

Studien über die Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure

von

Otto Flaschner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1907.)

Die Bedeutung des Kathoden-, beziehungsweise Anodenpotentials als Triebkraft bei Elektroreduktionen, beziehungsweise Oxydationen hat wohl zuerst Nernst¹ erkannt und in den oft zitierten Worten ausgesprochen: »Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustand einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen.« Seither ist eine Anzahl experimenteller Untersuchungen ausgeführt worden, welche diese Auffassung bestätigen. Zuerst hat Haber² in seiner bekannten Untersuchung über die Elektroreduktion des Nitrobenzols gezeigt, daß sich die Reduktion zu Anilin an Platinelektroden durch geeignete Abstufung des Kathodenpotentials bei den Zwischenprodukten der Reduktion, nämlich Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, aufhalten läßt. Freies Nitrosobenzol auf diese Weise zu isolieren, gelang allerdings nicht, da dieses ein

¹ Berl. Ber., 30, 1561 (1897).

² Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 506 (1898).

Oxydationspotential besitzt, welches bedeutend höher liegt als das bei der Reduktion des Nitrobenzols angewendete Potential. Dony-Hénault¹ hat Alkohol quantitativ zu Aldehyd oxydieren können, wenn er das Potential unter einem bestimmten Werte hielt. Coehn und Billitzer² haben durch Abstufung des Anodenpotentials aus Acetylen in alkalischer Lösung fast quantitativ Ameisensäure, in schwefelsaurer Lösung Essigsäure erhalten; Billitzer hat Acetylen innerhalb bestimmter Potentialgrenzen quantitativ in Äthylen, respektive Äthan übergeführt.

Außer den Fällen, wo durch Abstufung des Kathodenpotentials willkürlich das eine oder andere Reduktionsprodukt erhalten wurde, liegen noch eine Reihe von Tatsachen vor, welche eine Abhängigkeit der Reduktionsenergie vom Kathodenpotential beweisen.³ Caspari⁴ hat zum ersten Male die Kathodenpotentiale angegeben, bei welchen sichtbare Wasserstoffentwicklung an den verschiedenen Metallkathoden auftritt. Diese »Überspannung«, welche am Blei und Quecksilber ihre höchsten Werte erreicht, ermöglicht es andererseits, an den letztgenannten Metallen als Kathoden die höchsten⁵ Potentiale zu erreichen. Deshalb hat Haber⁶ die Tatsache, daß man bei Anwendung von Zinkkathoden stärker reduzierte Produkte erhält als bei Anwendung von Platinkathoden, den sogenannten Elbs'schen Kunstgriff,⁷ auf Rechnung des erreichten höheren Kathodenpotentials gesetzt. Tafel und seine Schüler⁸ haben

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 6, 539 (1900).

² Ebenda, 7, 682 (1901).

³ Vergl. Coehn, Zeitschr. für Elektrochemie, 9, 642 (1903).

⁴ Zeitschr. für phys. Chemie, 30, 89 (1899).

⁵ Da der Sprachgebrauch bei verschiedenen Autoren wechselt, so habe ich mich entschieden, als »höheres« Kathodenpotential durchwegs das durch Verstärkung der kathodischen Polarisierung erhaltene zu bezeichnen; je »höher« also das Kathodenpotential ist, um so mehr entfernt es sich von dem Werte der Normalwasserstoffelektrode, um sich etwa dem einer Zn/ZnSO₄-Elektrode zu nähern.

⁶ Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 508 (1898); Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 256 (1900).

⁷ Elbs, Zeitschr. für Elektrochemie, 2, 473 (1895).

⁸ Zeitschr. für phys. Chemie, 34, 187 (1900); 50, 715 (1905), und 54, 433 (1906).

gezeigt, daß die Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen nur unter Verwendung eines Kathodenmaterials möglich ist, welche eine besonders hohe kathodische Überspannung zeigt, und daß Parallelismus besteht zwischen der Höhe der störenden Wirkung von Metallzusätzen (Platin) und der Höhe des hiedurch hervorgerufenen Potentialabfalles. Löb¹ verwendet zur Reduktion des Azo- und Azooxybenzols in saurer Lösung Quecksilberelektroden. Löb und Moore² haben ferner durch Reduktion von Nitrobenzol in zweiprozentiger Natronlauge bei Einhalten des gleichen und konstanten Kathodenpotentials stets »die gleichen Produkte in ähnlichen Ausbeuten erhalten, welches Elektrodenmaterial oder welcher Zusatz auch gewählt« wurde.

Eine scheinbare Ausnahme von der Regel, daß Höhe des Kathodenpotentials und Reduktionsenergie sich gegenseitig bedingen, erhielt Löb³ bei der Reduktion von Nitrobenzol an Bleikathoden bei Gegenwart von Formaldehyd (letzterer soll die Reduktionszwischenprodukte binden). Unter Anwendung einer geringen Spannung entsteht ein Kondensationsprodukt des Anilins und Formaldehyds, bei stärkerer Spannung ein Kondensationsprodukt des Phenylhydroxylamins. »Der Umstand, daß bei niedriger Spannung die Reduktion weiter fortschreitet als bei höherer, läßt vermuten, daß die Spannung selbst hier nicht maßgebend ist.« Löb gibt folgende Erklärung: Das stärkere Potential hat größere Stromdichte und diese erhöhte Konzentration des gebildeten Zwischenproduktes Phenylhydroxylamin zur Folge. Die Formaldehydmoleküle, welche nun die Phenylhydroxylaminmoleküle bei stärkerer Spannung in größerer Zahl vorfinden, treten mit dieser schneller in Reaktion, als die Reduktion weitergeht. Ist aber die Spannung und damit die Stromdichte und Phenylhydroxylaminkonzentration eine geringere, so tritt eine langsamere Reaktion mit Formaldehyd ein, so daß der neu entwickelte Wasserstoff Zeit findet, das Hydroxylamin vor Eintritt der Kondensation weiter zu reduzieren.

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 7, 320, 333 (1900).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 47, 418 (1904).

³ Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 428 (1898).

Andrerseits sind schon lange Fälle bekannt, wenn auch nicht näher untersucht, welche sich der Regel vom abgestuften Kathodenpotential nicht ohneweiters unterordnen lassen. Nach einer Bemerkung Ostwald's¹ hat Schönbein angegeben, daß Alkohol an einer Anode von Platin oxydiert wird, nicht aber an einer von Eisen. Dann ist in verschiedenen Fällen eine eigentümliche Wirksamkeit von Kupferkathoden hervorgetreten. Während bei der Elektroreduktion von Salpetersäure an Platin-, Blei- und Quecksilberkathoden verschiedene Reduktionsprodukte in variierender Menge erhalten wurden, ist bei der Reduktion an Kupferkathoden nur das Entstehen des Endproduktes der Reaktion, nämlich des Ammoniaks, beobachtet worden, so daß hierauf eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure basiert.² Andererseits hat Tafel³ die Reduktion von Salpetersäure an amalgamierten Bleikathoden so weit modifizieren können, daß bis zu 95% Hydroxylamin neben 5% Ammoniak erhalten wurden. Berücksichtigt man, daß sich am Kupfer eine verhältnismäßig geringe, am Blei und Quecksilber dagegen die größtmögliche Überspannung erreichen läßt, so erscheint es zum mindesten fraglich, ob man das Kathodenpotential allein für die Verschiedenheit in dem Verhalten der einzelnen Metalle verantwortlich machen kann.

Nach der von Haber aufgestellten Theorie der Elektrodenreduktion, welche dieser Forscher selbst bisher allerdings nur auf Anelektrolyte beschränkt hat, ist ein Einfluß des Materials auf den Gang derselben nicht ausgeschlossen. Haber⁴ wendet auf den Reduktionsvorgang $M + 2H^+ + 2\Theta \rightarrow MH_2$ die Gesetze der chemischen Dynamik an. Unter der Voraussetzung, daß der Strom nur der Reduktion dient, wird

$$-\frac{dC_M}{dt} = k \cdot C_H^2 \cdot C_M = k'J.$$

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 514 (1898).

² Ulsch, Zeitschr. für Elektrochemie, 3, 546 (1896).

³ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 289 (1902).

⁴ Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 195 (1900); 47, 258 (1904).

Durch Einführung des so gewonnenen Wertes der Wasserstoffkonzentration in die Nernst'sche Formel für das Potential einer Wasserstoffelektrode $E = RT \ln \frac{C_H}{C_{H^+}}$ erhält man

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_M} - K.$$

Katalytische Einflüsse beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und somit auch K . Durch eine einfache Umformung obiger Gleichung hat Haber ferner gezeigt, daß der Einfluß von Kathodenpotential und katalytischer Beschleunigung des Reduktionsvorganges sich geradezu verdrängen können. Aus obigen Gleichungen folgt nämlich

$$-\frac{dC_M}{dt} = k \times C_M \times C_{H^+}^2 \times e^{\frac{2E}{RT}}.$$

Setzt man C_M und C_{H^+} konstant, so erhält man

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 \times f(E).$$

Auf den Fall der Reduktion der Salpetersäure angewendet, hieße das, die Geschwindigkeit der Reduktion des Hydroxylamins an Kupferelektroden sei so groß, daß das daselbst herrschende, verhältnismäßig geringe Potential zur Reduktion zu Ammoniak genügt, während die Reduktionsgeschwindigkeit am Quecksilber eine so geringe ist, daß selbst das hohe Potential nur eine geringfügige Reduktion des Hydroxylamins bewirkt. Tafel¹ hat nun Hydroxylamin an Kupferkathoden reduziert, jedoch ohne die geringste Reduktionswirkung nachweisen zu können. »Aus diesen Tatsachen ist der sichere Schluß zu ziehen, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt.« Um aber der Idee der Abstufung des Reduktionsvorganges Rechnung zu tragen, stellt genannter Forscher auf Grund der von Chilesotti² beschriebenen chemischen Ein-

¹ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 319 (1902).

