

und Aceton ist es ziemlich schwer löslich. In Alkali ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit löst es sich aber bis auf einen ganz kleinen Rest, und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig schwach bräunlich. Nach dem Ansäuern und Abkühlen scheidet sich daraus bei genügender Concentration Hippursäure ab.

Man kann daraus auch den recht wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass beide Phenolgruppen esterartig mit Hippuryl verkuppelt sind.

Hrn. Dr. Ferd. Reuter sage ich für die Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

518. G. Coffetti und F. Foerster:

Ueber die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale.

[Aus dem elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Die Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegenüber den Lösungen ihrer einfachen Salze sind grundlegende Werthe für die theoretische Behandlung der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus solchen Lösungen. Auf ihre sichere und genaue Bestimmung ist daher grosser Werth zu legen. Als hinreichend zuverlässig ermittelt dürfen die Potentiale von Zink, Cadmium, Thallium, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber gegen die Lösungen ihrer einfachen Salze gelten.

Während diese Metalle leicht und sicher die ihnen zukommenden Potentialwerthe gegen ihre einfachen Salzlösungen annehmen und diese bei Wiederholung der Messungen immer wieder aufweisen, zeigen Eisen, Nickel und Kobalt sehr schwankende Werthe. B. Neumann¹⁾, welcher diese Messungen zuerst systematisch vornahm, hält folgende, gegen $1/1$ -normale Sulfatlösungen von ihm an den Metallen der Eisen-Gruppe beobachteten Potentiale für die wahrscheinlichsten, von denen ϵ_h die auf die Normalwasserstoffelektrode = Null, ϵ_c die auf die Normalkalomelektrode = - 0.56 Volt bezogenen Werthe bedeuten:

Fe/ $1/1$ -n. FeSO ₄ ,	ϵ_c + = 0.093 Volt,	ϵ_h + 0.370 Volt.
Ni/ $1/1$ -n. NiSO ₄ ,	- 0.019 »	+ 0.258 »
Co/ $1/1$ -n. CoSO ₄ ,	- 0.022 »	+ 0.256 »

Einen erheblich positiveren Werth als Neumann fand Le Blanc²⁾ für das Kobalt: ϵ_c = + 0.17 Volt, ϵ_h = + 0.45 Volt, aus dem beim Zersetzungspunkt einer $1/1$ -n. CoSO₄-Lösung beobachteten Kathoden-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 229 [1894].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 343 [1893].

potential. Der Neumann'sche Werth für Nickel wurde neuerdings, freilich nicht ohne Mühe, von A. Siemens¹⁾ bestätigt, während H. Euler²⁾ für dieses Potential einen um 0.07 Volt negativeren Werth als Neumann fand.

Dass aber die auf unmittelbare Messung der Gleichgewichtspotentiale der Eisenmetalle gerichteten Bestrebungen bisher nur Zufallswerthe geliefert haben, wiesen vor kurzem Muthmann und Fraunberger³⁾ unzweideutig nach. Sie zeigten, dass diese Metalle unter dem Einfluss von Luftsauerstoff oder von gelöstem Sauerstoff ausserordentlich leicht an ihrer Oberfläche passiv werden, d. h. hier die Fähigkeit verlieren, in Berührung mit wässrigen Lösungen mit ihren Ionen ins Gleichgewicht zu treten. Will man aber die dem Vorgange der Ionenbildung aus den Metallen entsprechenden Potentiale messen, so muss der active Zustand an den Metalloberflächen vorhanden sein, in welchem jene Fähigkeit sich voll bethätigen kann. Um in diesem, durch kathodische Polarisirung stets in seinem Bestehen geförderten, activen Zustande die Potentiale der Eisenmetalle zu messen, schlugen die genannten Forscher auf kleinen Platinspitzen Eisen oder Nickel elektrolytisch nieder, polarisirten sie dann in reinem Wasser kathodisch und maassen dann sofort das Potential gegen die $\frac{1}{1}$ -normalen Sulfatlösungen. So fanden sie erheblich positivere Werthe als Neumann, nämlich:

