

## Glimmlicht-Elektrolyse XV<sup>1</sup>.

Die polare Stromleitung bei der G. E. und die damit zusammenhängenden besonderen Vorgänge.

Von A. Klemenc.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 16. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)*

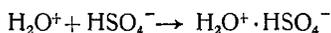
Die Leitung des elektrischen Stromes in einer Elektrolytlösung erfolgt durch Ionen beiderlei Vorzeichens, ihre Entladung an den Metallelektroden entsprechend der Stromstärke. Das gleiche ist auch bei der G. E. notwendig, aber hier kann sich eine beachtenswerte Singularität ergeben. Ist die Anode im Gasraum, so kann die Entladung z. B. des Ions  $\text{OH}^-$  nicht an der Metallelektrode direkt erfolgen. Es könnte genanntes Ion, nachdem es in der Lösung frei ist, aus der Flüssigkeitsoberfläche entsprechend dem Potentialgefälle Flüssigkeitsoberfläche – Anode gehoben werden und durch den Entladungsraum bei der G. E. zur Anode wandern. Dies dürfte aber kaum vorkommen, da das  $\text{OH}^-$ -Ion den Kathodenfall passieren müßte, in welchem praktisch der größte Teil des gesamten Potentialgefälles konzentriert ist. Es ist vielmehr zu erwarten, daß im Kathodenfall die Bedingungen für die Leitung des Glimmstromes ausgebildet werden und die Konzentration der Ladungsträger geregelt wird. Daß dieser nur in Grundzügen ausgedrückte Mechanismus der Stromleitung in der Gasphase vorkommen wird, läßt sich durch Überlegungen gewinnen, wenn ein besonderes Verhalten bei der G. E. beachtet wird.

Nach den bisher ausgeführten Untersuchungen, sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen, ist bei der G. E., wenn sich die Anode im Gasraum befindet, ein Verlust an Sauerstoff festzustellen: d. h. ein Teil des Sauerstoffes, der bei der G. E. umgesetzt sein muß, entzieht sich den gewöhnlichen angewendeten analytischen Methoden bei der Untersuchung der Elektrolytlösung. Dieser Verlust könnte dadurch entstehen,

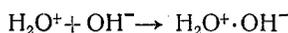
<sup>1</sup> Literatur siehe Abhdlg. XII, Mh. Chem. 75, 42 (1944).

daß in der Elektrolytlösung eine Bindung des coulometrisch freigewordenen Sauerstoffs erfolgte. Die Entladung des negativen Ions, also die Abgabe des Elektrons in der Lösung erfolgt, wie schon oben ausgedrückt, nicht an der Metallelektrode, sie erfolgt auch nicht an der Phasengrenze Lösung – Gasraum, vielmehr sieht es so aus, als ob die negative Ladung in der Lösung an der Elektrotoberfläche durch aufliegende positive Ionen neutralisiert wird; dieser Vorgang ist es, der zu einem Sauerstoffverlust führen kann.

Um weitere Darlegungen zu erleichtern, wollen wir gleich den folgenden hypothetischen Vorgang zugrunde legen. In der Gasphase der Glimmentladung, die bei einem Wasserdampfdruck von etwa 10 Torr vor sich geht, bilden sich  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen, diese gelangen in die negativ geladene Flüssigkeitsoberfläche, wo sie sich mit den, hier in großer Menge vorhandenen, freien negativen Ionen verbinden. In verdünnter Schwefelsäure wäre möglich



in alkalischer Lösung



Nach diesem Vorgang erfolgt die für den Transport der elektrischen Ladung von der Flüssigkeitsoberfläche zur Gasanode notwendige Abgabe des Elektrons nicht aus der Elektrolytlösung, sondern die Wassermolekel der Gasphase spaltet ein Elektron ab, das dann an die Anode wandert, die nun positiv geladene Wassermolekel selbst wandert an die negative Flüssigkeitsoberfläche. Hier spielt sich dann der oben angegebene Vorgang ab. Es ist also eine *Bindung* des Sauerstoffes, der coulometrisch freigemacht sein sollte, als OH erfolgt.

### Experimenteller Teil.

Das verwendete Elektrolysengefäß (Fassungsraum 300 ccm) hatte bei Kalilauge als Elektrolyt die in der Abb. rechts angegebene Form, sie war also im Vergleich mit der sonst bei der G. E. verwendeten besonders einfach. Das Wasserstrahlvakuum ist über dem Hahn H vor Elektrolysenbeginn erzeugt. Als Anode im Gasraum wurde in den meisten Versuchen ein 2 mm dicker Platindraht verwendet. Eine Zerstäubung des Platins tritt *nicht* ein, die Entfernung desselben von der Lösung betrug durchschnittlich 20 mm. Als Kathode diente ein dünner Platindraht, er war absichtlich länger als notwendig gewählt, um den eventuell im Elektrolyten gelösten Sauerstoff mit Wasserstoff „auszuwaschen“, eine, wie es sich später zeigte, nicht unbedingt notwendige Vorkehrung.

Bei dieser Anordnung wird das Anoden- und Kathodengas nach Absperrung von H *gemeinsam* gesammelt und analysiert. Die durch die *Toepler*-Pumpe abgesaugten Gase Wasserstoff und Sauerstoff passierten zwei auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlte Ausfriergefäße. Die Gasanalysen sind nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt; Kohlendioxyd wird mit Lauge, der Sauerstoff mit Pyrogallol absorbiert, Stickstoff ist Restgas. Der

CO<sub>2</sub>-Gehalt mußte ständig kontrolliert werden. Die *Toepler*-Pumpe ist mit Kohlendioxyd aus einem Stahlzylinder als Hilfsdruck betätigt worden und geringe Gasmengen konnten durch das Quecksilber eingeschleppt werden (obgleich entsprechende Fallen angebracht waren!). Ferner wird interessanterweise bei der G. E. Kohlendioxyd aus gelösten Carbonaten abgespalten.

Die aufgewendeten Coulomb bei der Elektrolyse werden mit einem Cu-Coulometer bestimmt.