² Zeitschr. für Elektrochemie, 7, 768 (1901).

wirkung von Kupferschwamm auf Phenylhydroxylamin folgende Hypothese der Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferelektroden auf: »Das Kupfer lenkt den Reduktionsvorgang auf dem Wege von der Salpetersäure zum Hydroxylamin durch eine chemische Wirkung von dieser spezifisch elektrolytischen Bahn ab, so daß er überhaupt nicht zum Hydroxylamin führt.« Als Reaktionszwischenstufe, bei welcher diese Ablenkung erfolgt, nimmt Tafel in Analogie zur Bildung von Phenylhydroxylamin ein hypothetisches Dihydroxylamin $\text{NH}(\text{OH})_2$ an.

Um daher einen Einblick in den Reduktionsvorgang der Salpetersäure zu erhalten, schien es geboten, zunächst die Zwischenprodukte der Reduktion zu prüfen. Es wurde daher zunächst die oxydierende Kraft des Hydroxylamins, sodann die Reduktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Kathoden untersucht und dann der Frage näher getreten, ob durch willkürliche Abstufung des Kathodenpotentials ein Einfluß auf das Entstehen der Reduktionsprodukte ausgeübt werden kann.

Orientierende Messungen über Zersetzungsspannungen.

Zur Anwendung kam die bekannte, von W. Nernst und seinen Schülern Glaser und Bose¹ modifizierte Fuchs'sche Methode, wie sie zum gleichen Zwecke Dony-Hénault² und Coehn³ benutzt haben. Einer ähnlichen Versuchsanordnung hat sich ferner E. Müller⁴ bedient, um verschiedene Depolarisationspotentiale zu messen. E. Müller nennt das Potential, bei dem Wasserstoff sichtbar wird, d. h. die von Caspari⁵ angegebenen Überspannungswerte, Wasserstoffentwicklungspotential; ist ein Depolarisator zugegen, so setzt die praktische Wasserstoffabscheidung bereits bei einem tieferen Potential, dem Depolarisationspotential, ein. Die Abscheidung von Wasserstoff beginnt aber schon etwas früher als sie sichtbar wird.

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 355 (1898).

² Ebenda, 6, 533 (1900).

³ Ebenda, 7, 681 (1901).

⁴ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 26, 1 (1900).

⁵ Zeitschr. für phys. Chemie, 30, 89 (1899).

Es entsprechen einander somit eigentlich die »Wasserstoffentwicklungspotentiale«, wie sie Coehn und Dannenberg¹ angeben, und die Depolarisationspotentiale. Beide sind durch den kathodischen Zersetzungspunkt charakterisiert.

E. Müller hat nun Depolarisationspotentiale in Lösungen gemessen, welche in Bezug auf KNO_3 (respektive $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und NaNO_2) normal und an Ätzkali 0·01 normal waren. Am platinieren Platin fallen die Kurven für KNO_3 und K_2SO_4 zusammen; das Depolarisationspotential des KNO_3 liegt somit keinesfalls höher als das der Wasserstoffentwicklung. In der Tat ist die für die Reduktion von KNO_3 aufgewendete Strommenge nur 14·8%. Der übrige Strom dient zur Wasserstoffentwicklung. Für normale NaNO_2 -Lösung am platinieren Platin ist das Depolarisationspotential um 0·4 Volt schwächer als für K_2SO_4 . Es wäre daher zu erwarten, daß bei der Elektrolyse das Nitrit so stark oxydierend wirkt, daß kein Wasserstoff gasförmig entweicht. Auffallenderweise beträgt der für die Reduktion verwendete Stromanteil nur 29·4% und sinkt bis 15·2%. Für normale Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in 0·1 normaler Kalilauge findet bei —0·41 Volt absoluter Zählung starker Stromdurchgang statt, das Wasserstoffentwicklungspotential in der Vergleichslösung liegt bei 0·42 Volt, die Depolarisation beträgt somit 0·8 Volt. Seine oxydierende Kraft wäre demnach von den Reduktionsprodukten der Salpetersäure die bedeutendste (in alkalischer Lösung). Dies »entspricht der Tatsache, daß ich Hydroxylamin bei der Elektrolyse in größerem Maßstabe mit den neutralen Lösungen von Nitrat und Nitrit nicht habe beobachten können«. Den positiven Beweis, daß bei Gegenwart von Hydroxylamin die ganze Elektrizitätsmenge zur Reduktion desselben verwendet wird, hat Müller nicht erbracht.

Um nun einen Einblick in die Reduktion der NO_3 -Ionen in saurer Lösung zu erhalten, schien es auf Grund der von Müller gemachten Erfahrungen ratsam, die Depolarisationspotentiale bei diesen zu bestimmen.

Als Arbeitselektrode wurde ein zylindrisch eingewickeltes, platinieren Platinblech, als Kathodenspitze verschiedene Metalle

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 38, 617 (1901).

verwendet.¹ Die Stromstärke wurde durch ein d'Arsonvalgalvanometer (Edelmann) abgelesen, das Kathodenpotential durch Vereinigung mit einer Wasserstoffnormalelektrode gemessen.

Wenn sich die Stärke des Oxydationsmittels in der Größe der Erhöhung des Zersetzungspunktes bemerkbar macht, so ist anzunehmen, daß beim gleichen Depolarisator an der gleichen Kathode Konzentrationsänderungen eine ähnliche Wirkung haben werden. Es wurde daher die kathodische Zersetzungsspannung am platinieren Platin und Kupfer in achtfach, einfach und $\frac{1}{8}$ normaler Salpetersäure bestimmt und tatsächlich eine von der Konzentration abhängige (wenn auch nicht ihr proportionale) Erniedrigung beobachtet. Fig. I gibt die Zersetzungsspannungen am platinieren Platin, Fig. II diejenigen am Kupfer wieder.

I. Platinierte Platinspitze als Kathode.

1. Normale Schwefelsäure (Fig. I, 1):

<i>i</i> (Skala des Galvanometers,						
Ruhepunkt: 50)	50·8	50·7	50·6	50·8	51·9	∞
<i>v</i> (Kathodenpotential)	0·826	0·630	0·429	0·237	0·044	-0·034

2. Achtfach normale Salpetersäure (Fig. I, 2):

<i>i</i>	51·1	51·7	53·2	61	75
<i>v</i>	0·634	0·472	0·384	0·285	0·236

¹ Platin wurde in Glas eingeschmolzen und platinert, eine Kupferspitze wurde durch galvanische Verkupferung einer Platinspitze hergestellt. Schwieriger ist es, eine konstante kleine Quecksilberoberfläche als Kathode zu erhalten. Man legt einen 2 cm langen Platindraht in die Mitte eines Glasröhrchens und läßt dasselbe in der Flamme in der Mitte des Drahtes zusammenfallen. Hierauf zieht man die eine Seite des Röhrchens zu einer Spitze vom Lumen 1 mm aus und füllt Quecksilber beiderseits von der Lötstelle so ein, daß die in die Spitze auslaufende Seite des Röhrchens vollkommen mit Quecksilber gefüllt ist. Die Füllung geschieht am einfachsten, indem man das ganze Röhrchen unter Quecksilber taucht und über dessen Oberfläche Vakuum herstellt. Sollte sich die Spitze trotzdem nicht vollkommen füllen, so braucht man nur stark abgekühltes Quecksilber einzufüllen, welches beim Erwärmen sich so weit ausdehnt, daß es, die Spitze füllend, überströmt.

3. Normale Salpetersäure (Fig. I, 3):

<i>i</i>	50·3	50·9	51·8	59	84·6
<i>v</i>	0·828	0·632	0·439	0·257	0·190

4. 1/8 normale Salpetersäure (Fig. I, 4):

<i>i</i>	50·8	50·6	53·2	54	56	63
<i>v</i>	0·580	0·390	0·198	0·108	0·010	-0·044

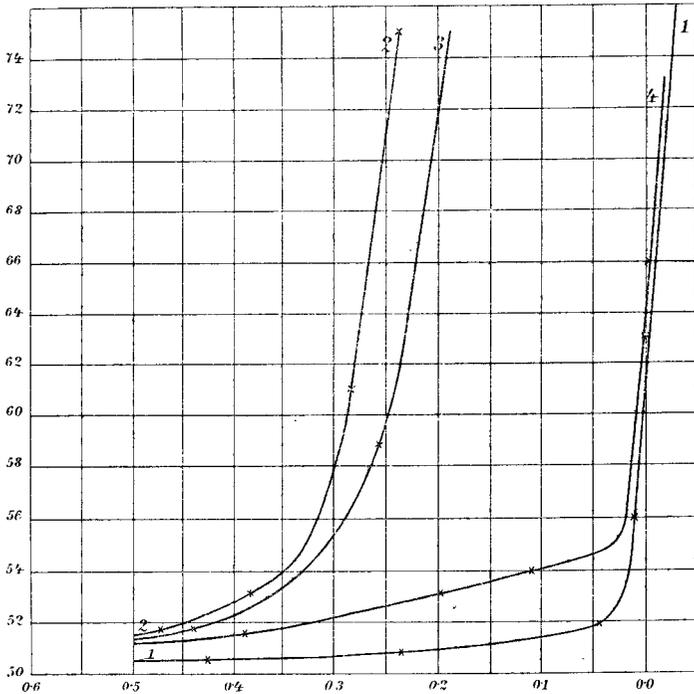


Fig. I.