$\text{Fe } \frac{1}{1}\text{-n. FeSO}_4$,	$\epsilon_c + 0.38$ Volt,	$\epsilon_n + 0.66$ Volt.
$\text{Ni } \frac{1}{1}\text{-n. NiSO}_4$,	$+ 0.32$ »	$+ 0.60$ »

Bei Kobalt versagte auch diese Methode, hier musste zunächst der Le Blanc'sche Werth als der positivste der bisher beobachteten als der wahrscheinlichste gelten.

Man kann auch leicht durch den Versuch zeigen, dass die früher angenommenen Potentialwerthe der Eisenmetalle gar nicht dem Vorgange: Metall \longrightarrow Metallion entsprechen. Denn wäre dies der Fall, so müssten sie im Sinne der Nernst'schen Formel $\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ von der Concentration der Lösung in der gleichen Weise abhängen, wie die Potentiale anderer zweiwerthiger Metalle, deren Salze in wässriger Lösung etwa gleichen Dissociationsgrad wie die der Eisenmetalle besitzen, also z. B. wie die von Kupfer oder Zink. Deren Potentiale gegen ihre Sulfatlösungen werden z. B. beim Uebergange von $\frac{1}{1}$ -normalen zu $\frac{1}{1}$ -normalen Lösungen um etwa 15–18 Millivolt

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 41, 249 [1904].

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 41, 93 [1904].

³⁾ Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 34, 201 [1904].

positiver. Kobalt und Nickel dagegen zeigen für die gleiche Concentrationsänderung sehr wenig oder garnicht veränderliche Potentialwerthe, wenn man diese nach Eintauchen der Metalle in ihre Sulfatlösungen misst.

Man überzeugt sich hiervon folgendermaassen: Erzeugt man an Nickel- oder Kobalt-Blechen, wie sie durch elektrolytische Uebertragung in 70—80° warmer Lösung in hoher Reinheit erhalten werden, durch stückweises Abbrechen immer frische Bruchflächen, so zeigen diese nach kurzer Zeit stets dasselbe Potential gegen $\frac{1}{10}$ -normale Sulfatlösungen und behalten dies auch völlig oder angenähert bei, wenn man die Letzteren auf das 10-fache verdünnt. Folgende, mit Kobalt-elektroden gegen eine Zehntelnormalkalomelektrode gemessenen Werthe erläutern dies:

Elektrolyt: $\frac{1}{10}$ -n. CoSO_4		$\frac{1}{10}$ -n. CoSO_4	
erste Bruchfläche	0.576 Volt,	dritte Bruchfläche	0.586 Volt.
zweite »	0.586 »	vierte »	0.586 »
dritte »	0.586 »	fünfte »	0.586 »

Giebt man der Zehntelnormalkalomelektrode den Werth $\epsilon_c = -0.613$ Volt, also $\epsilon_h = -0.336$ Volt, so zeigt in dieser Versuchsreihe das Potential der Kobaltelektrode den Werth $\epsilon_h = +0.25$ Volt, also nahe dem von Neumann gefundenen. Da dieser aber nicht von der Concentration der Kobaltionen abhängt, gehört er auch keinem Vorgange an, an welchem diese theilnehmen¹⁾.

Ein anderer Weg als der, aus der zu messenden Elektrode und einer Bezugs-(Normal-)elektrode von bekanntem Potential galvanische Ketten zu bilden, besteht für die Bestimmung von Metallpotentialen darin, dass man die Kathodenpotentiale aufsucht, bei denen eben die regelmässige elektrolytische Abscheidung der Metalle beginnt. Diese Potentiale sind gleich oder nur sehr wenig positiver als die Gleichgewichtspotentiale, wie Le Blanc grundlegend klargestellt hat.

