

Fortschritte der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren.

Von FRIEDRICH MÜLLER, Dresden.

(Eingeg. 25.7. 1925.)

(Schluß von Seite 771.)

Elektromotorische Kräfte.

Bei der Frage nach dem Sitz der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten sind zur Nernstschen osmotischen Theorie der Stromerzeugung in den letzten Jahren manche Ergänzungs- oder Änderungsvorschläge gemacht worden. Zu einer Kritik der Nernstschen Theorie führen die errechneten Zahlenwerte für die elektrolytischen Lösungsdrücke P , denen man in einzelnen Fällen kaum noch eine physikalische Bedeutung beilegen kann. Von verschiedenen Seiten wird die Frage nach dem wahren Voltaeffekt (also der Spannungsdifferenz an der Berührungsstelle der Metalle) und seines Anteils an der elektromotorischen Kraft eines Elementes wieder zur Diskussion gestellt⁵⁰⁾. Der Voltaeffekt zweier Metalle in leitend gemachter Luft ist etwa so groß wie der Spannungsunterschied dieser Metalle, wenn sie beide in Wasser eintauchen. Diese Gleichheit der beiden Potentialdifferenzen führt daher, daß auch in Luft die Metalle mit einer nur sehr schwer zu entfernenden Wasserhaut umgeben sind, so daß sich auch hier die gleiche Potentialdifferenz wie beim Eintauchen in Wasser ausbilden kann. Entfernt man die Wasserhaut so weit als möglich durch Evakuieren und Trocknen, so geht der Voltaeffekt auf wenige Millivolt herunter. Zwischen Voltapotential und Elektronenaustrittsarbeit und damit der lichtelektrischen Empfindlichkeit herrscht annähernd Parallelität⁵¹⁾, die auf die Gasbeladung der Metalle zurückzuführen ist⁵²⁾. Janitzky⁵³⁾ zeigte, daß bei Berührung eines stark entgasten mit einem weniger entgasten Metall eine Voltapotentialdifferenz auftritt und ein Strom vom schwächer zum stärker entgasten Metall fließt. Daß man die elektromotorische Kraft einer Kette nur zum sehr kleinen Teil Voltaeffekten zuschreiben darf, geht schon daraus hervor, daß ja, wenn der Volteffekt eine größere Rolle spielte, die elektromotorische Kraft unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten sein müßte. Die tatsächlich vorhandene Abhängigkeit erreicht allerdings einen Grenzwert für kleine Konzentrationen, was in der Nernstschen Theorie nicht vorgesehen ist. — Eine Behandlung der Potentialdifferenz auf Grund des Postulats, daß bei gegebenen zwei Phasen alle Ionen und Elektronen die gleichen Werte der Verteilungskoeffizienten besitzen, siehe Reichinstein⁵⁴⁾. Butler⁵⁵⁾ entwickelt die Nernstsche Theorie auf kinetischer Grundlage, indem er den zur Ausbildung einer Potentialdifferenz führenden Vorgang als Löslichkeitsphänomen ansieht und das Gleichgewicht zwischen den Ionen in der Metalloberfläche und den in der Lösung betrachtet. So kommt er zu einem Ausdruck, der die Lösungswärme für ein Grammol Ionen des Elektrodenmetalls, die Ionenkonzentration an der Metalloberfläche und die im Elektrolyten enthält. Die Potentialdifferenz bei Oxydations-Reduktionsketten ist darauf zurückzuführen, daß die Elektrode beim Elektro-

tronenaustausch zwischen Oxydans und Reduktans als Elektronenüberträger wirkt; diese Wirksamkeit hängt auch von dem Grad der Adsorption ab, Elektroden mit gut definierten Potentialen besitzen im allgemeinen auch gut adsorbierende Oberflächen. — Die Theorie von Smits, die später beim Kapitel der Polarisationserscheinungen zu besprechen sein wird, unterscheidet sich von der Nernstschen dadurch, daß sie ein heterogenes Gleichgewicht zwischen den Ionen und Elektronen des Metalls und denjenigen des Elektrolyten annimmt, während man früher nur die Atome des Metalls und die Ionen des Elektrolyten betrachtete. — Neuerdings stellt Stern⁵⁶⁾ eine Theorie der elektrischen Doppelschicht unter der Annahme auf, daß die Doppelschicht idealisiert durch einen Kondensator ersetzt werden kann. Dessen eine Belegung liegt in der Oberfläche des festen Stoffes und wird durch eine flächenhaft verteilte Ladung gebildet, die andere in der Lösung besteht in einer flächenhaften und daran anschließend räumlichen Ladung, deren Dichte nach dem Innern der Lösung zu abnimmt.