II. Kupferkathode.

1. Normale Schwefelsäure (Fig. II, 1):

<i>i</i>	49·9	50·6	50·9	55·7	75	∞
<i>v</i>	0·241	0·050	-0·132	-0·311	-0·347	-0·405

2. Achtfach normale Salpetersäure (Fig. II, 2):

<i>i</i>	53·5	79
<i>v</i>	0·250	0·240

3. Normale Salpetersäure (Fig. II, 3):

<i>i</i>	50·2	51	57	∞
<i>v</i>	0·213	0·118	0·040	-0·006

4. $\frac{1}{8}$ normale Salpetersäure (Fig. II, 4):

<i>i</i>	50·3	50·5	50·8	54·6	69·5
<i>v</i>	0·218	0·120	0·022	-0·034	-0·074

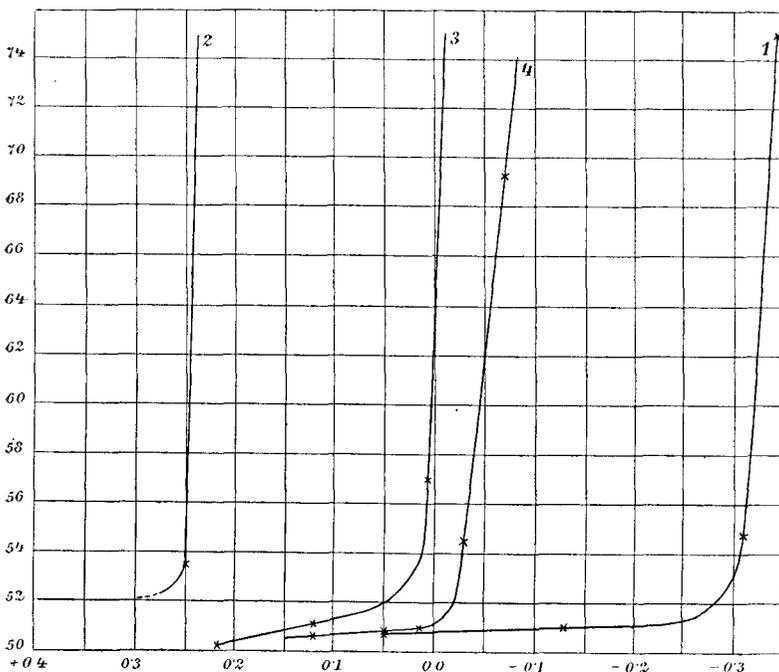
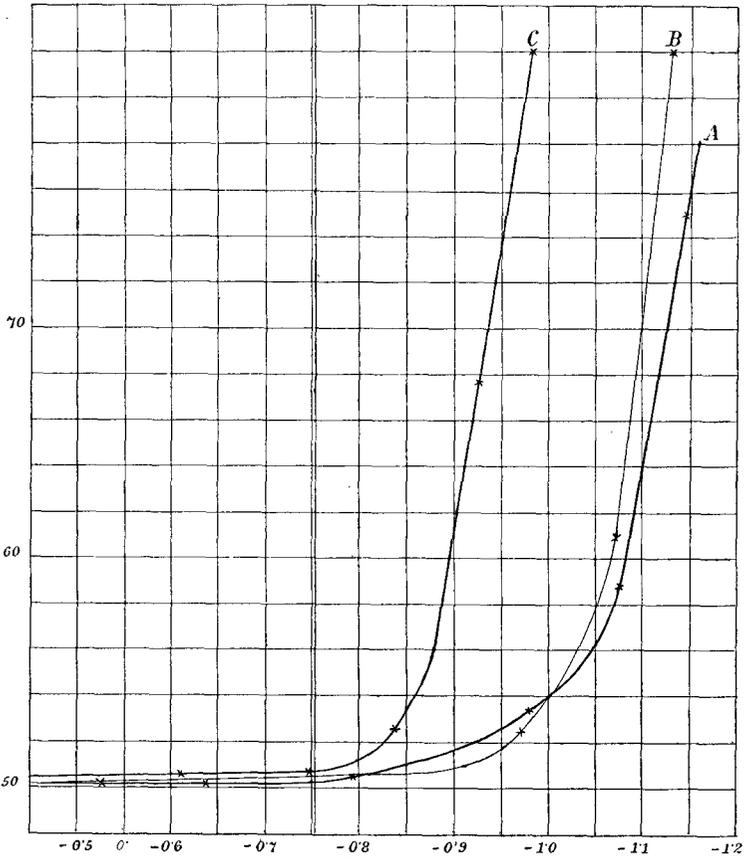


Fig. II.

Da es mir bei meinen späteren Versuchen darum zu tun war, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Reduktion der Salpetersäure nur zum Hydroxylamin führt, wurden Zersetzungskurven bei Zusatz von HNO_3 und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ als Depolarisatoren aufgenommen. Zunächst war es interessant zu untersuchen, ob die besonders durch Tafel¹ wohlbekannte Reduzierbarkeit der Salpetersäure zu

¹ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 289 (1902).

Hydroxylamin an Quecksilberkathoden auch in den Stromkurven zum Vorschein kommt. Fig. III zeigt die Zersetzungsspannungskurven an einer Quecksilberkathode in Schwefelsäure als Normalfall, ferner in zweifach normaler Salpetersäure und normaler Hydroxylaminlösung.



A. Hg in $\frac{1}{1}$ normaler H_2SO_4 :

<i>i</i>	50.1	50.2	50.2	50.5	53.3	58.6	77
<i>v</i>	-0.194	-0.387	-0.591	-0.794	-0.984	-1.075	-1.145

B. Hg in $\frac{1}{1}$ normaler $NH_2OH.H_2SO_4$:

<i>i</i>	50.2	50.4	52.6	61	∞
<i>v</i>	-0.53	-0.758	-0.972	-1.069	-1.134

C. Hg in zweifach normaler HNO_3 :

<i>i</i>	50·1	50·3	50·4	50·7	52·6	63·7	
<i>v</i>	-0·163	-0·365	-0·558	-0·748	-0·839	-0·925	-0·982.

Man ersieht hieraus, daß die Kurve in der Hydroxylaminlösung fast völlig mit der in reiner Schwefelsäure zusammenfällt, während schon zweifach normale Salpetersäure eine ganz beträchtliche Depolarisation hervorruft. Daraus wäre zu schließen, daß das Depolarisationspotential des Hydroxylamins ebenso hoch, wenn nicht höher liegt als das in Schwefelsäure zu erreichende Potential, d. h. daß Hydroxylamin an einer Quecksilberkathode kaum reduziert wird oder daß die Reduktion der Salpetersäure beim Hydroxylamin stehen bleibt.

Um das Depolarisationsvermögen des Hydroxylamins an verschiedenen Kathoden kennen zu lernen, seien in Fig. IV die entsprechenden Zersetzungsspannungskurven wiedergegeben.

a) Glattes Platin in $\frac{1}{1}$ normaler H_2SO_4 :

<i>i</i>	50·2	50·2	50·7	54·9	68·3
<i>v</i>	0·213	-0·024	-0·126	-0·240	-0·315

α) Glattes Platin in Hydroxylaminsulfat:

<i>i</i>	50·1	50·8	51·6	53·2	55·6	60·3	68·8	79·5
<i>v</i>	0	-0·092	-0·152	-0·189	-0·226	-0·259	-0·296	-0·320

b) Cu in $\frac{1}{1}$ normaler Schwefelsäure:

<i>i</i>	50·6	50·9	55·7	75	∞
<i>v</i>	0·050	-0·132	-0·311	-0·347	-0·405

β) Cu in $\frac{1}{1}$ normalem Hydroxylaminsulfat:

<i>i</i>	50·2	50·6	53·8	68·2	79·6
<i>v</i>	0·210	0·014	-0·17	-0·256	-0·29

c) Platiniertes Platin in $\frac{1}{1}$ normaler Schwefelsäure:

<i>i</i>	50·8	50·7	50·6	50·8	51·9	∞
<i>v</i>	0·826	0·630	0·429	0·237	0·044	-0·034

γ) Platiniertes Platin in Hydroxylaminsulfat:

<i>i</i> ...	51·3	55·6	67·5	65·5	65	58	58·6	72·7	∞
<i>v</i> ...	0·304	0·214	0·132	0·08	0·06	0·02	-0·024	-0·032	-0·038

Am glatten Platin (*a*), welches eine Überspannung von zirka 0·2 Volt aufweist, bewirkt Hydroxylamin eine sehr geringe Depolarisation (α). Etwas günstiger scheinen die Verhältnisse am Kupfer (*b*) zu liegen, an welchem der Zersetzungspunkt um fast 0·1 Volt erniedrigt wird (β). Am Quecksilber ist Hydroxylamin ein jedenfalls sehr schwacher Depolarisator (Fig. III). Nur am platinieren Platin (*c*) weist die sonderbare

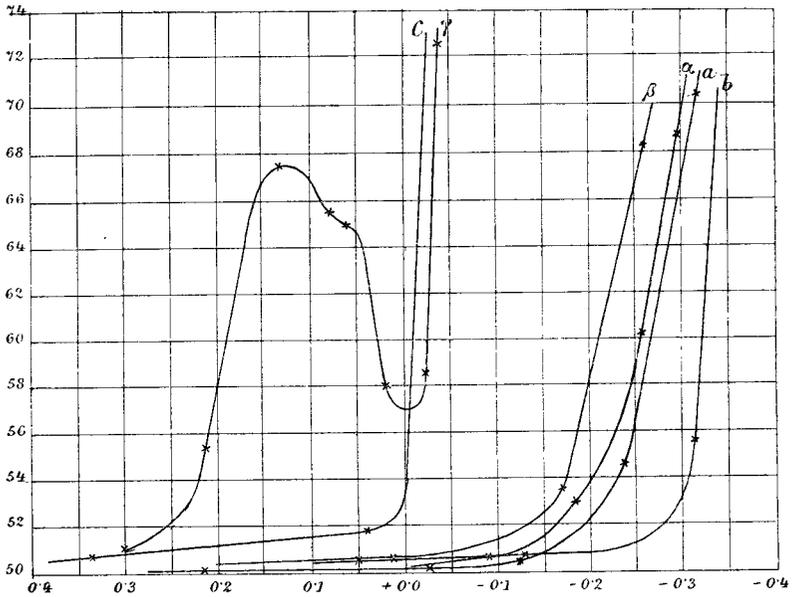


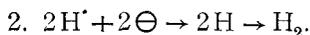
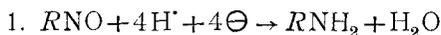
Fig. IV.