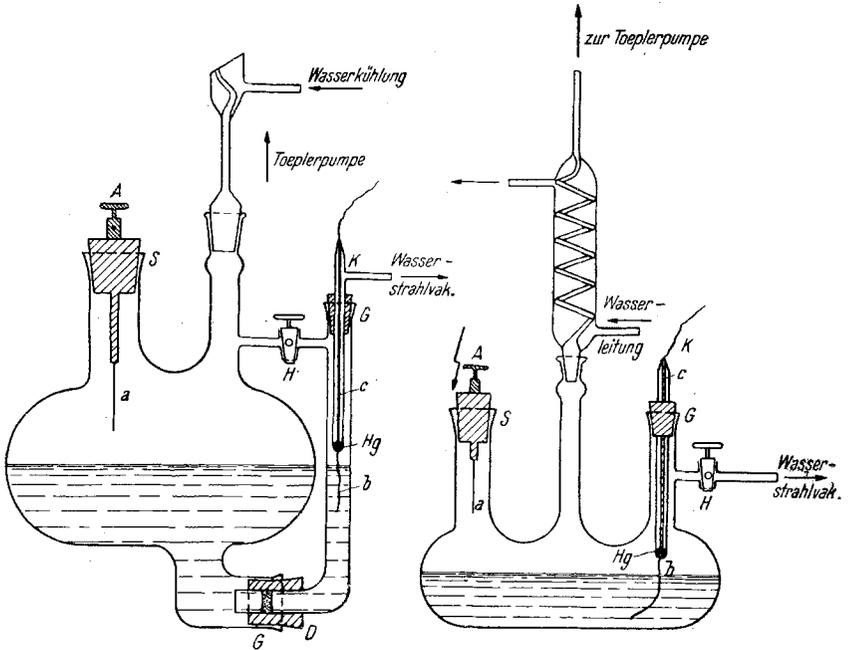


Abb. 1 und 2. Gefäße zur Glimmlichtelektrolyse, werden in einer Glaswanne stehend mit fließendem Wasser gekühlt. *A*, *K* Anode bzw. Kathode, Klemmenspannung 600 Volt, *S* Stahlschliff, *G* Gummistopfen, *D* Glasdiaphragma, *a* Pt-Draht Ø 2 mm, *b* eingeschmolzener Pt-Draht Ø 0,1 mm, *c* Kupferstab. Es werden 200–300 cm<sup>3</sup> Lösung eingefüllt.

Die Apparateform bei Schwefelsäure als Elektrolyt hatte eine endgültige Form Abb. links. Hier wurde der an der Kathode entwickelte Wasserstoff von der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Der Anodenraum ist durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt. Es ist trotzdem eine teilweise Reduktion des an der Anode gebildeten Oxydationsproduktes möglich. Dadurch ergibt sich eine kleine Unsicherheit bezüglich des Ausmaßes der eingetretenen Oxydation an der Anode.

Zu dem in der Tabelle 2 und 3 bis Vers. 19 angegebenen Beobachtungsmaterial ist noch zu sagen, daß  $S = s_1 + s_2 + s_3$ , also die Summe der drei getrennt bestimmten Oxydationsprodukte, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(s<sub>1</sub>), H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>(s<sub>2</sub>) und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>3</sub>) ist. Man kann ebenso *S*, das mit Fe-II-sulfat als gesamt aktiver Sauerstoff bestimmt wurde, verwenden. Die *Übereinstimmung zwischen* den auf beiden Wegen gefundenen Werten ist *vollständig*.

In den folgenden Tabellen sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Die einzelnen Versuche sind in der Reihenfolge angegeben, in der sie tatsächlich gemacht worden sind; man gewinnt dadurch ein Bild ihrer Reproduzierbarkeit.

I. Elektrolyt-Kaliumhydroxyd. Die in der Tabelle mit verschiedenen Zeichen versehenen Versuchszahlen sind unter besonderen exp. Bedingungen ausgeführt. S. Abschnitt 5 und 6.

Tabelle 1.

Anode (Platin) im Gasraum, Anoden- und Kathodengas vermengt,  $S_L = (H_2)/2 - (O_2) - S$ ; Lösungsmenge 200 ccm, wenn nichts Besonderes angegeben, Temp.  $10^\circ C$ , Druck 10 Torr,  $\alpha_c$  = berechneter Sauerstoff nach dem Cu-Coulometer, Strom durchschn. 100 mA, Klemmenspannung rund 600 Volt, V = gesamte geförderte Gasmenge ( $0^\circ$ , 760 Torr),  $N_2$ -Gehalt = Differenz auf 100 %.

Vers. Nr.	KOH n	$\alpha_c$	V	Gas-zusammensetzung %			$S_L$	Anmerkung
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
1	1	24,2	266	1,0	30,3	67,2	9,8	
2	1	25,3	258	0,9	30,1	67,4	10,2	
3	1	9,4	104	1,4	27,7	65,9	7,0	
4	1	43,5	304	0,8	31,0	64,4	12,5	
5	1	18,0	188	0,8	31,0	66,6	5,1	
6	1	32,9	292	0,7	31,3	66,5	7,0	
7	1	10,6	125	1,3	29,7	68,0	5,6	
8	1	10,4	122	0,6	30,5	67,4	4,3	
9*	1	12,2	159	0,4	32,6	66,2	0,9	} 30 Stunden gewartet
10**	1	17,9	191	0,3	32,7	65,9	0,9	
11•	1	2×6,4	96	1,4	27,5	69,0	7,2	
12	1	23,8	177	1,0	30,7	66,4	5,0	
13	1	10,4	109	0,9	29,9	67,3	4,7	
14	1	20,7	215	0,7	31,0	66,9	5,9	
15	1	17,9	135	1,2	29,6	67,8	6,2	300 ccm
16	1	29,6	193	0,4	31,0	66,7	5,4	300 "
17	1	23,4	152	0,8	30,9	66,3	4,1	100 ccm } 5 Stunden
18*	1	13,2	126	0,4	32,4	65,7	1,6	100 " } gewartet
19	1	15,8	114	1,8	30,9	66,0	2,7	100 "
20	1	28,2	132	0,5	30,8	64,4	3,2	100 " } 20 Stunden
21*	1	17,9	174	0,5	32,3	65,8	1,5	100 " } gewartet
22•	1	2×9,6	113	0,7	30,0	64,4	3,8	100 "
23•	1	2×5,4	146	0,9	31,1	66,5	3,8	100 "
24	2	22,4	242	0,9	29,0	69,0	14,0	
25	2	12,5	129	1,4	27,3	70,6	10,6	
26•	2	2×5,2	120	2,4	23,4	71,0	15,7 (?)	100 ccm } 20 Stunden
27*	2	15,4	164	0,7	31,3	66,8	3,9	100 " } gewartet
28**	2	16,7	156	0,2	32,1	66,4	2,2	100 " } 24 Stunden
29**	2	14,1	155	0,2	33,1	66,8	2,2	100 " } gewartet
30	2	32,8	345	0,7	30,5	67,5	12,4	
31*	2	17,2	124	1,4	31,0	66,7	3,0	Lösg. eingeeengt } dann auf
32**	2	13,5	143	2,3	29,0	65,2	4,8	" eingedampft } 200 ccm
33	3	10,4	136	0,2	31,8	66,1	2,3	verd.
34	3	23,2	298	0,2	32,1	67,0	4,8	
35	3	63,5	91	0,2	30,8	67,6	3,0 (?)	