Auf diese Weise sind von F. W. Küster²⁾ Messungen über die Abscheidungspotentiale von Eisen und Nickel ausgeführt worden, veranlasst durch gewisse elektrolytische Erscheinungen, welche mit den älteren Werthen der Potentiale der Eisenmetalle schwer vereinbar waren. Küster legte an Platinspitzen, welche einer Platinanode gegenüber als Kathoden in $\frac{1}{10}$ -normale Ferro- bzw. Nickel-Sulfatlösung tauchten, immer höhere Potentiale an. Entwickelten die so

¹⁾ H. Euler (a. a. O.) fand das Potential $\text{Ni}^{\frac{1}{5}$ -n. NiSO_4 nur um 6 Millivolt positiver als das für $\text{Ni}^{\frac{1}{10}}$ -n. NiSO_4 ; auch wir fanden nur sehr kleine Aenderungen des scheinbaren Nickelpotentials bei starker Verdünnung des Elektrolyten.

²⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 7, 257 [1900].

behandelten Elektroden nach einigen Minuten der Elektrolyse beim darauf folgenden Eintauchen in Salzsäure Wasserstoffbläschen, so wurde die Metallabscheidung als eingetreten angesehen, und es liessen sich diejenigen Kathodenpotentiale bestimmen, bei denen eine so nachweisbare Metallabscheidung eben bemerkbar wurde. So wurde gefunden

für Fe aus $\frac{1}{2}$ -n. FeSO_4 , $\epsilon_c + 0.39$ Volt, also $\epsilon_h + 0.67$ Volt,
 „ Ni „ $\frac{1}{2}$ -n. NiSO_4 , $+ 0.34$ „ „ $+ 0.62$ „ .

Diese Werthe liegen den von Muthmann und Fraunberger ermittelten Gleichgewichtspotentialen dieser Metalle bemerkenswerth nahe. Immerhin könnte man einwenden, dass das Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung bei niederen Potentialen das Ausbleiben der Metallabscheidung noch nicht sicher beweise.

Wir haben unter diesen Umständen die Bestimmung der zur elektrolytischen Abscheidung der Eisenmetalle aus ihren $\frac{1}{2}$ -normalen Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale für verschiedene Stromdichten systematisch verfolgt. Durch Vergleich der hierbei zu erhaltenden Ergebnisse mit dem Verlauf des Kathodenpotentials bei der Abscheidung solcher Metalle, deren Gleichgewichtspotential sicher bekannt ist, hofften wir Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beurtheilung der Lage auch der Gleichgewichtspotentiale der Eisenmetalle. Diese Messungen wurden im Sommer 1904 für das Nickel begonnen und erwiesen sich in ihren Ergebnissen beim Bekanntwerden der Untersuchungen von Muthmann und Fraunberger als eine Bestätigung der von diesen Forschern für dieses Metall gefundenen Potentiallage. Andererseits sollten die beabsichtigten Messungen Zahlenmaterial liefern, dessen Fehlen wir für die theoretische Behandlung der elektrochemischen Metallabscheidung manchmal vermisst hatten. Zwar lehrt die Theorie, dass die Abscheidungspotentiale der Metalle eine logarithmische Function der Stromdichte sein müssen und so sich langsam über das Gleichgewichtspotential des Metalles erheben, doch ist diese Function im Einzelnen eine von vielerlei Umständen abhängige und daher in ihrem Betrage nicht leicht zu berechnende. Die unmittelbare Bestimmung der fraglichen Kathodenpotentiale war deshalb erwünscht.