Gestalt der Zersetzungsspannungskurve bei Gegenwart von Hydroxylamin (γ) auf eine kräftige Depolarisation hin. Die im nachfolgenden beschriebenen Reduktionen haben diese Annahme mit ziemlicher Befriedigung bestätigt.

Das zur Abscheidung von Wasserstoff erforderliche Kathodenpotential beträgt $E = RT \ln \frac{P_H}{p_H} + v$, wobei v die

Überspannung bedeutet. Befindet sich nun ein Depolarisator in Lösung, so wird Stromdurchgang bereits bei einem Potential erfolgen, welches unter dem Wasserstoffentwicklungspotential

liegt, indem ein Teil jenes Wasserstoffs verzehrt wird und ersetzt werden muß, welcher den Polarisationsstrom bewirkt. Die Stromausbeute beträgt 100%. Ist jedoch der Depolarisator schwach, so sammelt sich aller Wasserstoff, welcher der Oxydation entgangen ist, an der Kathode an, das Kathodenpotential steigt und Wasserstoff entweicht gasförmig. Die Stromausbeute sinkt dann unter 100%, indem sich die Stromarbeit auf die beiden Reaktionen verteilt:¹



Je größer die Überspannung ist, desto schwerer geht Reaktion 2 vor sich, um so leichter kann Reaktion 1 eintreten. Ob man nun Tafel's Ansicht von der Überspannung als Verzögerung der Reaktion $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ akzeptiert oder sich für die Nernst-Haber'sche Erklärung (siehe Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 188) entscheidet, jedenfalls wird bei zwei Kathoden aus verschiedenem Metall mit entsprechender Überspannung bei gleichem Potential die verschiedene Stromstärke in der katalytischen Beschleunigung der Reaktion 1 durch das Kathodenmetall ihren Grund haben. Was nun die Reaktion 1 betrifft, so hängt ihre Geschwindigkeit zunächst von der Stärke des Depolarisators ab. Die Stärke des Depolarisators findet ihren Ausdruck im Oxydationspotential, d. i. dem erzeugten Sauerstoffdruck. Da nun die Einstellung des Gleichgewichtes Zeit beansprucht,² so ist es denkbar, mit einem schwächeren Depolarisator die gleiche Wirkung zu erzielen, wenn bei diesem die Einstellung des Gleichgewichtes katalysiert wird. Man ersieht hieraus, daß die Stärke des Depolarisators nicht genau durch die Zersetzungsspannungskurve wiedergegeben wird, sondern daß sich zwei Einflüsse teilweise verdecken können. Will man daher über die bei der Elektrolyse herrschenden Verhältnisse Kenntnis haben, so muß man eine vollständige Reduktion ausführen.

¹ Tafel, Zeitschr. für phys. Chemie, 34, 199 (1899).

² Vergl. Ihle, Zeitschr. für phys. Chemie, 19, 573 (1896).

Elektroreduktion des Hydroxylamins.

Die praktische Ausführung gestaltet sich zum Teil mit Anlehnung an Haber¹ folgendermaßen: Den Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie von sechs Elementen, welche zu 2, 4, 6 oder 12 Volt kombiniert werden konnten. Um diesen Primärstrom beliebig variieren zu können, wurde ähnlich wie bei der Haber'schen Anordnung in den Stromkreis außer einem variierbaren Widerstande noch ein durch einen Gefällsdraht ge-

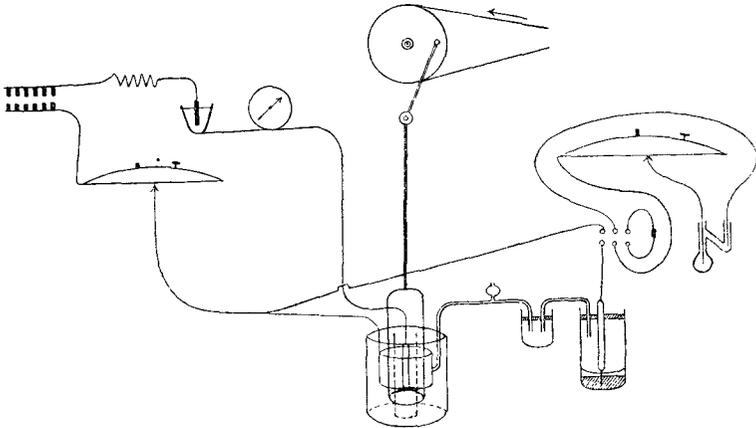


Fig. V.

schlossener Akkumulator geschaltet, von dessen Schleifkontakt der Strom zur Zersetzungszelle ging (vergl. Fig. V). Außerdem befanden sich im Hauptstromkreis ein Präzisionsampèremeter der Westoncompany, welches 0·005 Ampère abzulesen und auf 0·0005 Ampère zu schätzen erlaubte, und ein Silbercoulometer.

Als Elektrolysiergefäß diente ein starkwandiges Becherglas von 300 cm^3 Inhalt. In der Mitte desselben stand als Diaphragma eine Tonzelle, in deren Innern eine Platinanode von zirka 27 cm^2 Oberfläche in $\frac{1}{1}$ normale Schwefelsäure tauchte. Die Kathode hatte die Gestalt eines Zylindermantels

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 507 (1898).

und war außen mit einer Lösung von Paraffin in Xylol bestrichen, wobei nur eine kleine Fläche zum Anlegen des Hebers blank blieb. Die innere Fläche betrug zirka 120 cm^2 . Zur Verbindung der Kathode mit der Normalelektrode diente ein rechtwinklig umgebogenes, in eine Spitze von zirka 0.3 mm Lumen ausgezogenes Glasröhrchen, welches sich mit der Spitze an den blanken Teil der Kathodenaußenfläche anlegte und andererseits mit einem kleinen Glasgefäß in Verbindung stand, in welches auch das Ansatzröhrchen der Normalelektrode mündet. Die Verbindungen zwischen den Glasröhrchen waren durch Gummischläuche hergestellt, welche durch Quetschhähne abgedrückt waren und nur zur Messung geöffnet wurden. Als Normalelektrode diente die Elektrode Quecksilber, Quecksilbersulfat, normale Schwefelsäure, für welche Sauer¹ das Potential $+0.962$ Volt Ostwald'scher Zählung² ($= 0.685$ Volt Nernst'scher Zählung) angibt. Die elektromotorische Kraft der Kombination Kathode-Normalelektrode wurde gegen einen Akkumulator kompensiert, dessen Spannung die Kompensation gegen ein Westonelement bestimmt wurde. Die Rührung im Elektrolysergefäß besorgte ein Glasring, welcher an zwei vertikalen Glasstäben horizontal hing und durch Antrieb mit einem Heißluftmotor sich zwischen Kathode und Tonzelle etwa 120mal in der Minute auf- und abbewegen konnte.

Die einzigen Versuche, welche über die Elektroreduktion des Hydroxylamins vorlagen, sind die von Tafel.³ Dieser Forscher arbeitete in sehr konzentrierten Lösungen (10%) von Hydroxylaminsulfat in 20 bis 50% Schwefelsäure.⁴ Die Menge des reduzierten Hydroxylamins wurde durch Auffangen des entweichenden Wasserstoffs und Vergleich mit dem im Wasser-

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 47, 171 (1903).

² Das Vorzeichen bezieht sich auf die Ladung des Metalls im offenen Zustande.

³ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 319 (1902).

⁴ Der Grund für die Ansicht Tafel's (Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 289 [1902]), daß bei Anwendung reichlicher Mengen von Schwefelsäure die Reduktion der Salpetersäure sich einfacher gestalten müßte als in rein wässrigen Lösungen von Salpetersäure, ist nicht einzusehen. Das Anion wird in gleicher Weise reduziert, ob es die Stromleitung besorgt oder nicht.

stoffcoulometer ausgeschiedenen bestimmt. An einer galvanisch verkupferten Kupferkathode findet nach Tafel gar keine Reduktion statt, an Blei und amalgamierten Bleikathoden ist die Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration abhängig. Daraus zieht Tafel den Schluß, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt.

Ich habe nun Versuche angestellt, einerseits um die Reduktionsfähigkeit des Hydroxylamins an den verschiedenen Kathoden und bei verschiedenem Potential kennen zu lernen, andererseits um die im ersten Teile gefundenen Beziehungen zu kontrollieren. Meine Versuche unterscheiden sich von denen Tafel's dadurch, daß mit weit geringerer Konzentration am Depolarisator, geringerer Konzentration an Säure, unterhalb des Wasserstoffentwicklungspotentials und bei möglichst konstant gehaltenem Kathodenpotential gearbeitet wurde.