Vers. Nr.	KOH n	o <sub>c</sub>	V	Gas-zusammensetzung %			S <sub>L</sub>	Anmerkung
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
36	3	17,8	171	0,0	31,9	67,2	3,3	
37	2	16,7	150	0,0	31,6	66,8	3,3	
38	2	17,6	192	0,0	32,0	65,9	2,7	
39*	2	11,7	132	0,0	31,6	66,2	2,5	
40	2	11,3	133	0,8	31,2	65,5	2,8	
(41)	2	18,9	182	1,0	32,2	65,0	1,3	} 5 Stunden gewartet
(42)	2	15,6	159	(0,2)	32,5	65,7	1,1	
43*	2	16,2	160	0,0	32,2	65,9	1,9	} 3 Tage gewartet
44**	2	11,0	125	0,0	31,7	66,6	2,5	
45	2	12,6	144	0,7	29,8	68,0	6,6	} Lauge von besonderer Herkunft
46*	2	13,9	145	0,8	31,6	65,8	2,4	
47	2	2×5,7	144	2,4	26,7	67,7	11,1	50 ccm
48	2	11,9	145	0,6	31,5	66,4	3,0	} Strom 40 mA
49	2	10,8	115	0,8	28,6	68,5	7,0	
50	2	16,2	135	0,6	29,4	68,3	6,8	} Strom 120 mA
51	2	17,7	156	0,8	29,4	68,4	7,8	
52	3	15,1	126	1,0	27,5	70,4	10,1	} Lauge anderer Herkunft als Vers. 33 bis Vers. 35
53	3	17,0	182	1,0	27,7	70,4	14,0	

II. Elektrolyt-Schwefelsäure. Es sind Versuche gewählt, die in *einem* Zuge einer Serie gemacht worden sind. In dieser ist dann selbstverständlich keine Auswahl getroffen.

Tabelle 2.

Anode (Nickel, ab Vers. 28 Platin) im Gasraum. Bis Vers. 27 das Kathodengas abgesaugt,  $S_L = o_c + (H_2)/2 - S - (O_2) - \pi/2hc$ , ab Vers. 28 Anoden- und Kathodengas vereinigt, Lösungsmenge 150 oder 200 ccm, Temp. 10° C, Druck 10 Torr, bis Vers. 28 Strom 60 mA, dann 90 bis 100 mA, Klemmenspannung 600 Volt, 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wenn nichts anderes angegeben.

Vers. Nr.	o <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S	(O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	S <sub>L</sub>	Anmerkung
1	4,9	3,5	13,3	14,0	46,2	0,8	
2	10,4	5,3	22,7	51,6	136	4,3	
3	10,4	5,0	23,9	43,6	128	7,0	
4	10,5	5,6	24,5	42,8	125	5,6	
5	10,4	5,8	24,2	41,6	128	8,4	
6	11,0	5,6	26,6	17,2	71	2,8	
7	10,4	5,6	23,4	10,2	54	4,1	
8	5,5	3,9	13,9	0,6	19,5	0,7	
9	10,7	5,6	26,2	29,6	98	3,9	
10	10,3	6,0	26,3	33,1	105	3,3	
11	5,2	4,3	11,8	52,4	129	(5,2)	Glaszylinder
12	5,0	4,8	14,0	32,8	90	3,2	"
13	5,2	3,9	15,0	16,0	55	1,7	Kein Glaszylinder
14	4,9	4,3	13,8	20,0	66	4,3	Glaszylinder
15	5,1	4,6	15,1	20,8	66	2,4	"
16	5,5	3,5	14,2	39,8	102	2,4	"
17	11,2	3,4	24,1	8,7	57	7,1	
18	8,3	3,0	20,3	2,8	47	0?	

Vers. Nr.	$\alpha_c$	$H_2O_2$	S	( $O_2$ )	( $H_2$ )	$S_L$	Anmerkung
19	18,3	2,8	16,1	29,8	82	13,4	1n- $H_2SO_4$
20	10,6	2,4	11,1	8,6	29	5,3	" "
21	10,6	2,6	12,1	13,6	38	3,7	" "
22	10,7	4,0	19,0	4,3	42	8,5	2n- $H_2SO_4$
23	21,2	5,6	29,8	60,9	171	15,6	" "
24	10,5	1,4	5,1	0,7	2,5	5,9	0,5n- $H_2SO_4$
25	10,8	1,5	6,0	13,5	29	5,7	" "
26	10,7	2,8	3,5	6,6	16,7	8,9	0,1n- $H_2SO_4$
27	10,7	2,8	3,3	11,8	26,2	8,7	" "
28	15,9	—	23,6	20,8	99	5,9	
29	37,2	—	36,3	75,0	241	9,2	
30	59,0	—	42,8	58,8	218	7,4	
31	30,4	—	30,7	35,4	143	5,4	
32	17,6	5,3	24,8	24,9	109	4,8	
33	8,0	3,8	16,0	15,1	71,0	4,4	} durchschnittlich 75 mA
34	5,6	3,4	11,5	11,6	54,0	3,9	
35	38,8	4,4	36,0	51,0	191	8,5	
36	18,6	3,9	23,0	30,3	118	5,7	
37	29,0	4,3	28,9	21,0	117	8,6	

III. Elektrolyt  $2n-H_2SO_4 + HCl$ .

Tabelle 3.

Anode (Nickel) ab Vers. 21 (Platin) im Gasraum, Stromstärke 60 mA bis Vers. 13, dann durchschnittlich 90 mA, Lösungsmenge 200 ccm, Temp.  $10^{\circ}C$ , Druck 10 Torr, bis Vers. 19 das Kathodengas abgesaugt, dann Anoden- und Kathodengas vereinigt.