Zur Untersuchung gelangten Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen. In einem etwa 500 ccm fassenden rechteckigen Glastrog befand sich der Elektrolyt, welcher stets in Bezug auf die Sulfate der genannten Metalle $\frac{1}{2}$ -normal war. Da das Cadmium aus seinen Sulfatlösungen leicht uneben vom Strome abgeschieden, dies aber durch Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure vermieden

wird¹⁾, erhielt in diesem Falle der Elektrolyt einen Gehalt von 10 pCt. H_2SiF_6 . Bei der Untersuchung des Eisens wurde selbstverständlich der Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen. Die für die Herstellung des Elektrolyten benutzten Salze waren sehr reine Präparate. Die Anoden bestanden aus den in der Lösung vorhandenen Metallen und waren durch elektrolytische Raffination hergestellt; nur die Eisenanoden bestanden aus käuflichem, weichem Schmiedeeisen. Als Kathode diente ein elliptisches, 22 qcm einseitige Oberfläche bietendes, zur Vermeidung von Verbiegungen 0.5 mm starkes Platinblech. Dieses wurde auf seiner gegen eine Wand des Zersetzungstrogcs gelehnten Seite und auf seinem Rande mit Zaponlack isolirt.

Um das während der Elektrolyse auf der Lösung zugewandten Seite der Kathode herrschende Potential zu messen, wurde ein an seinem Ende rechtwinklig gebogenes, ausgezogenes Glasrohr mit seiner waagrecht gestellten Mündung gegen die Elektrode angedrückt, während es andererseits die Flüssigkeitsverbindung mit einer Zehntelnormalkalomelektrode vermittelte. Die E. M. K. dieser Kathode wurde in der bekannten Ostwald'schen Anordnung mit Benutzung eines Capillarelektrometers gemessen. Für die Zehntelnormalelektrode wurde der Werth $\epsilon_s = -0.336$ Volt angenommen.

Um sichere Ergebnisse zu liefern, musste der Elektrolyt während der Elektrolyse dauernd mit solcher Geschwindigkeit bewegt werden, dass eine Steigerung der Rührgeschwindigkeit auch bei den höchsten zu benutzenden Stromdichten keine nennenswerthe Potentialänderung der Kathode veranlasste. Ein zickzackförmig gebogener Glasstab, welcher durch einen kleinen Elektromotor etwa 1000 Umdrehungen in der Minute machte, genügte diesem Zweck.

Die Messungen geschahen stets bei 20°. Meist wurde auf bestimmte Stromdichten eingestellt; nach einiger Zeit erwies sich hierbei das Potential als constant, wurde aber mit der Stromdichte meist über längere Zeit hinaus beobachtet. Zur Sicherheit wurden auch Versuche mit allmählich ansteigender oder absteigender Stromdichte ausgeführt. So konnten für Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt und Eisen die Potentiale bei den kleineren und mittleren Stromdichten bis auf 4–5 Millivolt, bei den höchsten bis auf 1–2 Centivolt übereinstimmend immer wieder beobachtet werden. Auch die an verschiedenen Stellen der Kathode bei dem gleichen Versuch gemessenen Potentialwerthe zeigten ähnliche Abweichungen unter einander.

Sehr grosse Unregelmässigkeiten traten aber beim Nickel hervor. Der Grund hierfür wurde schliesslich darin erkannt, dass wäh-

¹⁾ H. Senn, Zeitschr. f. Elektr. 11, 236 [1905].

rend der Abscheidung des Nickels die Vertheilung der Stromdichte über die Kathodenfläche oft eine sehr ungleichförmige wird, und dadurch das Potential in der Nähe des Randes der Elektrode um 6--7 Centivolt positiver werden kann als in der Mitte. Dann kann die Elektrode sich am Rande wie eine Nickelelektrode, in der Mitte aber wie eine Wasserstoffelektrode verhalten. Diese Unregelmässigkeiten machen sich um so stärker bemerkbar, je höher die Stromdichte und die Acidität des Elektrolyten sind. Die Letztere muss aber bei der Abscheidung von Nickel (wie auch von Eisen und Kobalt) stets einen gewissen Mindestbetrag besitzen, damit nicht Hydroxyde statt der Metalle sich auf der Kathode abscheiden. Es ergab sich als der beste Weg, diese Störungen so weit wie möglich einzuschränken, für jede Stromdichte die zulässige geringste Ansäuerung zu ermitteln und diese dann während der Elektrolyse sorgfältig aufrecht zu erhalten. Dann konnten auch die zur Nickelabscheidung erforderlichen Potentiale ähnlich sicher wie die für die anderen Metalle, zumal durch häufige Wiederholung der Versuche, festgelegt werden.

