

Der mittels Diazo-methans in der üblichen Weise bereitete Methylester krystallisiert aus verd. Methylalkohol in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 64°.

3.594 mg Sbst.: 3.386 mg AgJ. — $C_{17}H_{16}O_2$. Ber. OCH_3 12.30. Gef. OCH_3 12.44.

Die Überführung der 9-Methyl-9.10-dihydro-phenanthren-10-carbonsäure in das 9-Methyl-phenanthren verläuft außerordentlich glatt und einfach. Unterwirft man die genannte Säure dem Abbau nach Curtius, sollte man das 9-Methyl-10-amino-9.10-dihydro-phenanthren erhalten; dieses spaltet aber sehr leicht Ammoniak ab und geht dabei in das 9-Methyl-phenanthren über.

Wir haben den ganzen Abbau, vom Methylester ausgehend, durchgeführt, ohne die Zwischenprodukte zu isolieren. Wir haben den Ester erst 4 Stdn. mit Hydrazin-hydrat gekocht und dann die Lösung zur Trockne eingedampft; das zurückbleibende Hydrazid haben wir in verd. Salzsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Natriumnitrit behandelt; das ausfallende Azid haben wir in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und mit absol. Alkohol versetzt. Das beim Kochen der alkohol. Lösung gebildete Urethan haben wir dann durch Zusatz von konz. Salzsäure verseift und die Lösung zur Trockne eingedampft. Den Rückstand haben wir vorsichtig sublimiert und das in prachtvollen Nadeln erhaltene Sublimat aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 90—91° und veränderte seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

3.395 mg Sbst.: 11.622 mg CO_2 , 1.982 mg H_2O .

$C_{15}H_{12}$. Ber. C 93.69, H 6.31. Gef. C 93.42, H 6.53.

Versetzt man eine konz. Lösung des 9-Methyl-phenanthrens mit einer gesättigten alkohol. Lösung von Pikrinsäure, krystallisiert die Additionsverbindung in orange-gelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 152—153° schmelzen.

368. Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch:

Über die Gewinnung des Zinnwasserstoffs durch kathodische Reduktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. August 1924.)

I. Verschiedene Methoden zur Darstellung des Zinnwasserstoffs.

Schon vor fünf Jahren, in der ersten Mitteilung über Zinnwasserstoff, wurde in der relativ hohen Beständigkeit dieses Gases die Gewähr dafür gesehen, „daß man genügende Mengen reinen Zinnwasserstoffs für chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen werde gewinnen können“¹⁾. Der Erreichung dieses Zieles stellten sich aber zunächst unerwartet große Schwierigkeiten in den Weg.

Bei dem zuerst angewendeten Verfahren, der Zerlegung einer Zinn-Magnesium-Legierung durch verdünnte Säuren, erwies es sich als praktisch unmöglich, die Bedingungen genügend konstant zu halten, um immer gleichmäßige Ausbeuten zu erzielen. Viel besser gelang dies beim Eintragen von Magnesiumpulver in zinnhaltige Schwefelsäure²⁾, doch blieb auch hier der eine Nachteil bestehen, daß das erhaltene Zinnwasserstoff-Gas infolge der stets vorhandenen Verunreinigungen des Ma-

¹⁾ F. Paneth u. K. Fürth, B. 52, 2029, 2028 [1919].

²⁾ F. Paneth, A. Johannsen u. M. Matthies, B. 55, 769 [1922].

gnesiums mit Siliciumwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen vermengt ist und nur durch eine äußerst umständliche Fraktionierung von diesen Beimengungen getrennt werden könnte. Wir bemühten uns daher, durch Heranziehung elektrochemischer Verfahren die Verwendung von Magnesium ganz entbehrlich zu machen. Versuche über Glimmentladungen zwischen Zinnelektroden in verdünntem Wasserstoff-Gas³⁾ zeigten die Möglichkeit einer Synthese auf diesem Weg, doch war eine Bildung von Zinnwasserstoff merkwürdigerweise nur dann zu erzielen, wenn im Entladungsraum ein Kohlenwasserstoff als Katalysator anwesend war⁴⁾; die angestrebte Reindarstellung des Zinnwasserstoffs wurde durch die Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte des Kohlenwasserstoffs bis zur Unmöglichkeit erschwert, nur die Formel SnH_4 konnte an dem so dargestellten Gas sichergestellt werden. Sehr schlechte Ausbeuten lieferte die „Funkenelektrolyse“⁵⁾, und vollständig negativ verliefen die Versuche, durch Entladungen zwischen Zinn-Elektroden in flüssigem Wasserstoff⁶⁾ die beiden Elemente zur Vereinigung⁷⁾ zu bringen.

Nach diesen recht umständlichen Verfahren fanden wir schließlich einen viel einfacheren Weg, größere Mengen von Zinnwasserstoff zu gewinnen, nämlich die kathodische Reduktion von Zinnlösungen an Elektroden mit Überspannung, in erster Linie Blei⁷⁾.

Die allereinfachsten Methoden zur Darstellung von Zinnwasserstoff sind kürzlich von Vaubel⁸⁾ angegeben worden, nämlich das Lösen von Zinn in Salzsäure oder das Ausfällen von Zinn aus Zinnchlorür- oder Zinnchlorid- oder Zinnsulfat-Lösung durch Metalle, ja überhaupt jede Reaktion, bei der naszierender Wasserstoff frei wird, so daß schließlich sogar die spontane und gesundheitsschädliche „Bildung von Zinnwasserstoff bei Verwendung angerosteter Weißblechgefäße“ beschrieben wird⁹⁾. Was Vaubel im einzelnen für Zinnwasserstoff gehalten hat, läßt sich aus der Entfernung natürlich nicht feststellen; die fahlgraublaue Flamme spricht für Salzsäuredämpfe, das gelb bis braun gefärbte Silbernitratpapier für Schwefelwasserstoff (aus der Schwefelsäure), die den Arsenspiegeln täuschend ähnlichen Porzellanbeschläge für Arsen oder Antimon (aus den Reagenzien oder rotem Kautschuk; Zinn könnte in Gegenwart von Salzsäure nur als farbloses Chlorür sich absetzen), die „gelbbraunen Spiegel mit äußerst lebhafter graublauer Fluorescenz“, die in Hartglasrohren entstanden, scheinen nichts anderes als eine Entglasung gewesen zu sein (statt Fluorescenz wäre physikalisch korrekter „Farbe trüber Medien“ zu sagen). Die Beweise für den Zinnwasserstoff stehen bei Vaubel kaum auf einer höheren Stufe, als vor 100 Jahren bei Kastner¹⁰⁾; die

³⁾ F. Paneth, M. Matthies u. E. Schmidt-Hebbel, B. 55, 775 [1922].

⁴⁾ F. Paneth, Ph. Ch. 100, 367 [1922].

⁵⁾ F. Paneth u. O. Nörring, B. 53, 1693, 1699 [1920].

⁶⁾ F. Paneth, Z. El. Ch. 29, 97 [1923].

⁷⁾ Dissertat. von Ellen Schön, Hamburg 1922; vergl. Z. El. Ch. 29, 97 [1923].

⁸⁾ W. Vaubel, B. 57, 515 [1924].

⁹⁾ W. Vaubel, Ch. Z. 48, 351 [1924]. In einer Mitteilung in der Münchener Medizin. Wochenschr. (71, 1097 [1924]) führt Vaubel sogar auch örtliche Verätzungen durch Lötwasserdämpfe usw. auf Zinnwasserstoff zurück.