Nach der modernen Theorie der Lösungen (s. oben) sind in der Nernstschen Formel an Stelle der Ionenkonzentrationen die Ionenaktivitäten einzusetzen⁵⁷⁾, die bisher allerdings nur zum kleinen Teil ermittelt sind⁵⁸⁾. Mit ihrer Einführung macht sich auch eine Korrektur der Normalpotentiale notwendig, für welche bisher die auf Grund von Leitfähigkeitsdissoziationsgraden ausgerechneten Ionenkonzentrationen zugrunde gelegt wurden⁵⁹⁾. (Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß sich eine Nachprüfung aller Metallpotentiale von dem Gesichtspunkt aus notwendig machen wird, die Potentiale der ganz reinen, von Wasser oder Gashäuten so vollkommen als möglich befreiten Metalle zu messen, weil durch Sauerstoffbeladungen ein anodischeres, durch Wasserstoffbeladungen ein negativeres Potential vorgetäuscht wird.) Auch die Potentialwerte der gebräuchlichen Bezugselektroden bedürfen einer Revision. Der Wert 0,3377 Volt der Dezinormelektrode z. B. ändert sich, wenn man die Normalwasserstoffelektrode von der Wasserstoff-Ionenaktivität 1 als Nullelektrode wählt, zu einem Wert von 0,3344 Volt (Schreiner, loc. cit.).

Reichinstein⁶⁰⁾ führt den Begriff des „Polaritätspotentiales“ ein und versteht darunter die elektromotorische Kraft, die sich aus den Normalpotentien der amphoteren Elemente zusammensetzt, also z. B. beim Tellur aus dem Normalpotential als Metall $\text{Te}/\text{Te}^{+++}$ und als Metalloid Te/Te_2^- . Beide Normalpotentiale lassen sich zu einer Kette vereinigen, bei der sich die Reaktion $\text{Te}^{+++} + 2 \text{Te}_2^- \rightarrow 5 \text{Te}$ abspielt und deren elektromotorische Kraft eben das „Polaritätspotential“ ist. Letzteres betrachtet Reichinstein als ein Maß der Gesamtaffinität des Elements, alle Elemente in einem Abteil einer vertikalen Gruppe des periodischen Systems sollen gleiche Polaritätspotentiale besitzen.

Die elektrometrische (besser „potentiometrische“) Maßanalyse, welche sich einer im Titrationsendpunkt erfolgenden Potentialänderung als Indikator bedient, ist zu einem umfangreichen Gebiet angewachsen⁶¹⁾.

⁵⁰⁾ s. z. B. Gen. Disc. Farad. Soc. Nov. 1923; Trans. Far. Soc. 19, 666 ff. [1923]; Langmuir, Trans. Am. Elektroch. Soc. 29, 125 [1916].

⁵¹⁾ z. B. Millikan, Phys. Rev. 7, 18 [1916]; 18, 236 [1921].

⁵²⁾ Krüger, Z. Elektroch. 22, 365 [1916]; Z. f. Phys. 14, 1 [1923].

⁵³⁾ Z. f. Phys. 31, 277.

⁵⁴⁾ Z. Elektroch. 30, 238 [1924].

⁵⁵⁾ Trans. Farad. Soc. 19, 734 [1923].

⁵⁶⁾ Z. Elektroch. 30, 508 [1924].

⁵⁷⁾ s. a. Michaelis, Z. phys. Ch. 112, 70.

⁵⁸⁾ s. z. B. Harned, J. Am. Chem. Soc. 42, 1808 [1921]; 47, 684, 689, 930, 945 [1925]; Fricke, Z. Elektroch. 30, 580 [1924].

⁵⁹⁾ Zusammenstellung von Elektrodenpotentialen s. Garki, Chem. Rev. 1, 377.

⁶⁰⁾ Z. phys. Ch. 97, 257 [1921].

⁶¹⁾ s. E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse (Dresden 1923, Steinkopf); Z. Elektroch. 31, 323, 332 [1925]; Auerbach, Z. phys. Ch. 110, 65 [1924].