Um gut vergleichbare Werthe zu erhalten, wurde bei Kobalt und Eisen ganz entsprechend wie bei Nickel gearbeitet. An allen drei Metallen findet schon aus sehr schwach saurer Lösung reichlich kathodische Wasserstoffentwicklung statt. Um die Ergebnisse allseitig zu kennzeichnen, wurde daher bei diesen Metallen nicht unterlassen, auch die Stromausbeute an Metall festzustellen.

Die gewonnenen Ergebnisse sind die folgenden:

1. Kupfer, aus $\frac{1}{11}$ -n. CuSO_4 -Lösung.	
Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ϵ_n in Volt
0.0	- 0.308
0.45 . 10^{-4}	- 0.301
2.27 . 10^{-4}	- 0.298
4.5 . 10^{-4}	- 0.290
9.1 . 10^{-4}	- 0.274
22.7 . 10^{-4}	- 0.267
45.5 . 10^{-4}	- 0.255
91 . 10^{-4}	- 0.239

2. Cadmium, aus $\frac{1}{11}$ -n. CdSO_4 -Lösung + 10 pCt. H_2SiF_6 .

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ϵ_n in Volt
1.6 . 10^{-4}	+ 0.457
4 . 10^{-4}	+ 0.463
8 . 10^{-4}	+ 0.474
16 . 10^{-4}	+ 0.483
32 . 10^{-4}	+ 0.496
64 . 10^{-4}	+ 0.515

3. Zink, aus $\frac{1}{1}$ -n. ZnSO_4 -Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ϵ_h in Volt
0.0	+ 0.790
4.55 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.823
9.1 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.828
22.7 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.835
45.5 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.848
91 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.877

4. Kobalt, aus $\frac{1}{1}$ -n. CoSO_4 -Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathoden- potential ϵ_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Strom- ausbeute in pCt.
0.0	+ 0.45 (Le Blanc)		
11.3 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.55	0.0025-n.	29
22.7 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.56	0.005-n.	68
45.5 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.58	0.0075-n.	70.5
91 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.59	0.01-n.	76.5
182 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.61	0.02-n.	66—70

5. Nickel, aus $\frac{1}{1}$ -n. NiSO_4 -Lösung¹⁾.

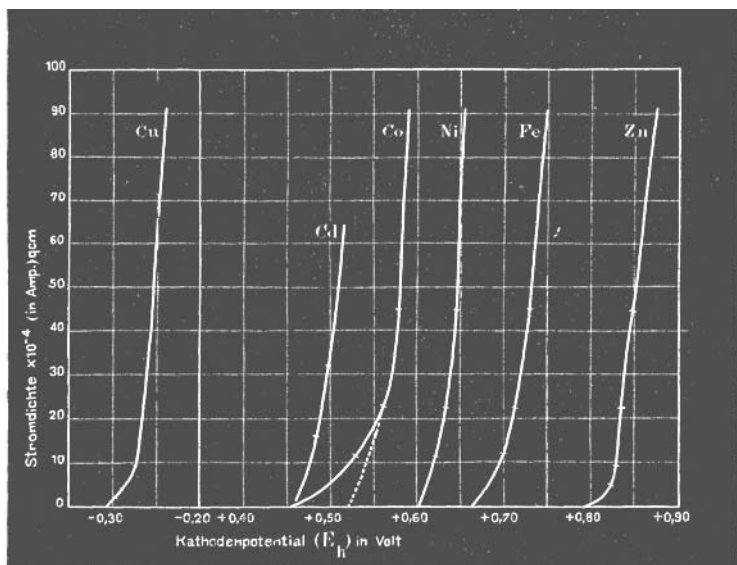
Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathoden- potential ϵ_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Strom- ausbeute in pCt.
0.0	+ 0.60 (Muthm. u. Fr.)		
11.3 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.62	0.0025-n.	20
22.7 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.63	0.005-n.	28
45.5 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.645	0.0075-n.	42—48
91 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.655	0.01-n.	55
182 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.69	0.02-n.	?