¹⁰⁾ K. W. G. Kastner, Grundzüge der Physik und Chemie (Bonn 1821); Archiv für die gesamte Naturlehre, herausgegeben von Dr. K. W. G. Kastner, 19, 423 [1830]. Wer die vagen Angaben Kastners im Original nachgelesen hat, wird verstehen, daß wir eine einmalige Nachprüfung und Widerlegung (s. A. Marschall, B. 52, 2020 [1919]) für ausreichend halten. Übrigens war schon Kastners Schüler Liebig weit davon entfernt, den chemischen Leistungen seines Lehrers eine „Palme zuzuerkennen“, wie dies Vaubel neuerdings tut (vergl. J. Voithard, Justus v. Liebig, Leipzig 1909, I, S. 23).

von Vaubel angeführten Reaktionen sind teils vieldeutig, teils in direktem Widerspruch zum Verhalten des Zinnwasserstoffs. Wir wollen aus Gründen der Platzersparnis dies nicht im einzelnen ausführen; wer sich dafür interessiert, möge selber die von Vaubel angegebenen Reaktionen mit denen vergleichen, welche wir in der nachstehenden Abhandlung unter Punkt 3d (chemische Eigenschaften des Zinnwasserstoffs) zusammengestellt haben.

Wir halten es für durchaus wahrscheinlich, daß sich Zinnwasserstoff-Gas in minimalen Spuren auch dann bildet, wenn man statt des Magnesiums Zink in eine salzsaure Zinnlösung einträgt; diese Spuren würden sich leicht nachweisen lassen, wenn Zinn ein radioaktives Isotop hätte¹¹⁾. Die großen Mengen aber, die Vaubel erhalten zu haben glaubt, und aus denen sich berechnen läßt, daß die Konzentration des Zinnwasserstoffs im gleichzeitig entwickelten Wasserstoff 40-mal so hoch gewesen sein müßte als bei unsern besten Verfahren, sind reine Täuschung¹²⁾. Wir können darum als zweckmäßigstes Verfahren zur Darstellung von Zinnwasserstoff nach wie vor nur die kathodische Reduktion von Zinnlösungen empfehlen.

2. Systematische Untersuchung der Zinnwasserstoff-Darstellung durch kathodische Reduktion.

Beim Versuch, diese Methode zur regelmäßigen Gewinnung von Zinnwasserstoff brauchbar zu machen, zeigten sich anfangs neue Schwierigkeiten. Die absolute Ausbeute an Zinnwasserstoff konnte zunächst nicht über 0.1 mg pro Stunde gesteigert werden, und nach der Kondensation der kathodisch entwickelten Gase in flüssiger Luft enthielt das Kondensat nicht über 1% Zinnwasserstoff. Auch diese geringe Ausbeute war noch äußerst schwankend und auch bei sorgfältigster Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen nicht sicher reproduzierbar. Deutlich war nur, daß sie an die Bedingung geknüpft war, daß die Konzentration des Zinns im Elektrolyten sehr gering gehalten wurde; bei einer Menge von mehr als 1 g Zinn im Liter blieb die Spiegelbildung im Marshschen Rohr vollkommen aus.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß sich Zinnwasserstoff aus einer schwefelsauren Zinnlösung nicht nur an Blei-, sondern auch an Zinn-Kathoden bildet; die Ausbeute scheint in beiden Fällen von derselben Größenordnung zu sein und bleibt auffallenderweise auch beim Gebrauch der Zinn-Kathoden an geringe Sn-Konzentration in der Lösung gebunden. Dagegen kann an diesen Kathoden die Bildung von Zinnwasserstoff auch in dem Falle beobachtet werden, wenn der Lösung von vornherein überhaupt kein Zinn zugesetzt wurde. Es ist wohl wahrscheinlich, daß zuerst immer geringe Mengen Zinn von der Kathode in die Lösung gehen, und dann erst ins Hydrid verwandelt werden¹³⁾.

¹¹⁾ vergl. den Nachweis der Bildung von Blei- und Wisnntwasserstoff beim Eintragen von Zink (F. Paneth u. A. Johannsen, B. 55. 2622, 2628 [1922]).

¹²⁾ Sonst wäre auch die von Vaubel angestellte Geruchsprobe kaum so harmlos verlaufen; vergl. eine bald folgende Mitteilung über die pharmakologischen Wirkungen von Zinnwasserstoff.

¹³⁾ Auch bei der Bildung des Tellurwasserstoffs (E. Erneyi, Z. a. Ch. 25, 313 [1900]) und des Antimonwasserstoffs (E. Newbery, Soc. 109, 1359, 1361 [1916]; F. Paneth, Z. El. Ch. 26, 453 [1920]; H. J. S. Sand, E. J. Weeks u. St. W. Worrell, Soc. 123, 456 [1923]) könnte derselbe Reaktionsmechanismus zur Erklärung herangezogen werden.

Untersuchungen über den Einfluß von Stromstärke und Stromdichte, Temperatur, Form und Vorbehandlung der Kathode (Präparierung nach Tafel¹⁴), Beladen mit Wasserstoff, Entfetten usw.), sorgfältigen Ausschluß von Fremdmetallspuren¹⁵) usw. führten zu keinem wesentlichen Fortschritt. Da die Ausbeute manchmal mit der Art der Blasenbildung an der Kathode in Zusammenhang zu stehen schien, versuchten wir dann, die Viscosität der Lösung durch Zusatz von Gelatine oder Glycerin zu erhöhen. Während der Versuch mit Glycerin völlig negativ verlief, zeigte sich beim Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten sofort eine starke Erhöhung der Ausbeute. Weitere Experimente bewiesen, daß auch andere organische Verbindungen — Kolloide wie Agar-Agar, Gummi arabicum und Dextrin, aber auch ein Krystalloid wie Zucker — ähnlich oder in noch stärkerem Maße erhöhend und stabilisierend die Zinnwasserstoff-Ausbeute beeinflussen.

Gelatine wirkt bereits bei einem Zusatz von 0.2% deutlich auf die Ausbeute. Wenn man in eine Elektrolysezelle, die wenig oder gar keinen Zinnwasserstoff gibt, 2—3 Blatt Gelatine einwirft, so beginnt in der Marshschen Röhre sofort die Abscheidung starker, nach 1—2 Min. bereits undurchsichtiger Spiegel. Es entstehen in diesem Falle nicht graue Metall-, sondern nur braune „Sulfür“-Spiegel (vergl. die nächste Abhandlung, S. 1900). Bei einer Erhöhung der Gelatine-Konzentration steigt die Ausbeute zunächst und erreicht bereits unter 1% ein Maximum (rund 1.5 mg Zinnwasserstoff pro Stunde).

Dextrin wirkt noch stärker als Gelatine, und zwar bilden sich hier nur graue Metallspiegel vor der Flamme; die Menge der Begleitgase ist kleiner als bei der Gelatine, die Ausbeute an Zinnwasserstoff bei sonst gleichen Bedingungen dagegen höher (2—3 mg pro Stunde). Von verschiedenen Dextrin-Sorten scheinen die stärker abgebauten „zucker-ähnlichen“ besser zu wirken als die höher molekularen „stärke-ähnlichen“; dem entspricht auch, daß Stärke an sich zunächst keine Wirkung auf die Ausbeute ausübt, wohl aber Zucker in hohem Maße. Von den Handelsorten des Dextrins sind daher die gelben, die im allgemeinen stärker abgebaut sind¹⁶) und mit Jod nur eine Braun- und keine Blaufärbung mehr geben, bei der Zinnwasserstoff-Darstellung den weißen vorzuziehen. Das Maximum der Wirkung wird bei Dextrin, ähnlich wie bei Gelatine, schon unter 1% Dextrin-Gehalt erreicht. Der Einfluß von Agar-Agar und Gummi arabicum scheint dem von Dextrin ähnlich, aber schwächer zu sein. Traubenzucker wirkt ähnlich oder noch stärker als Dextrin, aber erst bei bedeutend höheren Konzentrationen. Bei einem Gehalt von 12% war das Maximum noch nicht erreicht; eine weitere Erhöhung war wegen der zunehmenden Viscosität und der damit verbundenen Schaumbildung an der Kathode untunlich. Unwirksam wurden befunden: Stärke, Kieselsäure (Wasserglas in saurer Lösung), Glycerin und Weinsäure.