Die potentiometrische Wasserstoff-Ionen-Bestimmung hat außerordentlich rasch an Ausdehnung und Anwendungsmöglichkeiten zugenommen⁶²⁾. Die dazu verwendete Wasserstoffelektrode — die neuerdings in Form der „Diffusionsgaselektrode“ nach Schmidt⁶³⁾ (Hohle platinierter Kohle, in welche Wasserstoff von innen eingeleitet wird) zu bedeutend verbesserter Wirksamkeit gebracht worden ist — hat sich in vielen Fällen im sauren Gebiet vorteilhaft durch die Chinhydronelektrode⁶⁴⁾ ersetzen lassen, welche den Vorteil leichterer Handhabung und Unempfindlichkeit gegen Oxydationsmittel besitzt. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der „Glaselektrode“ gründet sich auf die Beobachtung von Haber und Kleemensiewicz, daß die Potentialdifferenz zwischen Elektrolytlösungen, in welche eine äußerst dünne Glaswand gebracht wird, teilweise durch die Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten bestimmt wird⁶⁵⁾. Über potentiometrische Maßanalyse unter Verwendung von bimetallischen Elektrodensystemen s. z. B. Willard und Fenwick⁶⁶⁾, über die Antimontrioxyd-Indikatorelektrode nach Uhl s. Kolthoff⁶⁷⁾, die Luftelektrode s. Furman⁶⁸⁾. Nach Fischer und Krönig⁶⁹⁾ entsteht beim Arbeiten der Knallgaskette auch Wasserstoffsperoxyd in beträchtlicher Menge. Über die Wasserstoff-Chlorlette liegt eine sorgfältige Untersuchung von Foerster⁷⁰⁾ vor.

Über das elektrochemische Verhalten von mechanischen Gemengen, Lösungen und chemischen Verbindungen von Metallen s. z. B. die Zusammenstellung bei Le Blanc⁷¹⁾. Interessant ist der Befund von Tammann⁷²⁾, daß bei metallischen Mischkristallreihen, in denen nach ihrem Verhalten eine edlere und eine unedlere Komponente vorliegt, das edlere Metall das unedlere elektromotorisch und chemisch unwirksam machen kann, wenn es zu einem Betrage vorliegt, der das ganze Vielfache von $1/8$ Mol. ist. — Die hierhergehörige elektrochemische Seite des Korrosionsproblems ist eifrig weiter studiert worden, eine Reihe wichtiger Arbeiten liegt vor⁷³⁾.

Die an Phasengrenzen auftretende Potentialdifferenz wird bekanntlich im Sinne von Nernst und

⁶²⁾ Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (Berlin 1922, Springer); Clark, The determination of hydrogen ions (Baltimore 1923).

⁶³⁾ Die Diffusionsgaselektrode (Stuttgart 1923, Enke); s. Ref. von Foerster, Z. Elektroch. 30, 92 [1924].

⁶⁴⁾ Biilmann, Ann. de Chim. 15, 109 [1921]; Trans. Far. Soc. 19, 676 [1923]; Veibel, C 1923 III, 1430; Trénel, Z. Elektroch. 30, 544 [1924]; ferner Z. physiol. Ch. 144 [1925]; Bioch. Z. 156, 63 [1925].

⁶⁵⁾ Steiger, Z. Elektroch. 30, 92 [1924].

⁶⁶⁾ C. 1923 IV, 314; 1925 I, 1637.

⁶⁷⁾ C. 1925 I, 1346.

⁶⁸⁾ Trans. Am. Electroch. Soc. 43, 79 [1923].

⁶⁹⁾ Z. anorg. Ch. 135, 169 [1924].

⁷⁰⁾ Z. Elektroch. 30, 64 [1924].

⁷¹⁾ Lehrbuch der Elektrochemie, 11. u. 12. Aufl. (Leipzig 1925, Leiner), 207.

⁷²⁾ Z. anorg. Ch. 107, 1 [1919]; 112, 233 [1920]; Z. Elektroch. 28, 37 [1922].

⁷³⁾ Baur u. Vogel, Mitteilg. a. d. Mat. Prüfungs-Amt Berlin-Lichterfelde 33, 1 [1915]; 36, 114 [1918]; 38, 85 [1920]; Stahl u. Eisen 41, 37, 76 [1921]; Lesche, Z. f. Metallkunde 12, 161 [1920]; 45, 1101 [1925]; Centnerszwer, Z. phys. Ch. 92, 563 [1918]; ferner Trans. Am. Electroch. Soc. 39, 53 ff. [1921]; 46, 223 ff. [1924]; s. auch die neue Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“ (Verlag Chemie, Leipzig) mit wertvollem Ref.-Teil.