6. Eisen, aus $\frac{1}{1}$ -n. FeSO_4 -Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathoden- potential ϵ_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Strom- ausbeute in pCt.
0.0	+ 0.66 (Muthm. u. Fr.)		
11.3 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.70	0.0025-n.	20
22.7 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.71	0.005-n.	31
45.5 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.73	0.0075-n.	38
91 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.75	0.01-n.	—
182 $\cdot 10^{-4}$	+ 0.79	0.02-n.	56

¹⁾ O. W. Brown (Elektrochem. Ind. 1, 487 [1903]) hat die bei der galvanostegischen Abscheidung des Nickels aus Sulfatlösungen herrschenden Kathodenpotentiale bestimmt und $\epsilon_c = +0.29$ Volt, also $\epsilon_h = +0.57$ Volt als höchste Werthe gefunden. Diese Werthe sind sicher zu niedrig und beruhen wohl auf einem Messfehler.

Diese Ergebnisse werden durch die nebenstehende Curvenzeichnung zusammenfassend zum Ausdruck gebracht; als Ordinaten sind Stromdichten, als Abscissen die Kathodenpotentiale eingetragen.



Diese Messungen lehren, dass die zur elektrolytischen Abscheidung der Eisenmetalle erforderlichen Potentiale zwischen denjenigen liegen, welche zur Abscheidung von Cadmium und von Zink erforderlich sind. Dadurch und angesichts der hohen Ueberspannung des Wasserstoffes an Cadmium und Zink wird es z. B. verständlich, dass die Eisenmetalle schon aus schwach saurer Lösung mit verminderter Stromausbeute und daher auch nicht quantitativ abgeschieden werden, während Cadmium auch aus 2-normal schwefelsaurer Lösung noch quantitativ, Zink aus so saurer Lösung wenigstens bei reichlichem Zinkgehalt noch mit guter Stromausbeute auf Zink abgeschieden wird. Legt man aber die älteren Potentialbestimmungen für die Beurtheilung der Abscheidungspotentiale zu Grunde, so könnten solche und manche ähnlichen elektrolytischen Erscheinungen wohl kaum gedeutet werden.

Im Einzelnen fällt bei Betrachtung der Curven zunächst auf, dass das Abscheidungspotential des Zinks bei der niedrigsten, angewandten Stromdichte verhältnissmässig weit entfernt vom Gleichgewichtspotential dieses Metalles liegt. Da in angesäuerter Zinksulfatlösung bei ganz kleinen Stromdichten nur sehr wechselnde Kathodenpotentiale erhalten werden, konnte nur ganz neutrale Zinksulfatlösung untersucht werden. Es wäre sehr gut möglich, dass bei kleinen Stromdichten abgeschiedenes

Zinkhydroxyd die Abweichung veranlasst, indem dieses einen Uebergangswiderstand auf der Kathode giebt und die zu dessen Ueberwindung erforderliche Spannung bei unseren Messungen in den Potentialwerth mit eingeht. Im übrigen zeigen die Curven für Kupfer, Cadmium und Zink unter sich einen ganz ähnlichen Verlauf, wie es auch nur zu erwarten ist.