Bei Anwendung von Dextrin oder Gelatine war die Ausbeute nicht nur absolut um das 10—30-fache gesteigert, sondern auch, was noch wesentlicher ist, konstant. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde immer mit einem Zusatz von ca. 0.5% Dextrin zum Elektrolyten gearbeitet^{16a}). Die frischen Blei-Kathoden brauchen dann eine „Einlaufszeit“ von 15—30 Min.; sie werden in einigen Stunden schwarz und bedecken sich mit einer

¹⁴) J. Tafel, Ph. Ch. **34**, 187, 191 [1900]; J. Tafel u. K. Naumann, Ph. Ch. **50**, 713, 716 [1905].

¹⁵) Als Elektrodenmaterial wurde bei diesen Versuchen stets reinstes Blei „Marke Kahlbaum“ benutzt.

¹⁶) s. z. B. F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem. III (Berlin 1916), 770.

^{16a}) Über die Apparatur, mit der die Versuche ausgeführt wurden, sowie über die Art der Ausbeutebestimmung siehe am Schluß dieses Artikels.

lockeren, schwammigen Bleischicht¹⁷⁾; an solchen tiefschwarzen Kathoden bleibt dann die hohe Ausbeute unbegrenzt lange Zeit erhalten, wenn man alle 6—8 Stdn. für Erneuerung des Elektrolyten sorgt. Erst die durch Dextrin-Zusatz erreichte Konstanz ermöglichte eine systematische Untersuchung der anderen Bedingungen der Elektrolyse, deren Ergebnisse natürlich nicht ohne weiteres auf die Zinnwasserstoff-Darstellung aus reiner, dextrin-freier Schwefelsäure übertragbar sind.

Es zeigte sich, daß die Ausbeute in Anwesenheit von Dextrin (sowie auch Gelatine) mit der Stromstärke wächst, und zwar scheint sie sich bei der Verdoppelung der Stromstärke etwas mehr als zu verdoppeln. Es wurden bei den Vorversuchen Stromstärken von 4—20 Amp. angewandt, später aber immer mit 12—15 Amp. gearbeitet, da bei diesen Stromstärken eine Überhitzung der Lösung und Zersetzung des Dextrins — hauptsächlich in den Poren der Tonzellen — durch Kühlung mit fließendem Wasser noch leicht zu vermeiden ist.

Von der Stromdichte ist, wie Versuche mit verschiedenen Kathodenflächen bei konstant gehaltenen Strömen zeigten, die Ausbeute in einem Bereich zwischen 0.5 und 7.5 Amp. pro qcm vollkommen unabhängig. Von der Zinn-Konzentration wird sie in Anwesenheit aller organischen Zusätze und an Kathoden von verschiedenstem Material (Blei, Cadmium, Platin) immer in derselben Weise, wie es oben für reine Schwefelsäure an Blei-Kathoden ausgeführt worden ist, beeinflußt: Bei sehr geringen Konzentrationen steigt sie mit der Konzentration, fällt dann aber bei weiterem Zinn-Zusatz rasch auf Null; ein Maximum scheint immer bereits unter 0.02% Sn erreicht zu werden. Das Zinn wirkt in diesem Falle gerade so, wie andere „fremde“ Metalle, z. B. Kupfer, deren Zusatz zum Elektrolyten die Ausbeute an Zinnwasserstoff sofort vernichtet. Schwächer scheinen Zink und Eisen zu stören. Vom theoretischen Standpunkte am interessantesten ist die Tatsache, daß auch bei Anwendung von Zinn-Kathoden die Erhöhung des Zinn-Gehalts in der Lösung vernichtend auf die Ausbeute wirkt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Zinnwasserstoff-Bildung ist ziemlich gering. Bei 600 ccm Elektrolyt, 15 Amp. Stromstärke und einer Kühlung, wie sie in der nachstehenden Abhandlung (s. S. 1891) beschrieben wird, beträgt die durchschnittliche Temperatur des Bades 50—60°. Bei intensiver Eiskühlung, wobei die Temperatur auf 20—30° sinkt, ist keine Verschlechterung der Ausbeute zu bemerken; dagegen scheint sie in den Fällen, wo sich die Flüssigkeit an der Kathode fast bis zum Sieden erhitzt, ein wenig nachzulassen.

Alle beschriebenen Versuche beziehen sich auf Blei-Kathoden und -Anoden. Bei Anwendung von Anoden aus Platin scheinen Störungen öfter vorzukommen als bei Anwendung solcher aus Blei. Ein Zusatz von Bleiacetat zur Lösung genügt oftmals, um die Störung aufzuheben¹⁸⁾. Die Blei-Anoden üben vielleicht automatisch eine ähnliche regulierende Wirkung aus, indem der Elektrolyt ständig an Blei gesättigt bleibt.

Versuche mit Kathoden aus anderem Material zeigten, daß die Zinnwasserstoff-Bildung in Anwesenheit von Dextrin sich auch an Kathoden aus

¹⁷⁾ In reiner Säure werden die Kathoden während der Elektrolyse mattgrau; über die Ursache s. F. H. Getman, Am. Soc. 38, 792 [1916].

¹⁸⁾ vergl. J. Tafel, Ph. Ch. 34, 187, 190 [1900], sowie H. J. S. Sand u. J. E. Hackford, Soc. 85, 1018, 1026 [1904].

Zinn, Cadmium und Platin nachweisen läßt. Nach dem Aussehen der Spiegel beurteilt, muß die Ausbeute von derselben Größenordnung sein wie an Blei-Kathoden. Dagegen konnten beim Gebrauch von Zink- und Quecksilber-Kathoden keine Spiegel erhalten werden; ebensowenig mit amalgamierten Zink- und Blei-Kathoden. Bei längerer Elektrolyse mit Kohle-Kathoden zeigten sich sehr schwache Spiegel, die nach ihrer Löslichkeit in konz. Salzsäure vermutlich auch Zinnspiegel waren. An Zinn-Kathoden kann Zinnwasserstoff auch in Abwesenheit des Zinns in der Lösung (vergl. S. 1879) gewonnen werden; die Ausbeute wird auch in diesem Fall durch Dextrin auf ein Vielfaches erhöht und stabilisiert. Auch lange Zeit in Betrieb gewesene, schwarz und schwammig gewordene Blei-Kathoden sind imstande, in zinnfreier Säure Zinnwasserstoff zu liefern — ein Beweis, daß sich Zinn im Laufe der Elektrolyse in geringen Mengen an der Blei-Kathode abscheidet, ohne dadurch ihre Wirksamkeit zu vernichten; dagegen wirkt die Erhöhung der Zinn-Konzentration in der Lösung in allen Fällen lähmend auf die Reaktion.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in Anwesenheit von Dextrin die Bildung von Zinnwasserstoff an allen bisher untersuchten unangreifbaren oder schwer angreifbaren Kathoden vor sich geht, nicht aber an solchen, die sich — wie die Zink-Kathoden — auch während des Stromdurchgangs schnell auflösen, oder solchen, deren Oberfläche — wie die der Quecksilber-Kathoden¹⁹⁾ — ständig erneuert wird.

Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß Versuche, Zinnwasserstoff an Blei-Kathoden aus alkalischer Lösung darzustellen, zu keinem positiven Resultat geführt haben. Dasselbe wurde von Sand und Hackford²⁰⁾ bei ihren Versuchen über elektrolytische Arsenwasserstoff-Bildung gefunden. Obwohl Zinnwasserstoff gegen kalte, mäßig konz. Alkalien beständiger ist als Arsenwasserstoff, erscheint es dennoch nicht ausgeschlossen, daß von der heißen Lauge in beiden Fällen die zunächst gebildeten Hydride sofort wieder zersetzt werden.