Es wurden ca. 10 g Hydroxylaminsulfat in 1000 cm^3 normaler Schwefelsäure gelöst und der Gehalt durch Titration genau ermittelt. Versuche, bei denen Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde, wurden verworfen. Das Potential konnte fast niemals vollkommen konstant gehalten werden, sondern Schwankungen um einen Mittelwert waren unvermeidlich. Hatte sich einmal das Potential auf die gewünschte Höhe eingestellt, so wurde es nur durch Verschieben des Gleitkontaktes auf der in den Hauptstromkreis eingeschalteten Meßbrücke korrigiert.

I. Platinierte Platinkathode. Der Gehalt der Lösung an Hydroxylamin wird vor und nach der Reduktion nach der Raschig-Graham-Ott'schen Methode bestimmt: Eine Lösung von 0.1 g NH_2OH wird mit 20 cm^3 einer kaltgesättigten Eisenammonalaunlösung und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie hellgrün ist; der Kolben wird mit einem Bunsenventil verschlossen, 10 Minuten zum Kochen erhitzt und abkühlen gelassen. Sodann verdünnt man mit Wasser und titriert mit Permanganat, bis eine deutliche Rotfärbung zirka 5 Minuten stehen bleibt. Da jedoch die reduzierte Menge stets eine sehr geringe und somit die mögliche Genauigkeit eine beschränkte war, so wurde später diese indirekte Methode aufgegeben und

das gebildete Ammoniak nur direkt bestimmt: Man zerstört das Hydroxylamin durch Oxydieren der auf zirka 40° angewärmten Flüssigkeit mit Permanganat, macht stark alkalisch und destilliert das Ammoniak in gemessene Säure über.

Beim ersten Versuche ergab die Hydroxylaminbestimmung vor der Reduktion einen Gehalt von 2.77×10^{-2} Mol in 250 cm^3 , nach der Reduktion 2.45×10^{-2} Mol. Reduziert wurden daher 2.62×10^{-3} Mol, während die direkte Ammoniakbestimmung 2.59×10^{-3} Mol ergab (1.2% Fehler). Bedenkt man, daß zur Bestimmung nur 50 von 250 cm^3 verwendet wurden, so ist die erreichte Genauigkeit genügend. Das gebildete Ammoniak wurde stets im Destillat mit Neßler'schem Reagens nachgewiesen.

Das Kathodenpotential wurde auf zirka $+0.565$ Volt¹ gegen die Normalelektrode, d. i. auf zirka $+0.120$ gegen eine Normalwasserstoffelektrode gehalten, wobei Schwankungen von ± 0.048 unvermeidlich waren.

Das Silbercoulometer ergab eine Strommenge von 677.1 Coul, während einer reduzierten Menge von 2.59×10^{-3} Mol ein Stromverbrauch von 500.1 Coul entspricht. Die Stromausbeute beträgt somit 73.8% für das entstandene Ammoniak. Da nun während des ganzen Versuches nicht die geringste Bläschenbildung an der Kathode bemerkbar war, so ist nicht einzusehen, wozu die restlichen 26.2% Strommenge verbraucht wurden. Da nun bei den folgenden Versuchen die Stromausbeute sogar bis auf 10% sank, ohne daß Entwicklung von Wasserstoff bemerkt worden wäre, so ist man zur Annahme genötigt, daß ein Teil des Stromes zur Abscheidung von Wasserstoff verbraucht wurde, der sich zunächst in der Elektrode und sodann in der Flüssigkeit löst und von hier teils unsichtbar ins Freie diffundiert, teils durch den in der Flüssigkeit gelösten Luftsauerstoff verbrannt wird. Da nun infolge der lebhaften Rührung die Flüssigkeit stets an Luftsauerstoff gesättigt sein wird, so wird immer neuer Wasserstoff verbrannt. Ein Irrtum in Bezug auf die Bestimmung der durchgegangenen Strommenge ist ausgeschlossen, da sich die aus der abgeschiedenen Silbermenge

¹ Vorzeichen der Elektrode gegen den Elektrolyten.

berechnete Coulombzahl in leidlicher Übereinstimmung mit jener befindet, welche aus den in entsprechenden Zeitabständen abgelesenen Stromstärken berechnet wurde. Obiger Versuch ergab: $\int J dt$ (graphisch berechnet) = 660·8 Coul, das Silbercoulometer ergab 677·1 Coul ($2\cdot4\%$ Differenz). Ein zweiter Versuch ergab: $\int J dt$ = 586·4 Coul, nach der abgeschiedenen Silbermenge = 592·8 Coul ($1\cdot1\%$ Differenz).

Eine Irrung in der Menge des entstandenen NH_3 ist infolge der Kontrolle durch die Hydroxylaminbestimmung vor und nach der Reduktion ebenfalls ausgeschlossen.

Es dürfte interessant sein, zahlenmäßig den Verlauf einer Reduktion zu verfolgen. Tabelle I gibt hievon ein Bild.

Tabelle I.

Zeit	Kathodenpotential gegen die Normal-elektrode	s	Stromstärke, Ampère
1 ^h 37 ^m	—	30	0·0425
2 0	0·585	50	0·0590
5	0·599	45	0·054
10	0·599	42	0·050
15	0·587	40	0·050
20	0·602	41·5	0·049
25	0·606	40	0·0465
30	0·600	39	0·045
35	0·592	37·5	0·045
40	0·596	37	0·044
45	0·586	35	0·041
50	0·523	34·5	0·040
55	0·517	35·5	0·045
3 0	0·601	37·5	0·0445
5	0·613	35·5	0·041
10	0·601	34	0·040
15	0·590	33	0·039
20	0·578	32	0·039

Zeit	Kathodenpotential gegen die Normal-elektrode	s	Stromstärke, Ampère
3 ^h 30 ^m	0·590	31	0·0375
40	0·594	29·5	0·035
50	0·588	28·5	0·0345
4 0	0·588	27	0·0325
15	0·592	26	0·031
30	0·596	24·5	0·030
45	0·575	23	0·029
5 0	0·575	22	0·0275
15	0·580	21·5	0·0275
37	0·586	20·7	0·026
6 07	0·590	19·5	0·025

In der ersten Spalte ist die Zeitangabe, bei welcher das daneben stehende Potential und die Stromstärke gemessen wurde. *s* bedeutet Zentimeter an der in den Hauptstromkreis eingeschalteten Meßbrücke und gibt ein Bild, wie der zugeführte Strom verstärkt oder geschwächt werden mußte, um das Kathodenpotential konstant zu halten.

Man sieht zunächst, daß die Kathode einer Vergrößerung der angelegten elektromotorischen Kraft nur langsam mit ihrem Potential folgt; z. B. 2^h 20^m war das Potential bis auf die ungewünschte Höhe von 0·602 Volt gestiegen. Um dasselbe zu verkleinern, wurde der Schleifkontakt von 41·5 auf 40 *cm* zurückgeschoben. Trotzdem steigt das Potential in den folgenden 5 Minuten noch auf 0·606 zufolge der nach 2^h 15^m durchgeführten Vergrößerung von *s*. Den umgekehrten Fall des Nachhinkens des Potentials bei Vergrößerung der angelegten Spannung kann man zwischen 2^h 55^m und 3^h beobachten u. s. w. Daraus erhellt, daß das Einhalten eines bestimmten Kathodenpotentials schwierig ist.¹

¹ Eine ähnliche Erscheinung scheint der Bemerkung Haber's (Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 249 und 252 [1900]) zu Grunde zu liegen, daß in saurer

Ferner fällt auf, daß die Stromstärke von 0·059 zu Beginn auf 0·025 am Ende des Versuches gesunken ist. Diese Tatsache läßt sich nicht aus der Abnahme des Depolarisators begreifen. Denn im ganzen ist von $2·677 \times 10^{-2}$ Mol Hydroxylamin nur $2·59 \times 10^{-3}$ Mol reduziert worden, d. i. zirka der zehnte Teil, während die Stromstärke auf mehr als die Hälfte gesunken ist. Andererseits hat Ruß¹ gerade das Gegenteil beobachtet, daß nämlich bei vorhergegangener Polarisation eine bedeutend größere Strommenge bei gleichem Potential das System zu passieren pflegt.

Da nun diese Erscheinung durchwegs bei allen angestellten Versuchen auch an anderen Kathoden und auch mit salpetriger Säure als Depolarisator beobachtet wurde, so scheint eine Zufälligkeit ausgeschlossen.

II. Versuch. Als Kathode wurde eine galvanisch verkupferte Cu-Kathode verwendet von den gleichen Dimensionen wie die Pt-Kathode in Versuch I. Zunächst zeigt sich, daß das Potential sich leicht einstellt und leichter konstant zu halten ist als am platinieren Platin. Die Schwankungen betragen nur $\pm 0,003$ Volt bei einer Mittellage von 0·297 Nernst'scher Zählung. Die Stromstärke sinkt auch hier, aber nicht so stark wie am platinieren Platin. Der mittlere Betrag derselben ist bedeutend geringer als am platinieren Platin. Bemerkenswert ist jedoch, daß eine Reduktion dennoch stattfindet, aber in so geringer Menge, daß es leicht erklärlich ist, daß Tafel bei seiner Versuchsanordnung dieselbe übersehen hat. Die Diskussion der reduzierten Mengen folgt später. Tabelle II gibt ein Bild des Reaktionsverlaufes.

Lösung die Elektrode aus platinieren Platin nicht so rasch und sicher in ihrem Potential bei Veränderungen der Stromstärke folgt wie am glatten. Auch Tafel (Zeitschr. für phys. Chemie, 50, 647 [1905]), welcher unter Wasserstoffentwicklung arbeitet, beobachtet bei den meisten Metallen bei gewöhnlicher Polarisation, daß das Potential während der Elektrolyse langsam zeitliche Veränderungen (Übergang aus dem Elevations- in den Depressionszustand) aufweist, allerdings mit Ausnahme des platinieren Platins und Quecksilbers.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 44, 645 (1903).