Haber von Beutner⁷⁴⁾ und seiner Schule auf die Verschiedenheit des Verteilungsgleichgewichts der Ionen eines Elektrolyten zwischen zwei Phasen zurückgeführt, von Baur⁷⁵⁾ in der Hauptsache durch Berücksichtigung der verschieden starken Adsorption der Ionen an der Phasengrenzfläche gedeutet, während Freundlich⁷⁶⁾ (auch Michaelis⁷⁷⁾ für die Potentialdifferenz an der Grenzfläche flüssig-fest eine Überlagerung beider Erscheinungen annimmt. (s. a. Reichstein⁷⁸⁾. Zusammenstellung über Phasengrenz- und Membranpotentiale siehe Michaelis (loc. cit.), siehe auch Coehn⁷⁹⁾. Interessante Verhältnisse zeigen sich bei den schwer angreifbaren Gläsern in wässriger Lösung, sie verhalten sich wie feste Elektrolyte, deren Ionen selbst elektromotorisch wirksam sind^{79a)}.

Die theoretische und experimentelle Behandlung der Flüssigkeitsketten gewinnt neuerdings erhöhtes Interesse, weil ihre möglichst vollkommene Elimination für die genaue Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten auf elektrometrischem Wege von ausschlaggebender Bedeutung ist. Eine rechnerische Behandlung auf Grund der Debyeischen Formeln für Aktivitätskoeffizienten findet sich bei Büchi⁸⁰⁾, siehe auch Fricke⁸¹⁾.

Bei den Photoketten gehen die Ansichten über den Mechanismus der Lichtwirkung noch stark auseinander, es soll hier nur auf einige neuere Originalarbeiten verwiesen werden⁸²⁾. Zusammenstellung von Arbeiten über den lichtelektrischen Effekt, der schon bei der Besprechung des Voltaeffekts erwähnt wurde, siehe Wiedemann⁸³⁾. — Thermoelemente für Stromstärken bis zu 40 Ampère sind von Volkmann⁸⁴⁾ konstruiert worden. — Unter „baryelektrischer“ Spannung versteht man den Effekt, daß zwei mit ihren Enden zusammengelötete Leiter beim Drücken der einen Lötstelle eine Spannungsdifferenz ergeben⁸⁵⁾. — Zwischen den bei der Elektrode abgeschiedenen Gasblasen und der Elektrode wirken wegen der gegenseitigen Ladung elektrostatische Kräfte, mit denen man das Haften oder Abstoßen der Blasen zwanglos deuten kann (Coehn⁸⁶⁾).

Von Nernst und Moers⁸⁷⁾ wurde der erste sichere experimentelle Beweis für elektronegative Wasserstoff durch Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumhydrid LiH erbracht, wobei Lithium

⁷⁴⁾ Die Entstehung elektr. Ströme in lebenden Geweben (Stuttgart 1920, Enke).

⁷⁵⁾ Z. phys. Ch. 103, 39 [1922].

⁷⁶⁾ Capillarchemie, 375.

⁷⁷⁾ Z. Elektroch. 28, 453 [1922]; Die Wasserstoffionenkonzentration, 153, 212 (Berlin 1922, Springer).

⁷⁸⁾ Z. Elektroch. 30, 244 [1924].

⁷⁹⁾ Erg. d. exakt. Naturw. 1, 175 (Berlin 1922, Springer); s. Frumkin, Z. phys. Ch. 109, 34; 111, 190 [1924]; 116, 485 [1925].

^{79a)} Horowitz, Z. f. Phys. 15, 369 [1923]; Schiller, Ann. d. Phys. (4) 74, 105 [1924].

⁸⁰⁾ Z. Elektroch. 30, 443 [1924].

⁸¹⁾ Z. Elektroch. 30, 537, 577 [1924].

⁸²⁾ z. B. Baur, Z. Elektroch. 25, 102 [1919]; Swenson, Naturw. 7, 777 [1919]; Staechelin, Z. phys. Ch. 94, 542 [1920].

⁸³⁾ Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 1922, 112; s. auch Ch.-Zeitung 1923, 495.

⁸⁴⁾ Z. ang. Ch. 1915, III, 78. Ref.; über Thermoelektrizität s. auch Ann. d. Phys. (4) 55 [1918]; 62, 185 [1920].