3. Theoretisches zum Mechanismus der elektrolytischen Zinnwasserstoff-Darstellung; Zusammenhang mit der Überspannung.

Die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen empirischen Regeln für die Erzielung einer guten Ausbeute, die zum Teil recht überraschend sind — man denke etwa an die außerordentliche Steigerung durch Zusatz von Dextrin und an die völlige Vernichtung durch vermehrten Zinn-Gehalt — verlangen nach einer theoretischen Erklärung. Der Vorgang ist zu verwickelt, als daß man erwarten könnte, ihn ohne ausgedehnte, eigens zu diesem Zweck angestellte Untersuchungen völlig zu klären; doch scheint uns, daß die zunächst nicht recht verständlichen Erscheinungen bereits durch Heranziehung analoger in der Literatur vorliegender Beobachtungen eine weitgehende Aufhellung erfahren. In erster Linie kommen hier die bei Messung der Überspannung gemachten Erfahrungen in Betracht; denn man muß sich jedenfalls, wie wir es von Anfang an bei der Wahl der elektrochemischen Bedingungen getan haben, von dem Gesichtspunkt leiten lassen, daß die Vereinigung des Zinns mit Wasserstoff ein äußerst schwieriger Reduktionsvorgang ist, der einer besonders gesteigerten Reduktionskraft des kathodisch entwickelten Wasserstoffs bedarf. Diese Steigerung der Reduktionskraft wird durch den Potential-

¹⁹⁾ vergl. S. Dunnill, Soc. 119, 1081, 1083 [1921].

²⁰⁾ H. J. S. Sand u. J. E. Hackford, Soc. 85, 1018, 1026 [1904].

sprung an der Kathode, mit anderen Worten durch die sogenannte Wasserstoff-Überspannung²¹⁾ bestimmt, wie das zuerst Haber²²⁾ bei der Reduktion organischer Nichtelektrolyte an verschiedenen stark polarisierten Platin-Kathoden und Tafel²³⁾ bei der Reduktion schwer reduzierbarer organischer Basen an Kathoden aus verschiedenem Material erkannt haben.

Wenn man die zahlreichen Arbeiten, die einen Zusammenhang zwischen Elektrodenmaterial und anderen Bedingungen der Elektrolyse einerseits und der Reduktionskraft des kathodischen Wasserstoffs andererseits aufgedeckt haben²⁴⁾, mit den Resultaten der Potentialmessungen unter ähnlichen Bedingungen vergleicht, so kann man sagen, daß alle Faktoren, die für den Reduktionsvorgang maßgebend sind, stets auch auf die Höhe der Überspannung von Einfluß befunden wurden. Bevor man irgendwelche weitere katalytische Einflüsse zur Erklärung des Reduktionsvorganges hinzu zieht, muß man berücksichtigen, daß die Überspannung nicht nur von Elektrodenmaterial, Stromdichte, Temperatur und Geschichte der Elektrode abhängig ist, sondern auch von allen im Elektrolyt befindlichen Stoffen, so daß man zur Beurteilung des Reduktionsvorganges nicht nur die Überspannung an der benutzten Kathode im „reinen“ Elektrolyten, sondern auch die Veränderung, die sie durch den Zusatz der zur Reduktion bestimmten Substanz erleidet, und die meistens nicht gemessen worden ist, kennen müßte²⁵⁾.

Daß auch für die kathodische Bildung der gasförmigen Hydride²⁶⁾ das Potential der Kathode maßgebend ist, ließen auf indirektem Wege schon die Arbeiten von Harkins²⁷⁾ über die Störung der Marshschen Probe durch Hg, Pt, Ag, Pd, Ni und Co (also durch Metalle mit geringer Überspannung²⁸⁾) vermuten, ebenso die Resultate

²¹⁾ Die Literatur über die Theorie der Überspannungserscheinungen sowie über die verschiedenen Methoden zu ihrer Messung und über den Zusammenhang zwischen Überspannung und kathodischer Reduktion ist in der letzten Zeit außerordentlich angewachsen, ohne daß eine endgültige Klärung der Sachlage herbeigeführt worden wäre. Ein vollständiges Verzeichnis der hierher gehörigen Arbeiten findet sich in der Dissertation von E. Rabinowitsch, Berlin 1924.

²²⁾ F. Haber, Ph. Ch. **32**, 255 [1900]. ²³⁾ J. Tafel, Ph. Ch. **34**, 187 [1900].

²⁴⁾ F. Haber, Ph. Ch. **32**, 255 [1900]; Z. El. Ch. **4**, 506 [1897]; F. Haber u. R. Ruß, Ph. Ch. **47**, 257 [1904]; R. Ruß, Ph. Ch. **44**, 641 [1903]; F. B. Ahrens, Z. El. Ch. **2**, 577 [1896]; Voigt, Elektrochem. Ztschr. **1**, 126 [1897]; A. L. Voegelé, Journ. of phys. Chem. **3**, 577 [1899]; K. Elbs, Z. El. Ch. **2**, 472 [1895], **7**, 589 [1900]; K. Ulsch, Z. El. Ch. **3**, 546 [1897]; F. Foerster, Z. El. Ch. **4**, 386 [1898]; A. Binz, Z. El. Ch. **5**, 5, 103 [1898]; A. Binz u. A. Hagenbach, Z. El. Ch. **6**, 261 [1899]; J. Tafel, Ph. Ch. **34**, 187 [1900]; J. Tafel u. K. Schmitz, Z. El. Ch. **8**, 281 [1902]; J. Tafel, Ph. Ch. **50**, 641 [1905]; J. Tafel u. K. Naumann, Ph. Ch. **50**, 713 [1905]; Boehringer u. Söhne, D. R. P. 116942 [1900]; A. Chilesotti, Z. El. Ch. **12**, 146, 197 [1906]; E. Müller u. S. Weber, Z. El. Ch. **9**, 955 [1903]; E. Müller u. F. Spitzer, Z. El. Ch. **11**, 509 [1905]; W. Loeb, Z. El. Ch. **7**, 300, 320, 333 [1901], **9**, 753 [1903]; Ph. Ch. **34**, 641 [1900]; G. Zerbe, Z. El. Ch. **18**, 619 [1912]; D. A. Mac Innes u. A. W. Contieri, Am. Soc. **41**, 2013 [1919].

²⁵⁾ vergl. z. B. die Erniedrigung der Wasserstoff-Überspannung am Zinn durch Kaffein, die zur Unwirksamkeit der Zinn-Kathoden bei der Kaffein-Reduktion führt (J. Tafel u. K. Naumann, Ph. Ch. **50**, 713, 715 [1905]).

²⁶⁾ Die Bildung von festen Hydriden an der Kathodenoberfläche wurde mehrmals vermutet (E. Duter, C. r. **109**, 108 [1889]; F. Haber, Z. El. Ch. **8**, 541, 550 [1902]) und als Ursache (nicht als Folge) der Überspannung betrachtet, niemals aber einwandfrei bewiesen. E. Newbery (Soc. **109**, 1107, 1358 [1916], **123**, 1745 [1923]) gründete seine Theorie der Überspannung auf die Annahme eines ganzen Systems fester Hydride, deren jedem eine bestimmte Lösungstension der H-Ionen zukommen sollte. G. Grube (s. Z. Ang. **37**, 464 [1924]) sieht in entsprechender Weise den gasförmigen Arsenwasserstoff als Ursache der Überspannung an Arsen-Kathoden an.

²⁷⁾ W. D. Harkins, Am. Soc. **32**, 518 [1910]. ²⁸⁾ Über Quecksilber vergl. S. 1886.

von Sand und Hackford²⁹⁾ über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Arsenwasserstoff-Bildung; direkt bewiesen wurde diese Vermutung durch die Arbeit von Sand, Weeks und Worrell³⁰⁾, die die Ausbeuten von Antimonwasserstoff an Antimon-Kathoden und gleichzeitig die an der Kathode herrschende Überspannung maßen und die Veränderungen der beiden Größen stets einander parallel fanden.