Tabelle II.

Zeit	Kathodenpotential	s	Stromstärke
1 ^h 51 ^m	—	—	—
2 5	0·983	47	0·02
15	0·985	45	0·02
25	0·984	43	0·0175
35	0·978	42	0·0175
45	0·979	42	0·016
55	0·981	42	0·016
3 15	0·987	42	0·0155
30	0·984	41	0·0155
45	0·985	40·5	0·015
4 0	0·984	40·5	0·015
20	0·981	40	0·015
40	0·982	40·3	0·0145
5 0	0·981	41	0·015
30	0·983	42	0·015
6 0	0·981	42	0·0155
51	0·985	40·5	0·0145

Die Stromausbeute beträgt nur 15·5%, wiewohl nicht die geringste Blasenbildung beobachtet wurde.

III. Bleikathode, präpariert nach Tafel.¹ Die Einstellung des Potentials folgt sicher und bleibt konstant während des ganzen Versuches. Die Stromstärke sinkt innerhalb der Versuchsdauer von 4 Stunden von 0·02 bis 0·16 Ampère. Die Stromausbeute beträgt 9·78%, Bläschenbildung wurde nicht beobachtet.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 34, 204 (1900).

IV. Amalgamierte Bleikathode. Das Potential zeigt nur geringe Schwankungen. Dagegen nimmt die Stromstärke zu.

Tabelle III.

Zeit	Kathodenpotential	s	Stromstärke
2h43m	—	—	—
3 7	1·431	44·6	0·0125
35	1·423	47	0·015
4 0	1·431	49·5	0·0175
30	1·429	49·5	0·0175
5 0	1·427	50	0·0175
55	1·421	50·5	0·019
6 13	1·431	52	0·02

Die Stromausbeute beträgt nur 11·6%. Wasserstoffbläschen nicht beobachtet. Beim Einhalten des gleichen Potentials von zirka 1·426 (gegen die Normalelektrode) treten am rauhen Blei bereits Bläschen von Wasserstoff auf.

V. Nickelkathode, glatt mit Seesand abgerieben. Das Kathodenpotential zeigt Schwankungen von 0·01 Volt um die Mittellage von 0·860 gegen die verwendete Normalelektrode. Auch hier nimmt die Stromstärke bei konstantem Potential mit der Zeit innerhalb 3 Stunden von 0·016 bis 0·026 Ampère zu. Stromstärke 14·9%.

VI. Zinnkathode. Das Potential schwankt um 0·005 um die Mittellage von 1·259 Volt gegen die Normalelektrode; auch hier nimmt die Stromstärke während zirka 3 Stunden von 0·01 bis 0·0208 Ampère zu. Stromausbeute 12%. Wasserstoffabscheidung wurde nicht beobachtet.

VII. Glattes Platin. Das Potential schwankt um 0·008 um die Mittellage von 0·704 gegen die Normalelektrode. Die Stromstärke nimmt jedoch hier ebenso wie am platinieren Platin allmählich ab.

Tabelle IV.

Zeit	Kathodenpotential	s	Stromstärke
10 ^h 7 ^m	—	—	—
30	0·703	40	0·0108
11 0	0·701	39	0·0108
45	0·707	40	0·0103
12 30	0·712	40	0·0103
1 0	0·708	35	0·00998
2 0	0·695	30	0·0088
30	0·708	33	0·00998
3 42	0·710	33	0·0093

Stromausbeute 16·9%, Wasserstoffentwicklung wurde nicht beobachtet. Es fällt die geringe Stromstärke gegenüber der am platinieren Platin beobachteten auf.

Auf die Wiedergabe der Resultate an einer Zinkkathode muß verzichtet werden, da sich dieselbe stark löste. Die Stromstärke betrug bei einem Potential von 0·743 Volt (Nernst'scher Zählung) 0·024 Ampère und stieg innerhalb dreier Stunden auf 0·033.

Um nun eine Übersicht über die Resultate der Reduktion von Hydroxylaminsulfat an verschiedenen Elektroden zu bekommen, sind dieselben in Tabelle V zusammengestellt. Das Kathodenpotential wurde auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen. Die Gesamtkonzentration an Hydroxylaminsulfat, welches stets in 250 cm^3 normaler Schwefelsäure gelöst wurde, ist in $\frac{1}{100}$ Mol angegeben. Ein Maß der Reduktionsgeschwindigkeit wäre die Stromstärke und Haber¹ setzt daher $-\frac{dc}{dt} = kJ$. Wie die Stromausbeuten lehren, ist dies jedoch hier nicht gestattet, da nur ein Bruchteil der Strommenge zum

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 196 (1900).

Reduktionsprozeß verwendet wird. Dagegen erhält man eine die Stärke des Reduktionsvorganges darstellende Zahl, wenn man aus der analytisch bestimmten Menge die in der Zeiteinheit reduzierte Menge berechnet und die Gesamtkonzentration durch diese dividiert unter der Voraussetzung, daß die reduzierte Menge der Konzentration des Depolarisators proportional ist. Die so erhaltene Zahl stellt den in der Sekunde reduzierten Bruchteil der Gesamtkonzentration vor. Allerdings ist dies nur ein Mittelwert, da sich die Stromstärke mit der Zeit ändert (siehe Tabelle V auf p. 234).

Wollte man nun ein vollständiges Bild der Reduktion an den verschiedenen Elektroden haben, so wäre es nötig, die gleichen Messungen noch bei einer Reihe von anderen Potentialen ohne und mit Wasserstoffentwicklung vorzunehmen. Erst dann könnte man die Beziehung zwischen Kathodenpotential und reduzierter Menge beurteilen. Da ich mich aber bestrebt habe, das Potential in der nächsten Nähe des Knickpunktes der Stromstärkepotentialkurven, aber noch unter dem Wasserstoffentwicklungspotential zu wählen, so erscheinen die Versuche bei den eingehaltenen Potentialen dennoch vergleichbar.

Man sieht aus der Tabelle, daß durchaus nicht dem gleichen Kathodenpotential auch die gleiche Stromstärke entspricht, eine Tatsache, auf welche E. Müller¹ und Ruß² bereits hingewiesen haben. Von allen untersuchten Elektroden zeigt platinisiertes Platin beim niedrigsten Kathodenpotential die weitestgehende Reduktion. Bedeutend geringer ist die reduzierte Menge am Nickel, wiewohl das eingehaltene Potential um 0·28 Volt höher liegt. Kupfer beschleunigt die Reduktion noch weniger, dann folgt Quecksilber, Zinn und blankes Platin; für die Reduktion am ungünstigsten ist Blei. Das höchste Potential läßt sich am amalgamierten Blei erreichen und dennoch ist die Reduktionsschnelligkeit 14mal kleiner als am platinieren Platin, wenn dessen Potential um 0·84 Volt niedriger ist. Platinisiertes Platin katalysiert demnach die Reaktion $\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\ominus \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ am stärksten.

¹ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 26, 1 (1900).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 44, 641 (1900).

Tabelle V.

Kathodenmaterial	Kathodempotential in Nernstscher Zählung	Gesamt- konzentration in $\frac{1}{100}$ Mol	In der Sekunde reduzierte Menge in 10^{-8} Mol	$\frac{\text{Gesamtkonzentration}}{\text{In der Sekunde reduzierte Menge}} \times 10^{-8}$	Strom- ausbeute in Prozenten
Plattiertes Pt.	-0.105 ± 0.03	2.68	14.0	1.92	73.8
Glattes Pt.	$+0.019$	2.97	0.87	34.1	16.9
Verkupfertes Cu ...	$+0.3 \pm 0.004$	3.19	1.34	23.8	15.5
Abgeriebenes Pb...	$+0.374 \pm 0.01$	3.77	0.909	41.5	9.8
Hg in Pb.	$+0.741$	2.89	1.07	27.0	11.5
Ni.	$+0.175$	2.89	1.56	18.5	14.9
Sn.	$+0.574$	2.89	1.0	28.9	12.0

Vergleicht man diese Resultate mit den aus den Depolarisationskurven gezogenen Schlüssen, so findet man eine gute Übereinstimmung.

Was endlich die Stromausbeuten anbetriift, so ist das Fehlen von 27 bis 91% auffallend. Da doch ein anderes Reduktionsprodukt als Ammoniak nicht zu erwarten ist, so ist man zu den früher erwähnten Annahmen gezwungen.

Eine Aufklärung für die merkwürdige Erscheinung, daß an Kupferkathoden Salpetersäure glatt zu Ammoniak reduziert wird, während an Blei- und Quecksilberkathoden Hydroxylamin entsteht, kann auf Grund dieser Tatsachen ebenfalls nicht gegeben werden. Es wäre vielmehr zu erwarten, daß, wenn diese Reaktion die entscheidende wäre, am platinieren Platin am weitestgehenden Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird; am Blei dagegen steht die geringe Reduktionsgeschwindigkeit mit obiger Erscheinung in Einklang.

Reduktion salpetriger Säure.