⁸⁵⁾ Polanyi, Z. phys. Ch. 97, 95 [1921].

⁸⁶⁾ Z. Elektroch. 29, 1, 306 [1923].

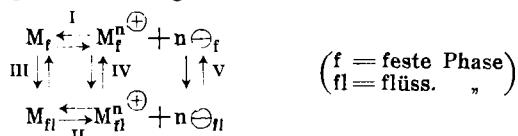
⁸⁷⁾ Z. Elektroch. 26, 323 [1920]; Z. anorg. Ch. 113, 179 [1920]; Bestätigung durch Peters, Z. anorg. Ch. 131, 140 [1923]; ferner Hütting, Z. anorg. Ch. 141, 133 [1924].

an der Kathode, Wasserstoff an der Anode abgeschieden wurde.

Elektrolyse und Polarisation.

Zahlreiche Arbeiten liegen auf dem Gebiete der anodischen und kathodischen Polarisationserscheinungen, der auch heute noch stark umstrittenen Passivität und Überspannung⁸⁸⁾ vor. Im allgemeinen verfolgt man bei der Deutung das Prinzip, die chemische Polarisation, also z. B. die kathodische Überspannung, mit der relativen Langsamkeit der sogenannten „kompen-sierenden“ Prozesse zu erklären; kommt man mit dieser Erklärung allein nicht aus, so tritt dazu die Annahme der Bildung von Deckschichten oder Gashäuten. Eine Anzahl einander sich folgender Vorgänge erfordert mit ihren wechselnden Geschwindigkeiten Berücksichtigung, so z. B. bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung 1. Dehydratation $H_2nH_2O \rightarrow H_2 + nH_2O$; Entladung $2H_2 + 2\ominus \rightarrow 2H$; 3. Bildung molekularen Wasserstoffes $2H_2 \rightarrow H_2$; 4. Bläschenbildung (dabei zu berücksichtigen: Diffusion, Oberflächenspannung, Löslichkeit, elektrostatische Kräfte). 3. und 4. sind dabei als kompensierende Prozesse zu bezeichnen, welche, wenn sie irgendwelche Verzöge-rungen erleiden (die auch bei 1. möglich sind), zu einer Anhäufung von Wasserstoff über den Gleichgewichtswert hinaus und so zu einer Potentialsteigerung führen. Die Polarisation allein mit der verzögerten Einstellung von Hydratationsgleichgewichten zu erklären, ist sicher nicht angängig, weil die Polarisationserscheinungen an die Elektrodenoberfläche gebunden sind, was aus der Tatsache zu ersehen ist, daß eine polarisierte Elek-trode in vielen Fällen sich mit dem ihr erteilten Poten-tial in andere Lösungen übertragen läßt.

Interessante Deutungsmöglichkeiten für die Polarisationserscheinungen eröffnen sich durch die Anwendung und den weiteren Ausbau der S m i t s ' schen Theorie der A l l o t r o p i e⁸⁹), welche hier nur angedeutet werden kann. In den Metallen besteht nach dieser Theorie ein inneres Gleichgewicht zwischen Atomen, Ionen (eventuell verschiedener Wertigkeit) und Elektronen (vielleicht außerdem noch Molekülen), ein analoges Gleichgewicht existiert in der flüssigen Phase. Das elektromotorische Gleichgewicht eines in eine Lösung eintauchenden Metalles kommt nun nach S m i t s dadurch zustande, daß zwischen Metall und Lösung ein Verteilungsgleichgewicht besteht; es ergibt sich also für ein n -wertiges Metall folgendes Schema:

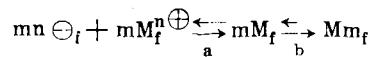


für elektromotorisch wirksame Gase gilt ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen Gas- und Lösungsphase. Der

88) s. z. B. über Überspannung: Bennett u. Thompson, Z. Elektroch. 22, 233 [1916]; Newberry, J. Chem. Soc. London 109, 1051 [1916]; 132, 15 [1923]; Thiel, Z. anorg. Ch. 132, 15 [1923]; Glasstone, Trans. Far. Soc. 19, 808 [1923]; C. 1924 II, 1444; Fischer (Legierungen), Z. phys. Ch. 113, 623 [1924]; Grube, Z. Elektroch. 24, 237 [1918]; 29, 17 [1923]; 30, 517 [1924]; über Passivität: Reichinstein, Trans. Far. Soc. 9, 203 [1914]; Foerster, Z. Elektroch. 22, 85 [1916]; Friend, J. Chem. Soc. London 119, 932 [1921]; Hughes, Nature 106, 692 [1921]; Liebreich, Z. Elektroch. 30, 263 [1924]; W. J. Müller, Z. Elektroch. 30, 401 [1924]; Gerdting, Z. Elektroch. 31, 135 [1925].