Den gleichen Verlauf zeigen auch die Curven für Nickel und Eisen. Dabei ist freilich zu bemerken, dass die für die Curvenzeichnung zu Grunde gelegten Werthe der Stromdichte diejenigen sind, für welche die betreffenden Potentiale gemessen wurden. Da aber die Stromausbeuten für die Abscheidung von Nickel und von Eisen (im Gegensatz zu Kupfer oder Zink) den theoretischen ziemlich fern liegen, sind auch die Stromdichten, mit welchen dort die Metallabscheidung thatsächlich vor sich ging, nur Bruchtheile der an der Kathode herrschenden Gesamtstromdichte. Würde man dies berücksichtigen, so würden die Curven für Nickel und Eisen in ihren unteren Theilen etwas stärker gekrümmt und im ganzen ein wenig nach rechts verschoben erscheinen. Man überzeugt sich aber, dass diese Aenderungen nur gering wären; wir haben deshalb vorgezogen, alle Curven nur auf die unmittelbar beobachteten Werthe zu beziehen. Insbesondere tritt der ähnliche Verlauf der Nickel- und Eisen-Curve mit der Kupfer- oder Zink-Curve hervor, wenn man sie von den Muthmann-Fraunberger'schen Gleichgewichtspotentialwerthen ausgehen lässt. Würde man dagegen die Neumann'schen Werthe hierfür benutzen, so würden die unteren Theile der Kathodenpotential-Stromdichte-Curven für Nickel und Eisen von den anderen Curven sehr wesentlich abweichen und hier in sehr langsamem Anstieg sich von der Abscissenaxe entfernen. Die Messungen für die Abscheidungspotentiale von Nickel und Eisen konnten bei kleineren Stromdichten als 0.001 Amp./qcm nicht durchgeführt werden, da dann entweder Hydroxyde auf der Kathode entstanden oder die Stromausbeute an Metall so gering wurde, dass die Wasserstoffabscheidung das Potential ganz vorwiegend beeinflusste. Da aber im weitaus grössten Theil ihres Verlaufes die Curven für Nickel und Eisen z. B. ganz der des Kupfers entsprechen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie es auch bei den kleinsten Stromdichten thun würden, wenn diese untersucht werden könnten, und insofern bestätigen unsere Messungen der Abscheidungspotentiale von Nickel und Eisen auch die von Muthmann und Fraunberger ermittelten Gleichgewichtspotentiale dieser Metalle.

Einen besonderen Verlauf zeigt die Kobaltcurve, wenn man sie von Le Blanc's Werth ausgehen lässt. Unser bei der kleinsten angewandten Stromdichte für Kobalt ermittelter Potentialwerth liegt freilich auf dieser Curve. Doch ist dies nur eine scheinbare Bestätigung; denn

der letztere Werth entspricht einer viel kleineren Stromausbeute als die anderen für Kobalt gemessenen; es hat also bei diesem Potential die Kobaltabscheidung thatsächlich mit einem verhältnissmässig kleinen Theil der benutzten Stromdichte stattgefunden; um den anderen Punkten der Kobaltcurve zu entsprechen, müsste nach den Stromausbeuten der niedrigste, für die Kobaltabscheidung gemessene Potentialwerth eine Ordinate erhalten, welche etwa nur $\frac{3}{7}$ des eingezeichneten Betrages besässe. Wahrscheinlich wird daher auch die Kobaltcurve analog der Nickel- und Eisen-Curve verlaufen, etwa so wie es dem punktirten Theil jener Curve entspricht. Das Gleichgewichtspotential des Kobalts gegen $\frac{1}{1}$ -n. Kobaltsulfat würde danach angenähert $\varepsilon_h = + 0.52$ Volt betragen.

Allerdings fanden wir, dass auch bei Potentialen, welche unterhalb dieses Werthes liegen, kathodische Kobaltabscheidung stattfindet. Doch beläuft sich diese dann auf eine sehr kleine Menge, welche z. B. bei 0.44—0.48 Volt, also bei dem Le Blanc'schen Potentialwerthe, im Laufe von 8 Stunden nur wenige Zehntelmilligramm betrug, um bei 0.42—0.44 Volt zu verschwinden. Da es nun bekannt ist ¹⁾, dass ein fremdes Kathodenmaterial die Abscheidung kleiner Mengen eines Metalles auch unterhalb von dessen Eigenpotential begünstigt, durch Legirungsbildung depolarisirend wirkt, so dürfte es sich auch hier um Aehnliches handeln, umso mehr als auch die Wasserstoffentwicklung durch Bildung von Wasserstofflegirungen depolarisirend auf die elektrolytische Abscheidung der Eisenmetalle wirken könnte. Auch Nickel gelangt bei einem Kathodenpotential von + 0.56 Volt, welches also 0.04 Volt unter dem Muthmann-Fraunberger'schen Werthe liegt, auf Platin in 8-stündiger Elektrolyse spurenweise zur Abscheidung.