Bei der Bildung des Hydrids eines in der Lösung befindlichen Metalls — wie wir sie bei der Zinnwasserstoff-Darstellung an Blei-Kathoden vor uns haben — liegt der Fall noch etwas verwickelter, denn hier muß auch die Wirkung der in der Lösung befindlichen Metall-Ionen auf die Überspannung in Betracht gezogen werden. Daß die Überspannung durch Fremdmetalle stark erniedrigt werden kann, fand schon Tafel³¹⁾. Westrip³²⁾ stellte aber fest, daß die Wasserstoff-Überspannung der Zink-Kathode auch durch den Zusatz von Zinksulfat zur Lösung beeinträchtigt wird, und zwar bereits bei einer Konzentration von 0.01 % Zink in der Lösung; auch fand er, daß die Überspannung an Zink-Kathoden in Anwesenheit von Kupfer in der Lösung geringer ist als die Überspannung an Kupfer-Kathoden in reiner Säure, so daß die Erniedrigung der Überspannung nicht — wie es Tafel versuchte — nur durch die Bildung einer Kupferschicht an der Kathode zu erklären ist. Andererseits fand Westrip, daß die schädigende Wirkung eines Metalls auf die Überspannung durch seine quantitative Verwandlung in das Hydrid behoben werden kann; aus diesem Grunde übt Antimon nur bei geringen, nicht aber bei hohen Stromdichten eine schädigende Wirkung auf die Wasserstoff-Überspannung an Zink-Kathoden aus.

Wenn man aber im Speziellen die oben mitgeteilten Ergebnisse der Zinnwasserstoff-Elektrolyse mit den Resultaten der Überspannungsforschung vergleicht, so scheinen sie im ersten Augenblick einander in manchen Beziehungen zu widersprechen. Zink- und Quecksilber-Kathoden, an welchen keine Zinnwasserstoff-Bildung festgestellt wurde (S. 1882), besitzen nach den meisten Potentialmessungen die höchste Überspannung; dagegen ist die Überspannung an Platin minimal, und nichtsdestoweniger wurde an Platin-Kathoden die Entstehung des Zinnwasserstoffs in guter Ausbeute festgestellt. Auch die Unabhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte scheint der allgemein angenommenen Abhängigkeit der Überspannung von dieser Größe zu widersprechen.

Demgegenüber muß aber berücksichtigt werden, daß sich die üblichen „Überspannungstabellen“³³⁾ stets auf die Wasserstoff-Entwicklung in reiner Säure beziehen. Marie³⁴⁾ hat als erster festgestellt, daß die Überspannung durch Kolloide — Gelatine, Gummi usw. — wesentlich erhöht wird. Thiel und Breuning³⁵⁾ fanden, daß nichtkolloidale organische „bathotone“ Stoffe, wie Amylalkohol, Buttersäure, Heptylsäure dieselbe Wirkung auf die Überspannung ausüben. Newbery³⁶⁾ stellte fest, daß die Wirkung von Gelatine besonders bei hohen Stromdichten bemerkbar wird und daß sie sich vor allem in der Veränderung des Zeiteffekts der Überspannung äußert,

²⁹⁾ H. J. S. Sand u. J. E. Hackford, loc. cit., 1024.

³⁰⁾ H. J. S. Sand, E. J. Weeks u. St. W. Worrell, loc. cit.

³¹⁾ J. Tafel, Ph. Ch. **34**, 192 [1900]. ³²⁾ G. Westrip, Soc. **125**, 1112 [1924].

³³⁾ siehe solche z. B. bei W. A. Caspari, Ph. Ch. **30**, 89 [1899]; E. Müller, Z. a. Ch. **26**, 1 [1901]; J. Tafel, Ph. Ch. **50**, 641 [1905]; A. Thiel u. E. Breuning, Z. a. Ch. **83**, 329 [1913]; E. Newbery, Soc. **109**, 1051 [1916].

³⁴⁾ M. Marie, C. r. **147**, 1400 [1908]. Am Schluß der Arbeit macht Marie die Vorhersage, daß sonst unmögliche kathodische Reduktionen mit Hilfe der Kolloide durchführbar werden könnten.

³⁵⁾ A. Thiel u. E. Breuning, loc. cit.

³⁶⁾ E. Newbery, Soc. **105**, 2410, 2425 [1919].

indem das Polarisationsmaximum, das in reiner Säure nach verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht wird, und dem ein Abfall der Überspannung folgt, nach Kolloid-Zusatz verschwindet, so daß die Überspannung bei längerer Elektrolyse wächst, ohne auch nach 24 Stdn. ein Maximum zu erreichen. Isgarischew³⁷⁾, der die Überspannung als Folge der langsamen Dehydratation der Ionen erklären will, untersuchte den Einfluß der Kolloide auf die Überspannung besonders eingehend. Er fand, daß die Polarisation bei Zusatz von Gelatine, Dextrin, Gummi, Eiweiß sowie auch von Zucker zuerst rasch wächst, ein Maximum erreicht und dann langsam wieder fällt³⁸⁾, und daß die Erhöhung der Überspannung durch Kolloide nicht (wie Marie es meinte), durch die Veränderung der Viscosität und auch nicht (wie Thiel und Breuning es zu beweisen suchten) durch die Änderung der Oberflächenspannung zu erklären sei; er nahm an, daß die Ursache dieser Erhöhung in der Entstehung komplexer Gebilde aus Kolloidteilchen (sowie aus Zuckermolekülen) und Wasserstoff-Ionen liege³⁹⁾.

Im Licht der eben erwähnten Untersuchungen kann man kaum zweifeln, daß die auffallend starke Wirkung der Kolloide auf die Zinnwasserstoff-Bildung ebenfalls auf der Erhöhung und Stabilisierung der Überspannung beruht⁴⁰⁾.

Daß Gelatine, Dextrin und Gummi arabicum zu den wirksamsten Zusätzen gehören, ist auch auf Grund aller diesbezüglichen Potentialmessungen zu erwarten. Die Unwirksamkeit der Kieselsäure (S. 1880) findet ihre Bestätigung in den Messungen von Sand und Black⁴¹⁾, die Unwirksamkeit des Alkohols (Glycerin, S. 1880) in den Messungen von Marie⁴²⁾. Schließlich findet auch die starke Wirkung des Zuckers auf die Zinnwasserstoff-Bildung ihr Analogon in dem neuerdings von Isgarischew festgestellten Einfluß des Zuckers auf die Überspannung. Auch die Wirkungen verschiedener Dextrin-, Gelatine- und Zucker-Konzentrationen (S. 1880) entsprechen durchaus dem, was über die Polarisationsmaxima in Anwesenheit dieser Verbindungen bekannt ist. Isgarischew fand bei Anwendung von Gelatine ein Maximum der Wasserstoff-Polarisation bei ca. 1 %, der Metall-Polarisation bei 0.03—0.3 %, Westrip bei 0.1 %. Nach unseren Messungen erreicht die Ausbeute an Zinnwasserstoff ihr Maximum ungefähr bei 1 % Gelatine und Dextrin. Dagegen ist, wie erwähnt (S. 1880), bei Zucker eine viel höhere Konzentration erforderlich; nun haben aber auch die Messungen von Isgarischew gezeigt, daß beim Zucker das Polarisationsmaximum erst einer Konzentration von 30 % entspricht; eine solche Konzentration konnte bei der Elektrolyse nicht erreicht (s. S. 1880) und dementsprechend auch kein Maximum der Ausbeute festgestellt werden.

Bei den Versuchen über die Zinnwasserstoff-Darstellung waren die Stromdichten stets sehr hoch (0.5—7.5 Amp. pro qcm). Nach Newbery ist aber die Kolloidwirkung

³⁷⁾ N. Isgarischew u. S. Berkman, Z. El. Ch. **28**, 40, 47 [1922]; s. auch *H.* **49**, 573 [1917], **50**, 225, 230, 236, 245 [1918] u. *Kolloidchemische Beihefte* **14**, 25 [1921].

³⁸⁾ Auch G. Westrip, loc. cit., fand ein Maximum der Überspannung bei bestimmter Gelatine-Konzentration.