⁸⁹⁾ Die Theorie der Allotropie (Leipzig 1921, A. Barth); Z. phys. Ch. 88, 743 [1914]; 90, 723 [1915]; 92, 1 [1916]; Trans. Far. Soc. 19, 772 [1923]; Z. Elektroch. 30, 214 [1924].

heterogene Teil des Elektrodenprozesses, im Schema durch die vertikalen Pfeile III—V angegeben, ist reversibel und stellt sich momentan ein, während die Einstellung des inneren homogenen Gleichgewichts in der Metallphase Verzögerungen unterworfen sein kann. Ist diese Einstellung beispielsweise bei der kathodischen Polarisierung, also bei Zufuhr von Elektronen, wo sich das homogene Gleichgewicht I von rechts nach links verschiebt (und damit auch der Vorgang IV von unten nach oben stattfindet), verzögert, so enthält das Metall mehr Elektronen, als seinem Gleichgewichtszustande entspricht, sein Potential erscheint unedler. Das Umgekehrte ist bei der anodischen Polarisierung, der Wegführung von Elektronen, der Fall. Wenn der Vorgang I von links nach rechts verzögert verläuft, so wird eine Verarmung an Elektronen und damit ein Positiverwerben des Potentials eintreten. Gehen diese Potentialänderungen so weit, daß andere, schwerer zu ermöglichende Elektrodenvorgänge eintreten können, so liegt chemische Passivität vor, welche an beiden Elektroden zustande kommen kann (s. Foerster⁹⁰). Die Verzögerungen des Vorgangs I werden durch negative Katalysatoren beeinflußt, als welche im Einklang mit Foersters Wasserstoff-Sauerstoff-Theorie für die anodische Polarisierung Sauerstoff-, für die kathodische P.-Wasserstoffbeladungen in Frage kommen. Bei Beteiligung einer Gasphase, also z. B. bei der Erscheinung der kathodischen Überspannung des Wasserstoffs, ist noch zu beachten, daß in dem erweiterten Schema:



($m =$ Anzahl der Atome im Molekül) neben Vorgang a auch Vorgang b verzögert sein kann. Jedenfalls enthält überspannter Wasserstoff nach der Theorie zuviel Elektronen, Ionen und Atome. Die intermediäre Bildung von Metallhydriden oder — bei der anodischen Polarisierung (Überspannung) — von Metalloxyden und ihre Lösung in der Metallphase kann nach Smits möglicherweise katalytisch wirken, soll aber im übrigen nichts an den theoretischen Betrachtungen ändern, für welche es gleichgültig ist, ob gelöster Wasserstoff oder Sauerstoff sich auch noch mit anderen Stoffen im Gleichgewicht befindet. Auf weitere Einzelheiten der Smitschen Theorie, welche der Verfasser z. B. auch zur Erklärung der Sperrfähigkeit von Aluminiumanoden heranzieht⁹¹⁾, indem er die Einstellung des anodischen Gleichgewichts unter dem Einfluß von Sauerstoffbeladungen als stark verringert ansieht (s. a. die Einwände vom Standpunkte der Oxydanththeorie, Günther-Schulze⁹¹⁾), kann hier nicht eingegangen werden. Die Schwierigkeiten der Theorie bestehen in der Annahme freier Elektronen in der Lösung (wenn auch nur in der an die Elektrode angrenzenden Flüssigkeitsschicht) und darin, daß die Smitschen Annahmen über die komplexe Natur der festen Phase in vielen Fällen nicht im Einklang mit den röntgenspektroskopisch festgestellten Strukturbildern stehen.

Von neueren Arbeiten über Passivität sind die von W. J. Müller (loc. cit.) und von Russell²²) zu erwähnen. Nach Müller sind bei der Passivierung zwei Vorgänge zu unterscheiden. Zunächst tritt in der an das Metall angrenzenden Flüssigkeitsschicht nach Überschreiten des Löslichkeitsprodukts Ausscheidung festen Salzes und damit eine Erhöhung der Stromdichte wegen

⁹⁰) Z. Elektroch. **22**, 85 [1916].