Zur Zeit müssen die von Muthmann und Fraunberger für Eisen und Nickel ermittelten Werthe $\varepsilon_h = 0.66$ und 0.60 Volt, für Kobalt ε_h etwa 0.52 Volt, als den Gleichgewichtspotentialen gegen $\frac{1}{1}$ -normale Sulfatlösungen sehr nahe liegend angesehen werden. Von diesen Werthen aus verlaufen die Stromdichte-Potentialcurven für die Eisenmetalle ganz ähnlich wie z. B. für Kupfer.

Bemerkenswerth ist es, dass die den Unterschied der freien Energie der Metalle gegenüber einer bestimmten Concentration ihrer Ionen messenden Potentiale bei den Eisenmetallen in derselben Reihenfolge negativer wie die Atomgewichte von Eisen, Nickel, Kobalt grösser werden, während die Periodicität im chemischen Verhalten der Verbindungen zu der Reihenfolge Eisen, Kobalt, Nickel führt.

¹⁾ Vergl. A. Overbeck, Wied. Ann. 31, 337 [1887] u. A.

Zum Schluss darf nicht unerwähnt bleiben, dass der für die elektrolytische Abscheidung der hier untersuchten Metalle aus ihren Sulfatlösungen gefundene, der einfachen Theorie der Elektrolyse entsprechende Verlauf der Stromdichte-Potentialcurven keineswegs immer bei Metallabscheidungen in der gleichen Weise hervortritt. F. Spitzer¹⁾ hat kürzlich dargethan, dass die zur Abscheidung von Kupfer oder Zink aus Cyankalium-Lösung (welche je 0.1 Mol. CuCy bzw. ZnCy₂ und 0.2 Mol. KCy in 1 L enthielt) erforderlichen Potentiale folgendermaassen anwachsen:

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ϵ_h		Stromausbeute	
	für Cu	für Zn	für Cu	für Zn
0.0	+ 0.610 Volt	+ 0.033 Volt	—	— pCt.
1.10 ⁻³	+ 0.77 »	+ 1.122 »	58	72 »
3.10 ⁻³	+ 1.12 »	+ 1.25 »	65	85 »
5.10 ⁻³	—	+ 1.40 »	—	60 »

Mit zunehmender Stromdichte steigt hier das Potential ausserordentlich viel stärker als bei den früheren Versuchen, ganz ähnlich wie es auch bei umkehrbaren elektrolytischen Reductionen geschieht²⁾.

Der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer und Zink aus Cyankalium-Lösung stehen also sehr erhebliche Reactionswiderstände entgegen, welche durch Steigerung der an die Kathode angelegten Spannung überwunden werden müssen.

Inwiefern Aehnliches für andere Complexsalze gilt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Jedenfalls genügt für Complexsalzlösungen die Kenntniss der Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegen dieselben nicht ohne weiteres, um auf die bei ihrer elektrolytischen Abscheidung aus solchen Lösungen sich einstellenden Kathodenpotentiale annähernd zu schliessen. Man wird diese für bestimmte Stromdichten zweckmässig unmittelbar bestimmen.

Hr. Dr.-Ing. Franz Pohl hat mehrere der obigen Messungsreihen mit grosser Sorgfalt controllirt; wir sprechen ihm dafür auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Dresden, im August 1905.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 11, 361 u. ff. [1905].

²⁾ F. Haber und R. Russ, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 326 [1904].