Vers. Nr.	HCl n	$\alpha_c$	S	$H_2O_2$ $s_1$	( $O_2$ )	( $H_2$ )	$S_L$
1	0,1	10,5	5,3	4,4	9,8	25,5	8,1
2	0,1	10,7	4,2	3,9	42,3	93	10,8
3	0,01	10,5	2,0	0	51	111	12,9?
4	0,01	10,4	2,3	0	51	108	10,8
5	0,01	10,3	2,1	0	36,2	81	12,6?
6	0,001	10,2	8,7	1,3	53,6	111	3,4
7	0,001	10,4	7,8	1,3	23,6	49,7	3,8
8	0,001	10,2	8,5	1,3	53	115	6,2
9	0,05	10,5	3,1	2,6	47,5	102	10,9
10	0,05	10,4	3,2	2,5	48,3	99	8,7
11	0,05	10,3	3,3	2,5	39,6	86	10,5
12	0,1	10,8	4,1	3,5	—	—	—
13	—	10,3	24,1	5,6	41,8	123	6,0 <sup>2)</sup>
14	0,1	24,2	4,2	3,3	45,6	69	8,9
15	0,1	27,4	4,3	3,3	95	164	10,1
16	0,1	15,9	3,3	2,8	40,0	70	7,6
17	0,1	15,1	3,4	3,1	39,5	63	3,7
18	0,1	15,0	3,3	3,3	45,9	74	2,8
19	0,1	30,2	5,9	4,3	102	166	5,3
20	0,1	9,3	5,8	1,8	34,1	84	2,2
21	0,1	42,6	8,1	3,2	104	227	1,4
22	0,1	19,7	3,2	2,6	47,5	106	2,3

<sup>2)</sup> Zweimal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

IV. Elektrolyt  $\text{NaHCO}_3$  0,41 molar. Die Lösung ist nach der Elektrolyse und Ansäuern mit Permanganat titriert worden. Der gefundene Wert für Sauerstoff dürfte größtenteils  $s_1 = \text{H}_2\text{O}_2$  entsprechen.

Tabelle 4.

Anode (Nickel) im Gasraum, Stromstärke 60 mA, Lösungsmenge 200 ccm, Temp.  $10^\circ \text{C}$ , Druck ca. 10 Torr, das Kathodengas wird abgesaugt.

Vers. Nr.	$t_c$	$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{S = s_1}$	Knallgas a	$\text{H}_2$ b	$\text{CO}_2$	$S_L$	Anmerkung
1	4,3	11,9	25,7	27,6	31,4	6,2	
2	0,9	4,8	9,8	10,6	16,8	1,4	
3	5,3	15,3	30,6	26,7	50,1	3,3	
4	4,2	13,7	15,7	22,6	38,7	1,8	
5	4,2	13,4	24,5	23,8	42,0	2,7	
6	8,2	19,0	67,0	30,3	70,2	4,3	
7	6,2	18,0	38,0	29,5	66,7	3,0	
8	12,5	25,7	58,0	32,0	97	3,2	
9	2,0	7,2	7,4	14,8	24,1	2,2	
10	16,5	23,2	129	20,2	90	3,4	
11	6,5	15,1*	73	25,9	—	4,5	} $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ ; zur Kontrolle in die Versuchsreihe ein- geschaltet. *) $S = s_1 + s_2 + s_3$ $\text{NaHCO}_3$ 0,9 molar
12	6,4	17,9*	65,2	28,2	—	2,6	
13	6,0	15,5*	73	23,7	—	2,3	
14	3,9	13,4	8,9	22,6	57,9	1,8	

### Allgemeines.

1. Fehler für die  $S_L$ -Zahlenwerte. a) KOH-Lösungen. Die hier vorgelegten Ausführungen enthalten als Grundtatsache die Erkenntnis, daß sich bei der G. E. ein Fehlbetrag an Sauerstoff ergibt. Seine Menge im Elektrolyten ist in keinem Fall bestimmt worden; der dadurch entstandene Fehler ist nicht merkbar. Die G. E. wird bei 10 Torr Druck gemacht, der Sauerstoffpartialdruck beträgt dann etwa 3 Torr. Die in 200 ccm (Temp.  $10^\circ \text{C}$ ) bei diesem Druck im Gleichgewicht (das sicher nicht erreicht wird) gelöste Menge ist demnach gering. Gleiches gilt für die zurückgehaltene Menge in den Ausfriergefäßen. Meßfehler eliminieren sich, da ja nur relative Werte zu berücksichtigen sind. Die in den Versuchen selbst liegenden Schwankungen sind größer als die möglichen Fehler in  $S_L$ , die etwa  $\pm 0,5$  betragen dürften. Davon abgesehen, sprechen die für  $S_L$  aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten gegen alle nicht die Elektrolyse direkt betreffenden Umstände, in denen sich ein Fehlbetrag ergeben könnte.

b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen. Zufolge der Reduktion gebildeter Oxydationsprodukte kommt hier ein zusätzlicher Fehler dazu, sobald das Gas an der Kathode abgesaugt wird. Das Ausmaß der Reduktion ist schwer abzuschätzen, doch dürfte man hier mit  $\pm 0,6$ -Fehler rechnen.

2. Auswertung der Versuchsergebnisse, Anode im Gasraum. Ist V die gesamt geförderte Gasmenge, so beträgt

$$\begin{aligned} (\text{O}_2) &= V(\% \text{O}_2 - \frac{1}{4} \% \text{N}_2) / 100 \\ (\text{H}_2) &= V \% \text{H}_2 / 100 \\ (\text{H}_2) + (\text{O}_2) &\approx V \end{aligned} \quad (1)$$

a) Wird das Anoden- und Kathodengas *vereinigt* und das System analysiert, so ist die folgende Äquivalenzbedingung notwendig.<sup>3</sup> Es bedeutet  $(O_2)$ ,  $(H_2)$  die im *Gasraum* gefundene Menge ccm Sauerstoff bzw. Wasserstoff,  $S_1$  ist die in der Lösung durch Elektrolyse hervorgerufene Menge an Oxydationsprodukten, ausgedrückt in ccm Sauerstoff,  $o_c$ ,  $h_c$  sind die coulometrisch notwendigen Mengen ccm Sauerstoff bzw. Wasserstoff.

$$(O_2) + S_1 + \frac{\pi}{2} h_c - \frac{(H_2) - (h_c - \pi h_c)}{2} = o_c \quad (2)$$

Da von den in der Lösung gebildeten Oxydationsprodukten in der Anordnung (Abb. 1 u. 2) an der Kathode etwas wieder reduziert werden könnte, muß dies vorerst berücksichtigt werden; es wird ausgedrückt, daß  $\pi$  Bruchteile von  $h_c$  dazu verbraucht werden. Wie man sofort sieht, fällt dieser Wert heraus, und man erhält, da  $h_c/2 = o_c$

$$\frac{(H_2)}{2} - (O_2) = S_1 \quad (3)$$

Die Größe des Wertes von  $S_1$  ist von der Natur des Elektrolyten abhängig. In verdünnter Schwefelsäure z. B. bilden sich drei Oxydationsprodukte,  $H_2O_2$  ( $s_1$ ),  $H_2SO_5$  ( $s_2$ ) und  $H_2S_2O_8$  ( $s_3$ ), in verdünnter Kalilauge ist, wie es sich zeigt, kein mit  $Fe^{II}$ -Sulfat oder Permanganat festzustellendes Oxydationsprodukt deutlich nachweisbar.