⁸¹⁾ Z. Elektroch. **27**, 293, 523, 579 [1921]; **30**, 423 [1924]; **31**, 304 [1925].

⁹²⁾ Nature 115, 455 [1925].

Verkleinerung der wirksamen Elektrodenoberfläche ein. Letztere führt dann von einem bestimmten Punkte an („kritische Stromdichte“) zur Passivierung, weil in der Grenzfläche des Metalls eine Verschiebung des dort bestehenden Gleichgewichts in der Richtung nach höherwertigen Metallionen zu vor sich geht. Wenn sich nun die Deckschicht infolge von Diffusion langsam auflöst, so gehen dadurch nach der Ansicht von Müller die freigelegten Stellen aktiven Metalls mit einer höheren als der kritischen Stromdichte in Lösung und werden dadurch passiv, bis sich schließlich von der ganzen passiv gewordenen Elektrode die Deckschicht abgelöst hat. Der bisher als chemische Polarisation bezeichnete Effekt soll durch Übergangswiderstände vorgetäuscht worden sein. — Russel macht darauf aufmerksam, daß alle zur Passivität neigenden Eisenmetalle eine unvollständige dritte Elektronenschale besitzen. Passivierung tritt dann ein, wenn ein Elektron aus der vierten Schale in die dritte übergeht. Das passive Eisen hat in diesem, nach Ansicht des Verfassers eignen, gut definierten Zustand in seinen vier Elektronenschalen die Elektronenverteilung 2, 8, 13, 3 oder 2, 8, 15, 1. das normale Eisen dagegen 2, 8, 14, 2. — Becker und Hilberg⁹³) weisen darauf hin, daß das einzige sichere Charakteristikum zur Unterscheidung von aktivem und passivem Zustand die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit oder die Prüfung, ob sich das Metall nach dem Faraday'schen Gesetz auflöst oder nicht, ist. Auf Potentialwerten des Metalls basierende Schlüsse können wegen des schwer kontrollierbaren Einflusses von okkludierten Gasen zu großen Irrtümern führen (Schmidt⁹⁴).

Zur Methodik der Überspannungsmessungen sind weitere Verbesserungen vorgeschlagen worden. Die direkte Messung ohne Abschaltung des polarisierenden Stromes ist mit dem Nachteil behaftet, daß der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Lösung mitgemessen wird. Die Verbesserung der Kommutatormethode durch Glassstone⁹⁵), bei welcher die Unterbrechung und Messung bis zu 0,002 Sekunden herab bewirkt und dann die Spannungszeitkurve auf den O-Zeitwert extrapoliert wurde, zeigte, daß man im allgemeinen bisher zu niedrige Werte gemessen hatte. Entstehung von induzierten Wechselströmen durch das fortwährende Öffnen und Schließen des Hauptstromes muß vermieden werden, die Elektrode darf nicht zu klein sein, weil sonst die Gefahr besteht, daß sie vollkommen von einer Gasblase eingehüllt ist.

Für die Deutung der Polarisationen bei der kathodischen Abscheidung von Metallen ist neben der Annahme von Verzögerungerscheinungen bei dem Vorgang Ionenhydrat=Ion + Wasser auch die Anschauung herangezogen worden, daß die entladenen Metallionen zunächst gelöst bleiben und daß, falls die Metallabscheidung aus dieser Lösung nicht schnell genug vor sich geht, eine übersättigte Lösung entsteht, welche zu Polarisationerscheinungen Anlaß gibt. Für die ausgeschiedenen festen Metallatome, welche nicht momentan in das Kristallgitter des Elektrodenmetalls eintreten, ist ein höherer Energieinhalt anzunehmen, der zu einem kathodischen Potential, also zu einer Polarisation, führt⁹⁶.

