt, aber gleichzeitig supponiert, daß alle Bestimmungsstücke dieser Größe konstant bleiben, somit auch die Größe selbst, widerspricht sich jedoch.

Schließlich muß ich bemerken, daß Herr Müller mir Unrecht tut, wenn er (Z. f. Elektroch. 14 [1908], 429) sagt: „Seine Theorie, welche als Ursache der Ueberspannung einen Uebergangswiderstand annimmt.“ Das ist meines Erachtens in einer Entgegnung auf eine Arbeit, in der etwa 100 Messungen von Uebergangswiderständen wiedergegeben sind, und in der es ausdrücklich heißt: „Dieser Uebergangswiderstand absorbiert bis 0,08 Volt Spannung“¹⁾, durchaus nicht angemessen.

Zürich, Elektrochemisches und Physikalisch-Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

1) Z. f. Elektroch. 14, 324 (1908).

DIE IONISATIONSKONSTANTEN DES ZWEITEN WASSERSTOFFIONS ZWEIBASISCHER SÄUREN.

Von Rud Wegscheider.

Die unter obigem Titel erschienene Abhandlung von Chandler¹⁾ veranlaßt mich zu drei Bemerkungen.

Die von Chandler (S. 710) aufgestellte Beziehung, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der einwertigen Ionen zweibasischer Säuren annähernd den Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden zweiwertigen Ionen proportional sind, ist schon früher von mir dargelegt und auch theoretisch gedeutet worden²⁾. Ich

habe das Verhältnis „zweiwertiges Ion : einwertiges Ion“ auf Grund der Zahlen von Bredig zu 1,81 berechnet, während Chandler für den reziproken Wert 0,595 (entsprechend dem Verhältnis 1,68) angibt. Der von mir berechneten Zahl liegen 31 Beobachtungen an einbasischen und 22 an zweibasischen Säuren zugrunde, während Chandler 10, bzw. 13 Beobachtungen benutzt hat.

Ferner hebt Chandler (S. 713) hervor, dass die von mir angegebene Methode zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante zweibasischer Säuren bei Säuren mit starker Dissoziation der

1) Journ. am. chem. soc. 30, 694 (1908).

2) Monatshefte f. Chemie 23, 608—610; Sitzungsber. der Wiener Akad., Abt. IIb, 111, 450—452 (1902).