Über diesen Gegenstand wurden schon mehrere Arbeiten publiziert.¹ Zorn erhielt bei der Elektrolyse von Natriumnitrit an Platinkathoden nur Ammoniak, an Quecksilberkathoden Hydroxylamin und Natriumnitrit und bei weiterer Reduktion erst nach Verschwinden des entstandenen Natriumnitrits Ammoniak. Hydroxylamin aber bildete sich immer, auch wenn noch Nitrit vorhanden war. Zechlin dagegen hat gezeigt, daß Hydroxylamin auch an allen anderen Kathoden entsteht, während das Auftreten von untersalpetriger Säure an Quecksilberkathoden gebunden ist. Ber Suler reduziert 5 bis 25prozentige Kaliumnitritlösungen an Zinkkathoden mit der konstanten Stromdichte von 2 Ampère pro $1 dm^2$. Natürlich muß die Kathodenflüssigkeit durch die Elektrolyse alkalisch werden. Er findet, daß Erhöhung der Konzentration die Ausbeute an Ammoniak vermehrt, die an Hydroxylamin vermindert. Änderung der Stromdichte durch Änderung der Stromstärke bei

¹ Zorn, Berl. Ber., 12, 1509; Ber Suler, Zeitschr. für Elektrochemie, 7, 831 (1901); Zechlin, Dissertation, Gießen 1899.

gleicher Kathodenfläche ist ohne Belang, Vergrößerung der Stromdichte durch Verkleinern der Kathodenfläche bei konstanter Stromstärke verringert die Ausbeute an Hydroxylamin und Ammoniak. Der Einfluß der Temperatur macht sich dahin geltend, daß Erhöhung der Temperatur die Ausbeute an Hydroxylamin verringert. Über das dabei herrschende Kathodenpotential finden sich keine Angaben.

Über die Reduktion der salpetrigen Säure in saurer Lösung lagen keine Versuche vor. Eine saure Lösung, welche in Bezug auf Natriumnitrit $\frac{1}{10}$ normal ist, behält nur dann ihren Gehalt an salpetriger Säure, wenn man diese durch Essigsäure in Freiheit setzt. Um die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zu vermehren, wurde Natriumacetat zugesetzt. Die Flüssigkeit war somit in Bezug auf Natriumnitrit 0·1 normal, in Bezug auf Essigsäure 0·1 normal und in Bezug auf Natriumacetat normal. Einige Versuche wurden bei 0° ausgeführt, die späteren bei Zimmertemperatur, weil sich der Gehalt obiger Lösung an salpetriger Säure auch bei zirka 20° ziemlich gut hält.

Bei einer so geringen Wasserstoffionkonzentration bedarf es einer größeren Spannung zur Abscheidung desselben. Nehmen wir die Dissoziation des normalen Natriumacetats zu 60% an, so berechnet sich die Dissoziation der 0·1 normalen Essigsäure nach Zusatz von Natriumacetat folgendermaßen:

c' ist die Konzentration der nichtdissoziierten Essigsäure,

c'_1 ist die Konzentration des Wasserstoffions,

0·000018 ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure:

$$0\cdot000018 c' = c'_1 (c'_1 + 0\cdot6)$$

$$c' + c'_1 = 0\cdot1.$$

Somit $c'_1 = 0\cdot00000293$.

Nimmt man die Wasserstoffionkonzentration normaler Schwefelsäure zu 55% an, so ergibt die Nernst'sche Formel $\epsilon = 0\cdot058 \log \frac{c}{c_1}$ eine Spannungsdifferenz von 0·306 Volt, um welche das Kathodenpotential in obiger Essigsäurelösung erhöht werden muß.

I. Glattes Platin. Addiert man zu diesen 0·306 Volt die Überspannung am glatten Platin, so ergibt sich eine Zersetzungs-

spannung von etwas über 0·406 Volt. Es wurde beim konstanten Potential von $0\cdot409 \pm 0\cdot07$ (gegen eine Normalwasserstoffelektrode) gearbeitet. Wie die beigefügte Tabelle ergibt, ist die Stromstärke ungefähr doppelt so groß als bei Gegenwart von Hydroxylamin unter analogen Bedingungen. Die Stromstärke nahm anfangs ab, um später wieder auf den Anfangswert und darüber hinaus zu steigen.

Tabelle VI.

Z e i t	Kathodenpotential	s	Stromstärke
4 ^b 29 ^m	—	50	—
35	1·100	50	0·02
5 8	1·102	50	0·015
38	1·10	48	0·014
6 8	1·022	48	0·014
38	1·024	55	0·017
7 8	1·020	63	0·0205
30	1·020	67	0·022
8 18	1·168	70	0·022
23	1·123	60	0·020
35	1·062	60	0·021
39	1·088	60	0·021

Es sei darauf hingewiesen, daß das Schwanken der Stromstärke von ganz unbekanntem und wechselnden Ursachen hervorgerufen wird. Während in diesem Versuche die Stromstärke erst ab- und dann zunahm, konnte in einem zweiten Versuch nur ein konstantes Sinken beobachtet werden. Unter den Reduktionsprodukten konnte nur Ammoniak mit Neßlerschem Reagens (nach der Destillation) nachgewiesen werden, während eine Probe auf Hydroxylamin mit Fehling'scher Lösung resultatlos blieb, sei es, daß überhaupt keines entstanden ist oder seine Menge zu gering war, um analytisch faßbar zu sein.

Was nun die reduzierte Menge an Ammoniak betrifft, so wurden von 2.5×10^{-2} Mol HNO_2 in 4 Stunden 10 Minuten 0.0715×10^{-3} Mol reduziert bei einer Stromausbeute von 14.8% (Gasentwicklung niemals bemerkt); d. h. es wurden in einer Sekunde 0.477×10^{-8} Mol, und das ist der 52.4×10^5 te Teil der Gesamtkonzentration, reduziert. Wiewohl somit die Stromstärke ungefähr doppelt so groß ist als bei Gegenwart von Hydroxylamin, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ am glatten Platin größer als die Reaktion $\text{HNO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wenn der Wechsel im Lösungsmittel von Schwefelsäure zu Essigsäure keinen Einfluß hat. Der Versuch war bei 0° ausgeführt.

II. Platinierte Platinkathode. Die Zersetzungsspannung ist bei zirka 1.0 Volt zu erwarten. Um daher Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, wurde das Potential innerhalb der ersten 30 Minuten auf 0.946 gebracht und dann durch Änderung der Stromzuführung auf 0.955 ± 0.01 Volt durch weitere 3 Stunden gehalten. Die Stromstärke ist anfangs sehr groß, muß aber infolge steigenden Kathodenpotentials allmählich so weit verkleinert werden, bis sie am Ende des Versuches nur den zehnten Teil des Anfangswertes besitzt. Es ist klar, daß bei einer solchen Inkonzanz die aus den analytischen Daten berechnete Reduktionsgeschwindigkeit stark von der Dauer des Versuches abhängt.

Bei einer Gesamtkonzentration von 2.5×10^{-2} Mol wurden während 12.600 Sekunden 2.62 Mol NH_3 gebildet, somit in der Zeiteinheit im Durchschnitt 2.08×10^{-7} Mol, d. i. der 1.2×10^5 te Teil des ganzen. Dieser Wert bildet durch seine Größe dieselbe Ausnahmstellung, wie sie bei der Reduktion des Hydroxylamins am platinieren Platin gefunden wurde. Auch die große Stromausbeute von 86.4% erinnert an die genannte Reduktion. Platiniertes Platin bewirkt eine zirka 50mal größere Reduktionsgeschwindigkeit als glattes Platin bei einem um zirka 0.14 Volt stärkeren Potential. Der katalytische Einfluß der Platinierung ist somit unverkennbar.

Interessant ist weiters die Tatsache, daß bei dem eingehaltenen Potential kein entstandenes Hydroxylamin nachgewiesen werden konnte, wiewohl drei Fünftel der reduzierten

Flüssigkeit einige Minuten lang mit Fehling'scher Lösung gekocht wurden.

Tabelle VII gibt den Reduktionsverlauf wieder.

Tabelle VII.

Z e i t	Kathoden- potential	Stromstärke
8h52 ^m	—	0·1
9 0	—	0·342
20	0·946	0·3345
30	0·963	0·303
40	0·942	0·226
50	0·953	0·195
10 0	0·942	0·161
10	0·959	0·148
20	0·968	0·130
30	0·963	0·110
40	0·968	0·100
50	0·968	0·086
11 30	0·965	0·053
12 22	0·968	0·034

Reduziert man jedoch am platinieren Platin bei höherem Potential, so läßt sich durch Fehling'sche Lösung das Auftreten von Hydroxylamin unter den Reduktionsprodukten nachweisen.

III. Kupferkathode. Es wurde beim Potential von zirka 1·27 Volt, d. i. 0·585 gegen eine Normalwasserstoffelektrode reduziert. Hierbei blieb die Stromstärke ziemlich konstant, während sie bei der Reduktion des Hydroxylamins sank. Die Stromstärke ist auch hier größer als bei der Reduktion des Hydroxylamins. Die Stromausbeute erreicht einen Betrag von 39·5% an NH₃, während Hydroxylamin überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Da auch in diesem Falle keine Gasentwicklung stattfand, so ist das Fehlen von 60·5% Strommenge ebenso auffallend wie in allen übrigen Fällen.

Bestimmt man die Menge des gebildeten NH_3 quantitativ, so findet man, daß bei einer Gesamtkonzentration von $2 \cdot 508 \times 10^{-2}$ Mol HNO_2 in 4 Stunden 30 Minuten an Ammoniak $0 \cdot 331 \times 10^{-3}$ Mol gebildet wurden, d. i. $2 \cdot 04 \times 10^{-8}$ Mol oder der $12 \cdot 3 \times 10^5$ te Teil der Gesamtkonzentration in der Sekunde. Salpetrige Säure wird also doppelt so rasch am Kupfer reduziert als Hydroxylamin. Der Versuch war bei 0° ausgeführt.