Eine Besprechung der vielen neueren Arbeiten über spezielle Elektrochemie der Metalle würde hier zu viel

Raum einnehmen und muß durch den Hinweis auf einige zusammenfassende Darstellungen ersetzt werden⁹⁷). Über die Form kathodisch abgeschiedener Metalle und ihre Beeinflussung durch Variation äußerer Faktoren so z. B. Aten⁹⁸), Kyropoulos⁹⁹), Kohlschütter¹⁰⁰), Hughes¹⁰¹), Günther-Schulze¹⁰²). — Die Glanzkupferbildung in gelatinehaltigen Lösungen geht nach Grube¹⁰³) in zwei getrennten Vorgängen vor sich. Zunächst entsteht eine dehnbare Haut aus dem dispersen System Kupfer Gelatine, dann schließt sich das Kupfer zu größeren Teilchen zusammen und trennt sich von der Gelatineschicht. — Meyer¹⁰⁴) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Fluor durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid zwischen Graphitelektroden. Lottermoser¹⁰⁵) gibt ein neues Verfahren zur Darstellung von Bichromat in Zellen mit mehreren Räumen an; Grube¹⁰⁶) beschreibt die elektrolytische Herstellung von Ferraten mit Hilfe von überlagertem Wechselstrom. Über Theorie und Praxis der elektrolytischen Verchromung s. z. B. Liebreich¹⁰⁷), Oyabu¹⁰⁸), Kleffner¹⁰⁹).

Zur Deutung der Beobachtung, daß unter geeigneten Bedingungen bei der elektrolytischen Oxydation von Aldehyden in alkalischer Lösung an Kupfer- und Silber-Anoden Wasserstoff auftritt, stellte E. Müller¹¹⁰) auf Grund der Annahme des amphoteren Charakters von Carbonylverbindungen eine neue Theorie der Oxydation solcher Verbindungen auf. Diese Hypothese wurde später auf die Reduktionsprozesse ausgedehnt und schließlich in Verbindung mit Erkenntnissen, die auf Grund katalytischer Prozesse gewonnen worden sind, an Hand elektronentheoretischer Vorstellungen zu einer allgemeinen Theorie des Verlaufes organischer Reaktionen ausgebaut¹¹¹).

Weitere Literatur über neuere Arbeiten über elektrochemische Oxydation und Reduktion s. Foerster (loc. cit. 570, 802), über organische Elektrochemie s. z. B. das Referat in den Trans. Am. Elektroch. Soc.¹¹²).

[A. 123.]

Berichtigung zu der Arbeit: Über „vinylenhomologe“ Indol- und Pyrrol-Farbstoffe.

Von W. König.

In meiner, in Heft 35 dieser Zeitschrift unter oben genanntem Titel abgedruckten Arbeit ist leider auf S. 745 (linke Hälfte, letzter Absatz) ein besonders wichtiger Satz dadurch nahezu unverständlich geworden, daß bei der Drucklegung die Zeile 11

⁹⁷) Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen (Leipzig 1924, A. Barth), 354 ff.; ferner Trans. Am. Electroch. Soc. 44, 283 ff. [1923]; 45, 187 ff. [1924].

⁹⁸) Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas 39, 720 [1920].

⁹⁹) Z. anorg. Ch. 119, 299 [1921].

¹⁰⁰) Z. Elektroch. 18, 300 [1918]; Helv. Chim. Acta 3, 614 [1920]; 4, 45 [1921].

¹⁰¹) Inst. of Metals, März 1920.

¹⁰²) Z. Elektroch. 28, 119 [1922].

¹⁰³) Z. Elektroch. 27, 45 [1921].

¹⁰⁴) B. 54, 759 [1921].

¹⁰⁵) Z. Elektroch. 28, 366 [1922]; Z. anorg. Ch. 134, 368 [1924].

¹⁰⁶) Z. Elektroch. 26, 153 [1920].

¹⁰⁷) Z. Elektroch. 29, 208 [1923]; 30, 186 [1924].

¹⁰⁸) Z. Elektroch. 29, 491 [1923].

¹⁰⁹) Z. Elektroch. 29, 488 [1923].

¹¹⁰) Ann. 420, 441 [1920]; Z. Elektroch. 27, 558 [1921]; 28, 101 [1922]; 29, 264 [1923]; Z. ang. Ch. 36, 453 [1923].

¹¹¹) Z. Elektroch. 31, 46, 143 [1925].

¹¹²) 45, 33 ff. [1924].

⁹³) Z. Elektroch. 31, 31 [1925].
⁹⁴) Z. phys. Ch. 106, 105 [1923].
⁹⁵) Trans. Far. Soc. 19, 808 [1923].
⁹⁶) Kohlschütter, Z. Elektroch. 24, 300 [1918]; Völmer, Z. phys. Ch. 102, 267 [1922]; Graetz, Handbuch der Elektr. II, 541.