Allgemein kann man deshalb annehmen, daß

$$S_1 = S + S_L \quad \text{ccm Sauerstoff (0° C, 760 Torr)} \quad (4)$$

sein wird,  $S_1$  also aus zwei Arten von Sauerstoff enthaltenden Stoffen bestehen kann, einmal aus solchen, die mit  $Fe^{II}$ -Sulfat und Permanganat bestimmt werden können, und ferner aus solchen, bei denen dies nicht möglich ist. Erstere wollen wir wie bisher mit  $S$ , letztere mit  $S_L$  bezeichnen.

Die Notwendigkeit zur Einführung der Größe  $S_L$  hat sich bei der Verwendung von Kalilauge als Elektrolyt besonders deutlich ergeben. Hier ist in der Lösung weder eine Oxydation noch die Bildung größerer Mengen eines Oxydationsproduktes möglich, trotzdem ergibt sich nach der Glg. (3) ein positiver  $S_1$ -Wert. In diesem Falle ist  $S = 0$ , aber  $S_1 = S_L$ . Es ist demnach allgemein

$$S_L = \frac{(H_2)}{2} - (O_2) - S \quad (5)$$

oder in der anderen Bezeichnungsweise (siehe folgendes)

$$S_L = b/2 + d/4 - S \quad (6)$$

b) Wird das Gas an der eintauchenden Kathode *abgesaugt*, so ist in der Glg. (2) der Ausdruck  $(h_c - \pi h_c)/2$  wegzulassen. Man erhält dann

$$S_L = o_c + \frac{(H_2)}{2} - (O_2) - S - \frac{\pi}{2} h_c \quad (7)$$

<sup>3</sup> Diese Äquivalenzbedingung wäre *nicht* ohne weiteres erfüllt, wenn der Elektrolyt selbst bei der G. E. Sauerstoff (oder Wasserstoff) liefert. Das könnte z. B. der Fall sein bei gelöster Chlorsäure. Abhdlg. VI.

In dieser Gleichung ist  $\pi h_c/2$  unbekannt, d. h. man weiß nicht, welcher Anteil des an der Anode gebildeten Oxydationsproduktes an der Kathode reduziert worden ist. Der Kathodenraum ist stets durch ein mehr oder weniger dichtes Diaphragma vom Anodenraum in den Versuchsanordnungen getrennt. Es sind meist sehr dünne Platindrähte verwendet worden, wodurch eine Reduktion im allgemeinen vermindert sein wird.

Nach der früher verwendeten Bezeichnungsweise,  $a$  = Knallgas,  $b$  = Wasserstoff,  $d$  = Reststickstoff, ist

$$(O_2) = \frac{1}{3}a$$

$$(H_2) = \frac{2}{3}a + b + \frac{d}{2}$$

demnach

$$S_L = o_c - S + \frac{b}{2} + \frac{d}{4} - \frac{\pi}{2}h_c \quad (8)$$

Vernachlässigen wir im allgemeinen die beiden letzten Summanden, die sich teilweise gegenseitig kompensieren, so erhält man genügend genau

$$S_L \approx o_c + \frac{b}{2} - S. \quad (9)$$

Ist  $b = 0$ , dann ist im Gasraum ein Sauerstoffüberschuß, wir setzen letzteren  $b' = \text{Sauerstoff}$ , dann ist

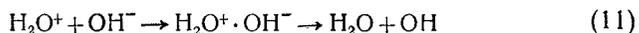
$$S_L \approx o_c - S - b'. \quad (10)$$

Da die Reduktion nicht berücksichtigt werden kann, wird der Wert von  $S_L$  immer etwas höher gefunden, als er tatsächlich sein müßte.

3. *Der in der Lösung festgehaltene coulometrisch freigemachte Sauerstoff  $S_L$ .* Wie man aus den Tabellen 1 – 4 sieht, ergibt sich in den untersuchten Lösungen durchwegs ein positiver Wert für  $S_L$ . Durch diese Beobachtungen war es nun klar geworden, daß bei der G. E. die *Leitung* des elektrischen Stromes über die Phasengrenze Flüssigkeit – Gasraum auf eine besondere Weise erfolgen muß, und zwar derart, daß ein Teil des coulometrisch freigemachten Sauerstoffes in der Lösung fest gebunden bleibt, seine Menge setzen wir  $S_L$ . Um den Einzelheiten weiter nachzugehen, machen wir die folgende Annahme.

*Bemerkung.* Die Kalilauge-lösungen sind nach der Elektrolyse und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit Permanganat titriert worden. Der durchschnittlich so gefundene Fehler in der gesamten Lösung betrug 1 ccm Sauerstoff. Die Entfärbung erfolgt sehr langsam, die Menge ist von der Elektrolysendauer unabhängig. Die Lösung ist gegen  $Fe^{II}$ -Lösungen sowohl sauer als alkalisch ohne Einwirkung. Genannter Titer ist deshalb *nicht* beachtet.

4. *Die Einstellung eines stationären Gleichgewichtes.* Wir betrachten eine verdünnte KOH-Lösung, bei welcher, wie schon einleitend angegeben, der hypothetische Zwischenstoff  $H_2O^+ \cdot OH^-$  sich bilden könnte. Es erfolgte die Einstellung eines stationären Gleichgewichtes in den durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaktionen:



In einer bestimmten Lauge ist die  $\text{OH}^-$ -Konzentration konstant zu setzen. Die in [ ] angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Oberflächenschichte (Oberfläche = Q), also auf die Kreisscheibe des Glimmfleckes.

Man hat dann

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-]} \quad (12)$$

$$K' = \frac{[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}^+][\text{OH}^-]} \quad (13)$$

$$K'' = \frac{[\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}^+]} \quad (14)$$

Wenn I die Stromstärke bedeutet, so ist zu setzen

$$[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-] = K' \frac{I}{Q} [\text{OH}^-] = K'' I / Q \quad (15)$$

Die *Sauerstoffentwicklung* erfolgte über das in Glg. (14) ausgedrückte stationäre Gleichgewicht; in dem Maße, wie an der Oberfläche durch zuwandernde  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen entsprechender Stromstärke sich die  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Konzentration erhöht, wird OH (im weiteren also Sauerstoff) gebildet.

Das Maß für den in der Elektrolytlösung festgehaltenen coulometrisch *quasi* freigemachten Sauerstoff ist durch die Größe  $[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-]$  gegeben. In der *Lösung* des Elektrolyten wird die Menge dieses Zwischenstoffes [wir setzen  $[\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-] = \text{prop.} (\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-)_{\text{L\ddot{o}sg.}}$ ]

$$(\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-)_{\text{L\ddot{o}sg.}} = 4 (\text{S}_L) \quad (16)$$

betragen.  $(\text{S}_L) = \text{Mol/Liter Sauerstoff}$ .