IV. Kupferkathode. Temperatureinfluß. Über den Einfluß der Temperatur bei Elektroreduktionen schreibt Haber:¹ »Die Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, daß der Temperaturkoeffizient der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit vergleichsweise klein ist gegen die Werte, welche wir bei den Temperaturkoeffizienten rein chemischer Reaktionen beobachten.«

Tafel² findet, daß eine Temperatursteigerung die Reduktion des Caffeins in verdünnter Schwefelsäure beschleunigt, aber nur in verhältnismäßig geringem Grade.

Ich habe, um den Einfluß der Temperatur kennen zu lernen, den gleichen Versuch, wie der vorhergehende war, bei 18 bis 19° durchgeführt und fand, daß die Stromausbeute nur von $39 \cdot 5$ auf 42% gestiegen war. In der Zeiteinheit wurde der $9 \cdot 3 \times 10^5$ te Teil der Gesamtkonzentration reduziert; die Reduktionsgeschwindigkeit steigt also mit der Temperatur aber unbedeutend.

Nebenbei sei auch der Einfluß an Rührgeschwindigkeit wiedergegeben. Beim Einstellen der Rührung betrug beim Potential $1 \cdot 280$ die Stromstärke $0 \cdot 0270$, bei 44 Rührbewegungen (auf- und abwärts) in einer Minute stieg sie auf $0 \cdot 0290$, bei 86 Rührbewegungen auf $0 \cdot 0297$ und bei 108 auf $0 \cdot 030$. Die Stromstärke scheint sich also bei zunehmender Rührgeschwindigkeit einem Maximum zu nähern.

V. Ein weiterer Versuch wurde an Kupferkathoden bei dem Potential von $1 \cdot 47 \pm 0 \cdot 04$ vorgenommen. Hiebei stellte es sich heraus, daß bei höheren Potentialen der Zustand der Elektrode ein stark veränderlicher war, während sich bei einem

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 204 (1900).

² Ebenda, 34, 222 (1900).

um 0·2 Volt tieferen Potential während der ganzen Versuchszeit die Stromstärke konstant gehalten hatte. Tabelle VIII zeigt den Gang des Versuches.

Tabelle VIII.

Z e i t	Kathodenpotential	Stromstärke
2 ^h 40 ^m	—	0·2001
55	1·427	0·199
3 12	1·461	0·197
23	1·476	0·1955
40	1·500	0·1944
4 0	1·510	0·150
12	1·512	0·130
20	1·506	0·117
5 5	1·489	0·060
15	1·491	0·059
40	1·497	0·059
55	1·512	0·057

Bei einer Stromausbeute von 41% wurden in der Sekunde $8\cdot99 \times 10^8$ Mol NH_3 gebildet, also der $2\cdot78 \times 10^5$ te Teil der Gesamtkonzentration. Hydroxylamin konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Da es nun möglich ist, mit Fehling'scher Lösung noch 1×10^{-5} Mol Hydroxylamin qualitativ nachzuweisen und die Gesamtmenge der entstandenen NH_3 $1\cdot052 \times 10^{-3}$ Mol betrug, so ist die Anwesenheit von Hydroxylamin neben Ammoniak in mehr als 1% der NH_3 -Mengen unmöglich. Die spezifische Wirkung der Kupferkathode besteht somit darin, daß an derselben am raschesten die HNO_2 zu NH_3 und nur zu diesem reduziert wird.

Beobachtet man bei diesem Versuche die Veränderungen der Stromstärke, so fällt auf, daß man, um das Potential kon-

stant zu halten, die Stromstärke bis auf den vierten Teil des Anfangswertes verringern muß.

Geht man andererseits von kleinem Kathodenpotential aus und vergrößert im Laufe des Versuches sukzessive die Primärspannung und damit das Kathodenpotential und die Stromstärke, so erreicht man, wie nachfolgende Tabelle beweist, das gleiche Potential von 1·47 Volt mit der fünf- bis sechsfachen Stromstärke, eine Erscheinung, welche den Angaben von Ruß¹ entspricht.

Tabelle IX.

Potential	Stromstärke	Potential	Stromstärke	Potential	Stromstärke
0·509	0·0062	1·175	0·077	1·283	0·126
0·691	0·0075	1·103	0·086	1·349	0·146
0·774	0·013	1·133	0·096	1·362	0·154
0·877	0·018	1·151	0·095	1·374	0·163
0·966	0·026	1·168	0·100	1·407	0·185
1·069	0·045	1·217	0·110	1·423	0·210
1·153	0·061	1·140	0·116	1·443	0·250
1·170	0·071	1·210	0·117	1·461	0·295
		1·225	0·1205	1·661	0·390

An den mit einer Klammer bezeichneten Stellen war ich gezwungen, behufs Einschaltung einer größeren Primärspannung den Strom auf kurze Zeit zu unterbrechen. Die Folge ist (nach Wiedereinschaltung) ein Sinken des Potentials trotz der gesteigerten Stromstärke. Der Versuch der Stromunterbrechung wurde wiederholt und es gelang so, die zweifache Stromstärke bei demselben Kathodenpotential zu erreichen.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 44, 645 (1903).

Tabelle X.

Z e i t	Kathoden- potential	Stromstärke
11 ^h 0 ^m	1·490	0·200
13 bis 11 ^h 14 ^m	unterbrochen	
14	1·246	0·2002
19	1·426	0·2001
25	1·450	0·198
31	unterbrochen	
32	1·440	0·498
37	1·485	0·476
45	1·540	0·445
49	1·610	0·418

Der durch die Stromunterbrechung erreichte »Elevationszustand« (Tafel) scheint sehr wenig stabil zu sein, denn die Stromstärke sinkt innerhalb weniger Minuten wieder beträchtlich.

Überläßt man Kathodenpotential und Stromstärke von allem Anfang an sich selbst, ohne die Primärspannung zu ändern, so steigt das Potential in 3 Stunden allmählich von 1·226 bis 1·438, während die Stromstärke von 0·119 bis 0·098 allmählich sinkt. Dieses Sinken der Stromstärke kann nicht vollkommen auf Abnahme der Konzentration des Depolarisators gesetzt werden.

VI. Amalgamierte Bleikathode. Es zeigt sich die gleiche Erscheinung wie am platinieren Platin. Bei entsprechend geringen Kathodenpotentialen tritt Ammoniak auf, bei höheren wurde Hydroxylamin nachgewiesen. Bei einem Potential von $1·55 \pm 0·01$ gegen die Normalelektrode beträgt bei einer Stromausbeute von 13·6% die in der Zeiteinheit entstandene

Ammoniakmenge 1.64×10^{-8} Mol, beim Potential von 1.58 ± 0.01 beträgt bei einer Stromausbeute von 6.7% die in der Zeiteinheit entstandene NH_3 -Menge 1.25×10^{-8} , beim Potential von 1.63 beträgt bei einer Stromausbeute von 4.3% die in der Zeiteinheit entstandene NH_3 -Menge 1.1×10^{-8} , beim Potential von 1.65 konnte kein NH_3 quantitativ bestimmt werden.

Reduziert man jedoch bei noch höheren Kathodenpotentialen unter Wasserstoffentwicklung, so tritt Hydroxylamin (26.9%) und Ammoniak (12.3%) auf. Das Ammoniak scheint in diesem Falle aus primär gebildetem Hydroxylamin entstanden zu sein.

Zusammenfassung.

Die Regel vom abgestuften Potential ist von beschränkter Anwendbarkeit. Die Fälle, in denen ihre einfache Anwendung nicht zur praktischen Trennung der Reduktionsprodukte führt, können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Nur dann, wenn der Abnahme des Sauerstoffgehaltes des zu reduzierenden Körpers auch eine Abnahme des Oxydationspotentials entspricht, ist eine Abstufung möglich. Schon Haber hat im Nitrosobenzol ein Reduktionsprodukt des Nitrobenzols gefunden, welches ein höheres Oxydationspotential besitzt als der Ausgangskörper. Da nun zwischen Abnahme des Sauerstoffgehaltes und Stärke des Oxydationspotentials kein Zusammenhang abzusehen ist, so bleibt der Erfolg der Abstufung des Kathodenpotentials dem Zufall überlassen.

2. Das angewendete Elektrodenmetall übt einen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Art aus, daß es die sonst möglichen Erfolge in praxi vermissen läßt.

3. Es ist nicht bewiesen, daß eine jede Reduktion die Zwischenreduktionsprodukte durchlaufen muß; man kann das Auftreten von Zwischenstufen nur mit Wahrscheinlichkeit aus kinetischen Gründen annehmen.

Fassen wir die Ergebnisse der Messungen zusammen, so ergibt sich:

1. Die Ergebnisse der Zersetzungsspannungskurven wurden durch die praktische Elektrolyse bestätigt.

2. Die Regel vom abgestuften Kathodenpotential läßt sich auf die Reduktion der salpetrigen Säure in ihrer Einfachheit nicht anwenden, da schon bei geringen Kathodenpotentialen das Endprodukt der Reduktion entsteht.

3. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure ist an Kathoden aus verschiedenen Metallen verschieden. Platiniertes Platin erteilt dem Reduktionsvorgang eine verhältnismäßig große Geschwindigkeit, welche als Katalysierung durch den Platinmohr zu betrachten ist.

4. An Kupferkathoden wird salpetrige Säure ebenso wie Salpetersäure nur zu Ammoniak reduziert.

5. Das Fehlen eines beträchtlichen Teiles des verwendeten Stromes bei Reduktion ohne Gasentwicklung ist durchwegs beobachtet worden.

6. Der Temperatureinfluß ist auch bei der Reduktion der salpetrigen Säure ein geringer.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit empfing ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. V. Rothmund, dem ich hiefür sowie für die Förderung bei der Ausführung derselben meinen besten Dank sage.