³⁹⁾ Eine ähnliche Erklärung geben A. I. Fergusson u. W. G. France sowie W. G. France u. W. H. Moran (*Am. Soc.* **43**, 216 [1921], **46**, 19 [1924]) für die Wirkung der Gelatine auf die Überführungszahlen der Säuren, sowie R. Audubert (*C. r.* **176**, 838 [1923]) für ihre Wirkung auf die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten.

⁴⁰⁾ vergl. allerdings die Wirkung, die Gelatine gelegentlich auch auf nichtelektrolytische Reaktionen hat. (Z. B. F. Raschig, Schwefel- u. Stickstoffstudien [Leipzig 1924], S. 50; A. Findley u. W. Thomas, *Soc.* **119**, 170 [1921], **125**, 1244 [1924].)

⁴¹⁾ H. J. S. Sand u. T. P. Black, *Ph. Ch.* **70**, 496, 507 [1910]; die Messungen beziehen sich in diesem Falle auf Metall-, nicht auf Wasserstoff-Überspannung.

⁴²⁾ M. Marie, loc. cit.

bei hohen Stromdichten besonders auffallend. Wir müssen also annehmen, daß bei den Bedingungen der Zinnwasserstoff-Elektrolyse der Einfluß der Kolloide auf die Überspannung so stark wird, daß selbst Platin-Kathoden, die in reiner Säure nur eine sehr geringe Überspannung besitzen, den Wasserstoff mit sehr hoher Reduktionskraft entwickeln⁴³⁾. Daß die Kathoden in Anwesenheit von Dextrin unbegrenzt lange ihre Wirksamkeit behalten, entspricht durchaus einer anderen Beobachtung von Newbery, nämlich der bereits erwähnten Veränderung des Zeiteffekts der Überspannung durch die Kolloide. Derselbe Forscher fand auch, daß die Kathoden in Anwesenheit von Kolloiden nicht sofort die volle Überspannung zeigten; nach seiner Auffassung dringen die Kolloide in die Kathodenoberfläche hinein, wozu eine gewisse Zeit notwendig ist. Mit dieser Beobachtung ist die „Einlaufzeit“ der Kathoden bei der Zinnwasserstoff-Darstellung (S. 1880) zu vergleichen.

Daß Zink-Kathoden (auch in Gegenwart von Dextrin) bei der Zinnwasserstoff-Darstellung versagen, kann dadurch erklärt werden, daß sie sich in der Säure trotz des Stromdurchganges rasch auflösen, wodurch größere Mengen Zink-Ionen in die Lösung gehen; nach den Potentialmessungen von Westrip aber erniedrigt ihre Anwesenheit in der Lösung das Potential der Zink-Kathoden beträchtlich. Und wenn man die Kolloidwirkung auf die Überspannung — mit Westrip — als Folge der Ausbildung einer Protektionsschicht auf der Kathodenoberfläche ansieht, so ist es auch verständlich, daß die Entstehung einer solchen Schicht auf der ständig sich erneuernden Oberfläche der Zink-Kathode unmöglich ist.

Für das Versagen der Quecksilber-Kathoden (S. 1882) kann man auch leicht eine Analogie in den Überspannungsmessungen finden. Bei keinem Metall widersprechen einander die Messungen verschiedener Autoren so stark wie beim Quecksilber⁴⁴⁾. Beim Vergleich der Arbeiten bekommt man den Eindruck, daß dieses Element unter bestimmten Bedingungen tatsächlich die höchste Überspannung besitzt, sie aber sehr leicht wieder verliert; ja nach Newbery soll sich beim Quecksilber bei hohen Stromdichten die Überspannung sogar in eine „Unterspannung“ verwandeln. Diese Schwankungen scheinen mit der flüssigen Natur des Quecksilbers verknüpft zu sein, und die Erklärung ist wieder in der ständigen Erneuerung der Oberfläche zu suchen, wozu die durch den Stromdurchgang hervorgerufenen Strömungen genügen dürften⁴⁵⁾. Ganz entsprechend schwanken auch die Angaben über die Reduktionskraft der Quecksilber-Kathoden: nach Tafel lassen sich an ihnen die schwierigsten Reduktionen so gut oder noch besser als an Blei-Kathoden durchführen; dagegen gibt z. B. Chilesotti^{46) 1)} an, daß die Reduktion der Molybdänsäure, die an Kathoden aus Blei glatt, an solchen aus Platin etwas schwieriger vor sich geht, an Quecksilber-Kathoden undurchführbar ist. Auch in den Untersuchungen über die Bildung gasförmiger Hydride finden wir denselben Widerspruch. Nach Sand und Hackford⁴⁶⁾ kann an Quecksilber-Kathoden kein Arsenwasserstoff aus Arseniaten gewonnen werden (sie werden nur zu Arseniten reduziert); dagegen schreiben Ramberg⁴⁷⁾ sowie Blumenberg⁴⁸⁾ die Benutzung der Quecksilber-Kathoden bei der Arsenwasserstoff-Darstellung (letzterer auch bei der Darstellung des Antimon- und Phosphorwasserstoffes) geradezu vor. Die Reduktionskraft der Quecksilber-Kathoden scheint also in hohem Maße von den speziellen Versuchsbedingungen (Kathodenform, Stromdichte usw.) abhängig zu sein. Bei den ersten Versuchen über die elektrochemische Zinnwasserstoff-Darstellung ohne Kolloid-Zusatz⁴⁹⁾, die in einer anderen Apparatur

⁴³⁾ Allerdings ist auch mit der Möglichkeit einer merklichen Zinn-Bedeckung der Platin-Kathode unmittelbar nach Stromschluß zu rechnen.

⁴⁴⁾ Mit Messungen an Quecksilber haben sich speziell beschäftigt G. N. Lewis u. R. F. Jackson, Ph. Ch. **56**, 193 [1906]; E. Newbery, Soc. **121**, 7 [1922]; S. Dunnill, Soc. **119**, 1081 [1921]; E. Liebreich u. W. Wiederhold, Z. El. Ch. **30**, 263 [1924].

⁴⁵⁾ S. Dunnill, loc. cit. ^{46a)} A. Chilesotti, loc. cit.

⁴⁶⁾ H. J. Sand u. J. E. Hackford, Soc. **85**, 1018, 1023 [1904].

⁴⁷⁾ L. Ramberg, Lunds Univers. Arsskrift **14**, Nr. 21 [1918]; C. **1919**, I 905.

⁴⁸⁾ H. Blumenberg, Amer. Pat. 1 375 819 (1919); C. **1922**, II 559.

⁴⁹⁾ Z. El. Ch. **28**, 97 [1923]; s. auch Ellen Schön, Dissertat., Hamburg 1922.

und mit geringerer Stromstärke ausgeführt wurden, konnte denn auch die Bildung des Zinnwasserstoffs (im Widerspruch zu den Resultaten der späteren Experimente, s. S. 1882) einwandfrei beobachtet werden.

Die amalgamierten Zink- und Blei-Kathoden, die nach Newbery die höchste Überspannung besitzen, wurden bei der Zinnwasserstoff-Darstellung ebenso unwirksam befunden wie die Quecksilber-Kathoden. Doch ist hier auch die Bemerkung von Newbery zu beachten, daß sich die amalgamierten Kathoden — besonders leicht in Anwesenheit organischer reduzierbarer Stoffe (also z. B. des Dextrins!) — mit einer grauen Schicht von „staubigem“ Quecksilber zu bedecken pflegen, wobei ihre Überspannung verloren geht⁵⁰⁾.

Man kann also sagen, daß die bei der Zinnwasserstoff-Darstellung gemachten Beobachtungen, soweit sie den Einfluß des Elektrodenmaterials erkennen lassen, den Ergebnissen der Überspannungsmessungen zum mindesten nicht widersprechen, und insoweit sie die Wirkung der Zusätze (Gelatine, Dextrin, Zucker usw.) betreffen, mit diesen Ergebnissen in geradezu auffallender Weise parallel laufen.