Im Durchschnitt beträgt in den drei untersuchten Elektrolyten die gebundene OH-Menge  $4 (\text{S}_L) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ . Im nachstehenden werden diesen Ausführungen entsprechende Folgerungen experimentell geprüft.

5. *Unabhängigkeit von  $\text{S}_L$  von den angewendeten Coulomb*. Der in der Lösung festgehaltene coulometrisch quasi in Freiheit gesetzte Sauerstoff kann demnach höchstens den Wert  $\text{S}_L = o_c$  haben. Nach den Ausführungen Glg. (10) aber wird  $\text{S}_L < o_c$  sein, so daß höchstens zu Anfang der Elektrolyse die Gleichung bestehen kann. Je länger die Elektrolyse läuft, um so größer wird der Unterschied  $o_c - \text{S}_L$ . Es ist deshalb notwendig, daß der experimentell für  $\text{S}_L$  gefundene Wert der Ungleichung genügt. Sie wird tatsächlich von allen in den Tabellen angegebenen Versuchen erfüllt.

Es ist zu erwarten, daß sich die für das Bestehen der Elektrolyse notwendigen Bedingungen, sagen wir, gleich zu Beginn derselben einstellen werden. Es muß dann  $\text{S}_L$  praktisch von den angewendeten Coulomb, also von  $o_c$  unabhängig sein. Auch dies ist in den Tabellen abzulesen.

Wenn man also die Elektrolyse recht kurze Zeit laufen läßt, so müßte sich schon in dieser der normale  $\text{S}_L$ -Wert ergeben. Aus experimentellen Gründen sind Kurzversuche so gemacht worden, daß von zwei hintereinander mit stets frischen Elektrolytlösungen gemachten Elektrolysen die

Elektrodengase in derselben Bürette gesammelt wurden und in beiden Versuchen die *gleiche* niedrige Coulombzahl aufgewendet worden ist. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse derartiger Versuche zu finden, die mit einem • bezeichnet sind. Tatsächlich sieht man, daß sich die so ergebenden Werte für  $S_L$  nicht besonders von den anderen unterscheiden.

Jedenfalls kann man feststellen, daß schon bei niedriger Coulombzahl sich ein stationäres Gleichgewicht (etwa in Glg. [14] ausgedrückt) einstellt, demnach die Unabhängigkeit von  $S_L$  von der angegebenen Coulombzahl im weiteren Bereiche bestehen wird.

*Bemerkung.* Wie aus der Glg. (4) folgt, ist in Kalilauge  $S=0$ , und in der Versuchsanordnung Abb. rechts a) beträgt  $S_L \approx b$  2. Wird  $S_L$  schon nach kurzer Zeit konstant, so wird im gleichen Zeitabschnitt  $\Delta b/\Delta o_c = 0$ . Es hört demnach in diesem Zeitraum im Raume der G. E. die  $H_2$ -Entwicklung auf und es bildet sich nur polares und apolares Knallgas. In der Versuchsanordnung Abb. rechts b) ist jedoch  $\Delta b/\Delta o_c = 1$ , d. h. es wird nur Sauerstoff neben apolarem Knallgas entwickelt.

6. *Die Beständigkeit des Zwischenstoffes.* Es ist zu erwarten, daß der hypothetisch angenommene Zwischenstoff  $H_2O^+ \cdot OH^-$  auch *nach Unterbrechung* der Elektrolyse bestehen wird. Ist dies der Fall, so müßte eine zweite gleich oder nach einiger Zeit anschließende Elektrolyse mit *derselben* Elektrolytlösung einen kleineren  $S_L$ -Wert geben. Ist demnach  $S_L$  im ersten  $S_L^*$  beim gleich folgenden Versuch gefunden, so folgt  $S_L > S_L^*$ . Diese Erwartung hat sich bestätigt (Tabelle 1). In dem mit \* bezeichneten Versuch ist die Lösung des vorhergegangenen verwendet, es bedeutet \*\*, \*\*\*, daß noch ein zweiter und dritter Versuch mit der gleichen Lösung gemacht worden ist.

In einigen Versuchsreihen ist zuerst die Elektrolyse im Vakuum gemacht, wobei die Gase abgesaugt wurden. Nach Verlauf von einer viertel bis zu einer halben Stunde ist gegen die Pumpe abgesperrt worden und nach Einschaltung des Cu-Coulometers gleich anschließend die nun messend beobachtete Elektrolyse gemacht. Ein so ausgeführter Versuch muß einen niedrigen  $S_L$ -Wert geben, was auch gefunden wurde. In der Tabelle 1 ist die Nummer des Versuches, in der beschriebenen Art ausgeführt, eingeklammert. Einengen der Lösung oder fast vollständiges Eindampfen in einer Platinschale scheint die Wirksamkeit des Zwischenstoffes nur wenig zu verändern. Siehe Versuchsfolge 31, 32, Tabelle 1.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen, daß der fragliche Zwischenstoff sehr beständig sein wird.

7.  *$S_L$  in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration.* Aus der angegebenen Gleichung folgt, wegen

$$4(S_L) = (H_2O^+ \cdot OH^-)_{L\text{ösg.}} = \text{prop } [OH^-] \cdot \frac{1}{Q}$$

daß  $S_L$  umso größer sein müßte, je größer die  $OH^-$ -Konzentration ist.

Aus der Tabelle 1 ergibt sich aus vergleichbaren Versuchsreihen, d. h. in Lösungen *gleicher* Herkunft im Mittel:

	1n-Kalilauge	2n-Kalilauge	3n-Kalilauge
$S_L$	{ 5,3	12,3	—
	{ —	2,9	3,3
	{ —	7,8	12,0

Man sieht die Forderung erfüllt. In dieser Zusammenstellung bemerkt man, daß die Versuche an Laugen bestimmter Konzentration nicht streng reproduzierbar sind.

8. *Abhängigkeit von  $S_L$  von der Elektrolytmenge.* Im Verlaufe der Elektrolyse stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, d. h. die Konzentration an  $S_L$  erreicht einen bestimmten maximalen Wert. Es ist nun erforderlich, daß die für das Bestehen der Elektrolyse notwendige  $S_L$ -Konzentration durch eine um so kleinere Menge erreicht wird, je kleiner die Elektrolytmenge ist. Von dieser also müßte der  $S_L$ -Wert abhängen.