Was nun die erwähnte Unabhängigkeit der Ausbeute an Zinnwasserstoff von der Stromdichte anbelangt, so ist die Erklärung wohl darin zu suchen, daß alle von uns angewendeten Stromdichten sehr hoch im Vergleich zu den bei allen Überspannungsmessungen gebrauchten waren. Nun fanden aber Sand, Weeks und Worrell^{50a)} an Antimon-Kathoden, daß die Überspannung mit der Stromdichte nur bis zu einem bestimmten Maximum wächst und bei weiterer Erhöhung der Stromdichte konstant bleibt; gleichzeitig erreicht auch die Ausbeute an Antimonwasserstoff ihr Maximum. Es ist also wahrscheinlich, daß wir uns bei der Zinnwasserstoff-Elektrolyse immer in dem Stromdichte-Gebiet bewegten, wo die Überspannung — und dementsprechend auch die Ausbeute an Hydrid — von der Stromdichte nicht mehr abhängt.

Wir haben gefunden, daß die Ausbeute an Zinnwasserstoff ungefähr mit der Stromstärke ansteigt. Auch Tafel fand bei seinen Reduktionen mit Überspannung eine Proportionalität zwischen Stromstärke und Ausbeute; bei allen Messungen der Überspannung scheint stets nur ihre Abhängigkeit von der Stromdichte und nicht von der Stromstärke geprüft worden zu sein⁵¹⁾.

Die Ergebnisse von Westrip über die Erniedrigung der Wasserstoff-Überspannung an Zink durch geringe Mengen Zinksulfat in der Lösung machen schließlich auch die besonders bei Benutzung der Zinn-Kathoden auffallende (s. S. 1881) Bedeutung der Zinn-Konzentration im Elektrolyten für die Ausbeute an Zinnhydrid verständlich.

Zur vollständigen Erklärung des Mechanismus der Zinnwasserstoff-Bildung muß aber noch ein Umstand in Betracht gezogen werden: Nicht nur bei der Wasserstoff-Entwicklung, sondern auch bei der elektrolytischen Metallabscheidung können Überspannungserscheinungen auftreten; wenn auch diese Metallüberspannungen in reiner Säure verhältnismäßig gering sind⁵²⁾, so werden gerade sie durch Kolloid-Zusatz besonders stark erhöht.

⁵⁰⁾ vergl. über die Wirkung amalgamierter Kathoden auch J. Tafel, Ph. Ch. **34**, 187, 216 [1900].

^{50a)} H. J. Sand, E. J. Weeks u. St. W. Worrell, loc. cit.

⁵¹⁾ vergl. allerdings die Erwähnung dieser Abhängigkeit bei W. Loeb, Z. El. Ch. **9**, 753 [1903].

⁵²⁾ siehe E. Newbery, Am. Soc. **91**, 470 [1917].

So fanden Sand und Black⁵³⁾ bei einem Gelatine-Zusatz in manchen Fällen eine Erhöhung des „Übergangswiderstandes“ bei galvanischer Metallabscheidung um das Zehnfache⁵⁴⁾. Dagegen können bei Legierungsbildung mit dem Kathodenmaterial Metallunterspannungen auftreten, die der Wasserstoff-Unterspannung an Palladium-Kathoden analog sind. Coehn und Dannenberg⁵⁵⁾ haben gezeigt, daß diese Unterspannungen besonders oft an Quecksilber-Kathoden auftreten — eine Beobachtung, die für die Beurteilung des Versagens der Hg-Kathoden bei der Arsen- und Zinnwasserstoff-Elektrolyse in Betracht zu ziehen ist.

Die normalen Abscheidungspotentiale des Wasserstoffes und des Zinns liegen einander sehr nahe ($\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++} = -0.10$ Volt). Durch die Überspannungserscheinungen werden aber beide in schwer zu übersehender Weise beeinflusst, besonders wenn man bedenkt, daß ebenso wie die Wasserstoff-Überspannung von der Anwesenheit der Metall-Ionen beeinflusst wird, auch umgekehrt die Wasserstoff-Ionen das Abscheidungspotential des Metalls verändern dürften. Durch den Kolloid-Zusatz endlich können beide Abscheidungspotentiale und dementsprechend auch das Verhältnis, in dem die Wasserstoff- und Metall-Ionen zur Entladung kommen, verändert werden⁵⁶⁾.

Man sieht, daß die Verhältnisse bei der kathodischen Zinnwasserstoff-Bildung ziemlich kompliziert liegen; man kann aber annehmen, daß für die Ausbeute an Zinnwasserstoff eine möglichst hohe Konzentration der beiden Reaktionsteilnehmer — des „Überspannungs-Wasserstoffs“ und des „Überspannungs-Metalls“⁵⁷⁾ notwendig ist. Die Konzentration des Zinnwasserstoffs im gleichzeitig kathodisch entwickelten Wasserstoff beträgt bei unseren Versuchen im günstigsten Fall ca. 1:10 000, ist dann also von derselben Größenordnung wie das Verhältnis der Zinn-ionen-Konzentration zu der Wasserstoff-ionen-Konzentration in der Lösung.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß, wenn es gelingen könnte, die Konzentration des Zinns in der Lösung zu erhöhen, ohne die Überspannung herabzudrücken, es auch möglich wäre, die Ausbeute an Zinnwasserstoff bedeutend zu steigern. Dafür sprechen auch unsere Versuche über die elektrolytische Germaniumwasserstoff-Darstellung, über die in einer späteren Mitteilung berichtet werden wird. Zur Bildung des Germaniumwasserstoffes bedarf es anscheinend keiner so hohen Überspannung wie zur Bildung des Zinnwasserstoffes; es wurde in diesem Falle eine Proportionalität zwischen der Germanium-Konzentration in der Lösung und der Hydrid-Ausbeute festgestellt. Es zeigte sich weiter, daß man bei einer im Vergleich zur Zinn-Konzentration 15-mal höheren Germanium-Konzentration auch 15-mal mehr Hydrid bekommt; es scheint also in diesen Fällen die zulässige Höchst-Konzentration in der Lösung eine entscheidende Rolle zu spielen.

Unsere Arbeit hatte in erster Linie den Zweck, ein praktisches Verfahren für die Zinnwasserstoff-Darstellung auszuarbeiten, und wir mußten daher davon absehen, dem

⁵³⁾ H. J. Sand u. T. P. Black, loc. cit. Nach A. Mazzuchelli (R. A. L. **23**, II 503 [1914]; C. **1915**, I 706) üben nicht nur kolloide, sondern auch bestimmte kristalloide Stoffe dieselbe Wirkung aus.

⁵⁴⁾ Mit dieser Wirkung hängt auch der — in der Galvanostegie benutzte — Einfluß der Kolloide auf die Beschaffenheit elektrolytischer Metallniederschläge zusammen.

⁵⁵⁾ A. Coehn u. K. Dannenberg, Ph. Ch. **38**, 609 [1901].

⁵⁶⁾ S. N. Pring u. U. C. Tainton (Soc. **105**, 710 [1914]) fanden, daß sich Zink aus sauren Lösungen bei hohen Stromdichten kathodisch abscheiden läßt, und daß seine Abscheidung durch sehr geringe Kolloid-Zusätze erleichtert, durch höhere Konzentrationen des Kolloids (insbesondere des Dextrins) aber völlig verhindert wird.

⁵⁷⁾ Die Metalle scheiden sich höchstwahrscheinlich bei der Elektrolyse zunächst in einer intermediären, amorphen Form aus, und erst später werden die Atome in Kristallgitter geordnet; vergl. z. B. V. Kohlschütter u. E. Vuilleumier, Z. El. Ch. **24**, 300 [1918].

Komplex von theoretischen Fragen, die dabei auftraten, allzuviel Experimente zu widmen. Diese Beschränkung schien uns aber auch aus dem methodischen Grunde angezeigt, daß es zweifellos richtiger sein wird, den Einfluß der verschiedenen Faktoren, wie Kolloid-Zusatz, Konzentration des Metalls in der Lösung usw. in ihrem Zusammenhang mit der Überspannung an einem anderen, leichter zugänglichen, Hydrid zu studieren. Besonders zweckmäßig wird es auch sein, den Einfluß der Kolloide bei der Reduktion eines Nichtelektrolyten zu untersuchen, weil hier nur die Änderung der Überspannung des Wasserstoffes und nicht der gleichzeitige Einfluß auf die Metallabscheidung in Betracht zu ziehen ist. Diese Versuche können auch zu einer Aufklärung des verwickelten Problems der Überspannung von einer neuen Seite aus beitragen.

4. Zweckmäßigste Vorschrift zur Darstellung des Zinnwasserstoffes.

Auf Grund der beschriebenen Versuche kann folgende Vorschrift zur Darstellung des Zinnwasserstoffes durch Elektrolyse empfohlen werden: Man stellt eine Lösung her, welche 75 ccm reiner (arsenfreier!) konz. Schwefelsäure, 425 ccm Wasser, 3 ccm einer 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Zinnsulfat-Lösung⁵⁸⁾ und 2 g Dextrin oder 5 g Traubenzucker enthält, füllt sie in ein Elektrolysiergefäß von passender Größe (Krystallisierschale oder Becherglas) und elektrolysiert zwischen Blei-Elektroden mit 12—15 Amp. Stromstärke. Der kathodische Wasserstoff wird mittels einer Glocke aufgefangen, die bequem aus einem

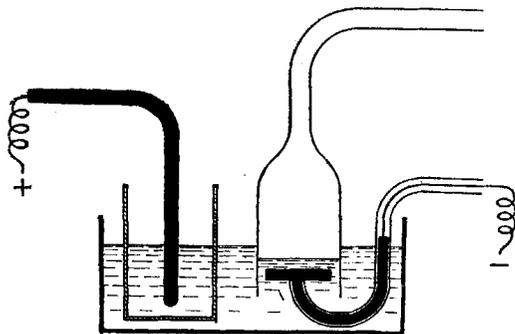


Fig. 1.

Goochtiigel-Vorstoß herzustellen ist. Eine zweckmäßige Kathodenform, die die Einführung der Kathode von unten in die Glocke gestattet, ist aus Fig. 1 ersichtlich. Diese Kathoden haben den Vorteil, daß man sie auswechseln kann, ohne daß Luft unter die Glocke kommt und eine erneute Ausspülung der Apparatur mit Wasserstoff notwendig wird. Als Anode können dicke Bleibleche oder -Stäbe von beliebiger Form benutzt werden. Zur Herstellung der Kathoden saugt man am einfachsten das geschmolzene Blei in vorgewärmte, passend gebogene Glasröhren, legt den Bleistiel an einem Ende frei, so daß darauf kreisrunde, aus Bleiblech⁵⁹⁾ geschnittene Scheiben aufgesetzt werden können, und führt am anderen Ende in das erweichte Blei einen Kupferdraht ein. Da zwischen Blei und Glas manchmal Capillarkanäle bleiben, durch welche der Elektrolyt mit dem Kupfer in Berührung kommen kann, empfiehlt es sich, das Blei in der Glasröhre noch mit einer Schicht von Gips, Paraffin oder einem anderen Kitt zu überschichten. Die Anodenstäbe können auf ähnliche Weise durch Einsaugen des Bleies in gerade Glasröhren und Zertrümmern der Glashülle hergestellt werden⁶⁰⁾.

⁵⁸⁾ Die Zinnsulfat-Lösung wird hergestellt (nach B. 55, 769, 772 [1922]) durch Auflösen von 5 g reinen geraspelten „Kahlbaum“-Zinns in 50 ccm konz. H_2SO_4 , Verdünnen auf 200 ccm und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefel. Beim Verdünnen auf 200 ccm nimmt die Lösung eine intensive gelbe Färbung an. Nach A. Lottermoser u. H. Brehm (Z. El. Ch. 27, 573, 578 [1921]) beruht die analoge gelbe Färbung der salzsauren Zinn-Lösungen auf gleichzeitiger Anwesenheit zweier Oxydationsstufen des Zinns; in unseren gelben Lösungen betrug die Menge des zweiwertigen Zinns, wie Titrationen mit Jod zeigten, jedenfalls nicht über 3%.

⁵⁹⁾ Es wurde mit gleichem Erfolge reinstes „Kahlbaum“-Blei und gewöhnliches, 1 mm dickes Bleiblech von Kahlbaum benutzt.

⁶⁰⁾ Auf dieselbe Weise lassen sich auch Elektroden aus anderen leicht schmelzbaren Metallen — Zn, Cd, Sn — einfach anfertigen.

Die Anode wird zweckmäßig mit einer kleinen porösen Tonzelle umgeben, welche man mit reiner — dextrinfreier — Säure von derselben Konzentration füllt. Bei längerer Elektrolyse empfiehlt es sich, das Elektrolyiergefäß von außen durch kaltes Wasser zu kühlen, so daß die Temperatur des Elektrolyten nicht über 50—60° steigt.

Die ganze Apparatur ist, wie man sieht, in jedem Laboratorium leicht aufzubauen und die elektrolytische Zinnwasserstoff-Darstellung kann daher auch als Vorlesungsversuch bequem ausgeführt werden. Die Ausbeute an Zinnwasserstoff beträgt, nachdem die Einlaufzeit (s. S. 1880) von etwa $\frac{1}{2}$ Stde. vorüber ist, 2—3 mg pro Stunde und bleibt, wenn man mit reinen Reagenzien arbeitet und die Berührung des Elektrolyts mit Metallgegenständen vermeidet, 6—8 Stdn. auf gleicher Höhe. Der mittels der Glocke aufgefangene kathodische Wasserstoff wird zuerst durch eine Wasserfalle und dann durch ein U-Rohr mit Chlorcalcium⁶¹⁾ geleitet; zur Demonstration der Gasnatur des Zinnwasserstoffs kann man ein dichtes Wattefilter in einem Glasröhrchen in den Weg des Gasstromes einschalten oder — eindrucksvoller — in einem U-Rohr den Zinnwasserstoff durch flüssige Luft kondensieren und dann wieder verflüchtigen. Die Anwesenheit des Zinnwasserstoffs erkennt und demonstriert man, indem man den Gasstrom durch eine glühende Hartglas- oder Quarzröhre leitet, in welcher sich dicht vor und in der Flamme ein grauer bis schwarzgrauer, nichtflüchtiger Zinnspiegel abscheidet. Die Wasserstoff-Flamme nimmt in Anwesenheit des Zinnwasserstoffs eine charakteristische Färbung (s. S. 1900) an; beim Einleiten des Gases in eine Silbernitrat-Lösung scheidet sich sofort ein tiefschwarzer Niederschlag ab (s. S. 1901).

Wenn man die Ausbeute an Zinnwasserstoff quantitativ bestimmen will, so leitet man das Gasgemisch eine bestimmte Zeit lang (bei einer guten Ausbeute in einer Zelle genügen 15—20 Min.) durch ein kurzes, glühendes, vorher gewogenes Röhrchen aus Hartglas und wägt dieses samt Spiegel nach Abkühlen im Wasserstoff-Strom. Herauslösen des Zinnspiegels und Zurückwägen des Röhrchens ist unmöglich, weil der Spiegel stets zum Teil eingebrannt ist und sich nicht mehr vollständig in Lösung bringen läßt. Dagegen können in einem Röhrchen eine ganze Reihe von Spiegeln sukzessive übereinander abgeschieden und gewogen werden. Auf diese Weise wurde die Ausbeute bei allen früher beschriebenen Experimenten bestimmt, sowie während der präparativen Darstellung (s. nächste Mitteilung) von Zeit zu Zeit kontrolliert.

⁶¹⁾ Gewöhnlich übt CaCl_2 keine zersetzende Wirkung auf Zinnwasserstoff aus; in einzelnen Fällen wurde aber eine plötzliche starke Zersetzung beobachtet, als deren Ursache wir Oberflächenwirkungen vermuten (s. die nachstehende Mitteilung, S. 1900).