	1n-KOH			2n-KOH	
Lösungsmenge in ccm	200	300	100	200	50
Mittelwert $S_L$	5,3	(5,4)	3,3	7,8	3,0 (1 Messung)

9. *Stromdichte und  $S_L$ .* Nach der Glg. 5 folgt unmittelbar

$$S_L = \text{prop. } I/Q$$

wonach also  $S_L$  von der Stromdichte abhängt. Diese ist durch die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Elektrolytlösung bestimmt. In der Abhdlg. XIII ist gezeigt worden, daß die Stromdichte an der Phasengrenze stets gleichbleibt, also innerhalb gewisser Stromstärken von dieser fast unabhängig ist. Damit ist, wie aus den Versuchen 49, 50 und 51 der Tabelle 1 ersichtlich, die Unabhängigkeit von  $S_L$  von der Stromstärke (Bereich 1 : 3) verständlich.

10. *Schwefelsäure als Elektrolyt.* Wie schon im Abschnitt 3 erwähnt, ist es bemerkenswert, daß sich hier, gleichwie in der Kalilauge, ein  $S_L$  ergibt, vor allem deshalb, weil in verdünnter Schwefelsäure bei der G. E. viel kompliziertere Vorgänge auftreten. Es sieht demnach so aus, als ob der Mechanismus der Stromleitung von diesen unabhängig wäre, was eigentlich zu erwarten ist.

Wie in der Lauge, ist auch in diesem Elektrolyten  $S_L$  von der aufgewendeten Coulombzahl unabhängig. Es ist kein Zweifel, daß auch hier ein gleiches Verhalten bestehen wird, wie es für die Lauge in Abschnitt 6, 7 und 8 angegeben ist. Eine Prüfung desselben ist natürlich wesentlich schwieriger, da die gleichzeitige Bildung dreier Oxydationsprodukte zu berücksichtigen wäre, deren Konzentration zufolge gegenseitiger Einwirkung nicht konstant bleibt.

Zu bemerken ist, daß hier keine Abhängigkeit des  $S_L$ -Wertes von der Konzentration besteht.

11. *Das System 2n- $H_2SO_4$  - HCl.* Wie in der Abhdlg. VII ausgeführt, vermag schon ein geringer Gehalt an Chlorwasserstoffsäure in 2n-Schwefelsäure die Ausbeute an Oxydationsprodukten sehr erheblich zurückzudrängen. Es war nun nicht ohne Interesse, zu sehen, ob dieses auffallende Verhalten sich etwa in einer erheblichen Änderung des  $S_L$ -Wertes ausdrückt. Versuche dieser Art sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Vergleicht man dazu einige dazu geeignete Beobachtungsreihen 28 - 37 (Tabelle 2) und 14 - 22 (Tabelle 3), so findet man im Mittel bei Gegenwart von 0,1n-HCl

$S_L = 5,0$ , während HCl-freie Lösung  $S_L = 6,4$  ergibt. Der Unterschied ist also, wenn überhaupt reell<sup>4</sup>, klein.

Durch diese Feststellung ist der Rückgang der Oxydation nicht verständlicher geworden. Man kann nun auch hier wieder erkennen, daß zwischen Stromleitung und den chemischen Vorgängen im Elektrolyten kein unmittelbar ersichtlicher Zusammenhang besteht.

Nach den Ausführungen in Abhdlg. XIII stellt sich mit der Zeit ein konstanter, bestimmter S-Wert ein, damit auch ein konstanter  $H_2O_2$ -Wert; da  $S_L$  ebenfalls nach einiger Zeit konstant wird, ist die Ableitung eines Zusammenhanges bezüglich Bildung von  $H_2O_2$  und  $S_L$  nicht möglich. In den Tabellen 2 und 3 sind Werte für  $H_2O_2$  angegeben, die für einen Zeitpunkt gelten, da noch nicht der konstante S-Wert erreicht ist. Hier sieht man, namentlich in der Tabelle 3, als ob zwischen  $H_2O_2$  und  $S_L$  ein Zusammenhang bestünde, doch möchten wir diesbezüglich noch keine endgültige Feststellung treffen.

12.  *$S_L$  und die polare Oxydation.* In der Abhdlg. XII ist die polare Oxydation in einer Schwefelsäurelösung durch die Glg.  $S = \alpha o_c + b/2$  ausgedrückt worden. Es wird damit gesagt, daß der Bruchteil  $\alpha$  des coulometrisch entwickelten Sauerstoffes zur Oxydation verwendet worden ist. Diese Gleichung ist indessen unkorrekt im Falle, daß sich Sauerstoff im Gasraum befindet (was bei Schwefelsäure als Elektrolyt und Anode im Gasraum stets der Fall ist), denn man kann nicht entscheiden, ob der polare oder apolare Sauerstoff oxydiert<sup>5</sup>. Obgleich es sicher ist, daß polarer Sauerstoff oxydiert, so ist ein prozentueller Anteil daran nicht bestimmbar. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, anzugeben, welchen Bruchteil  $S_L$  von der polaren Oxydation ausmacht.

13. *Elektrolyt-Natriumhydrocarbonat.* Zwischen den zwei bezüglich H-Ionenkonzentrationen extrem liegenden KOH- und  $H_2SO_4$ -Lösungen befindlich, ist noch genannter Elektrolyt untersucht worden. Wie man aus den in der Tabelle 4 enthaltenden Werten sieht, ist  $S_L$  auch hier durchwegs *positiv*.

Das Verhalten dieses Elektrolyten ist deshalb beachtenswert, weil neben der  $S_L$ -Bildung noch *zwei* weitere Reaktionen in starkem Ausmaße auftreten. Die Oxydation in der 0,1n-NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ist bei gleicher (noch niedriger) Coulombzahl *größer* als in einer 2n- $H_2SO_4$ -Lösung, wobei noch die bedeutende Kohlendioxydentwicklung zusätzlich hinzukommt. Trotzdem ist der  $S_L$ -Wert ungefähr in beiden Fällen gleich, dies ist durch besondere Versuche 11 – 13 noch geprüft.

<sup>4</sup> Es ist möglich, daß mit der Verringerung von  $S_L$  durch HCl die *Erhöhung* des Kathodenfalles in einer 2n- $H_2SO_4$  um etwa 70 Volt zusammenhängt. Abhdlg. VIII.

<sup>5</sup> Das sieht man übrigens sofort, sobald man die Gleichung richtig schreibt. Wenn nämlich  $\alpha o_c$  des polaren Sauerstoffs oxydiert haben, dann ist der Rest  $(1 - \alpha) o_c$  als Sauerstoff in den Gasraum übergegangen, dadurch ist der Betrag  $b$  der im Gas befindlichen Wasserstoffmenge um den Wert  $2(1 - \alpha) o_c$  zu erhöhen. Demnach ist

$$S = \alpha o_c + [b + 2(1 - \alpha) o_c] / 2$$

$\alpha$  fällt also heraus.

14. *Das gesamte entwickelte Volumen  $V$  und  $S_L$ .* Ein besonderes Kennzeichen der chemischen Vorgänge bei der G. E. ist die große Menge des apolar entwickelten Knallgases. Wie schon wiederholt hingewiesen, ist diese von Versuch zu Versuch auch bei Einhaltung aller merkbaren experimentellen Bedingungen starken Schwankungen unterworfen. Die Knallgasbildung ist u. a. sicher von dem momentanen Zustand der Glasoberfläche und der im Gasraum befindlichen Metallanode abhängig. Diese hat nicht immer die gleiche Temperatur, da sie viele Feinheiten der Glimmentladung ändern. Das gebildete Knallgas kann zum Teil an der Glimmentladung explodieren, wenn es eine bestimmte Konzentration erreicht hat, die von der Geschwindigkeit des Abpumpens (das nur zeitweise erfolgt) abhängt<sup>6</sup>.

Es ist deshalb zu erwarten, daß die Feststellung eines Zusammenhanges  $V$  und  $S_L$  nicht mit Sicherheit zu treffen ist. Tatsächlich zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung der Werte  $V/o_c$  und  $S_L$ , daß die Schwankungen beider unzusammenhängend sind.

Diese Feststellung ist von Bedeutung, da im allgemeinen sonst der Zusammenhang besteht: Je größer das Ausmaß des in der Lösung während der Elektrolyse vor sich gehenden *chemischen Vorgangs* ist, um so geringer ist die gleichzeitig gebildete Menge Knallgas.

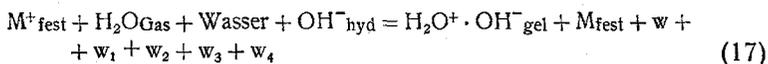
Ist  $S_L$  von der Knallgasmenge unabhängig, so muß dies noch besonders deutlich zum Ausdruck kommen, wenn eine Vermehrung der „Wand“ vorgenommen wird. In diesem Falle steigt bekanntlich erstere sehr stark (Abhdlg. V und IX), und man sieht (Versuch 11 bis 16, Tabelle 2), daß tatsächlich keine besonderen Änderungen an  $S_L$  zu bemerken sind.

Es wäre also die Einstellung des Zustandes in der Lösung, der für den Stromtransport notwendig ist, auch von dieser Seite beleuchtet, *unabhängig von dem chemischen Geschehen* während der Elektrolyse.

15. *Die Wärmetönung der in Betracht kommenden Reaktion.* Es ist zu untersuchen, ob z. B. die Reaktion  $H_2O^+ + OH^- = H_2O^+ \cdot OH^-$  auch wirklich eintreten kann. Die folgenden Teilvorgänge sind zu berücksichtigen:

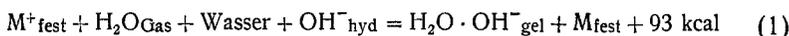
- a)  $H_2O^+_{\text{hyd}} + OH^-_{\text{hyd}} = H_2O^+ \cdot OH^-_{\text{gel}} + w$
- b)  $H_2O_{\text{Gas}} = H_2O^+_{\text{Gas}} + e + w_1$
- c)  $H_2O^+_{\text{Gas}} = H_2O^+_{\text{gel}} + w_2$
- d)  $H_2O^+_{\text{gel}} + \text{Wasser} = H_2O^+_{\text{hyd}} + w_3$
- e)  $M^+_{\text{fest}} + e = M_{\text{fest}} + w_4$

Daraus findet man für den im System der G. E. ablaufenden Vorgang



<sup>6</sup> Die Explosion selbst kann man beobachten. Verwendet man als Elektrolyt 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1n-HCl und als Gaselektrode einen Kupferstab, so ist die Glimmentladung grün gefärbt. Die Explosion des Knallgases bemerkt man nun an der zeitweisen raschen Ausbreitung der Färbung über dem Raum der Glimmentladung, ihre zeitliche Aufeinanderfolge ist ganz unregelmäßig.

In a) setzen wir  $w = 114$  kcal, entsprechend der *Dissoziationswärme* einer starken Base. b) Die *Ionisationsenergie* für eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel beträgt 13,2 Volt, also  $w_1 = -304$  kcal. c) Als *Lösungswärme* kann ein Wert von  $w_2 = 5$  kcal angenommen werden. d) Die *Hydratationswärme* der Molekel  $\text{H}_2\text{O}^+_{\text{gel}}$  ist anscheinend genügend genau abzuschätzen. Nach G. Briegleb<sup>7</sup> beträgt sie für  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  der Reihe nach 277 und 93 kcal, für  $\text{H}_2\text{O}^+$  wählen wir einen dazwischen liegenden Wert  $w_3 = 180$  kcal<sup>8</sup>. e) Die *Elektronenablösesarbeit* für ein festes Metall ist 4,5 Volt,  $w_4 = 103$  kcal. Daraus findet man für den im System der G. E. ablaufenden Vorgang



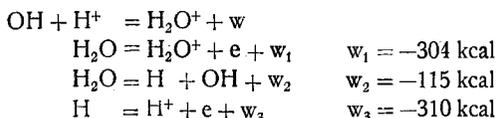
Dem absoluten Betrage nach ist diese Zahl sicher ungenau, aber der hochliegende Wert schließt die Möglichkeit des Vorganges nach der Glg. 17 *nicht* aus.

### Zusammenfassung.

Bei der G. E. verdünnter Kalilauge, Schwefelsäure oder Natriumbikarbonat wird ein Teil des coulometrisch freigemachten Sauerstoffs nur *quasi* freigemacht. Er entzieht sich der Bestimmung nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Dieses Festhalten des Sauerstoffs in der Lösung erfolgt deshalb, weil die *Leitung des elektrischen Stromes* durch die Phasengrenze Flüssigkeit – Gas auf eine besondere Art erfolgt. Es wird die Annahme gemacht, daß von der Glimmlichtseite her  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen zur negativen Flüssigkeitsoberfläche wandern und sich hier mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen,  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen etc. zum Zwischenstoff, z. B.  $\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-$  vereinigen. Diesem Vorgange zufolge geht die weitere Stromleitung über das sich einstellende stationäre Gleichgewicht  $K = \text{OH}/\text{H}_2\text{O}^+$ , in dem die  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen, der Stromstärke entsprechend zuwandernd,  $\text{OH}$ , also Sauerstoff, ständig freimachen. Dieser Zwischenstoff, dessen Menge ( $S_1$ ) =  $5,10^{-3}$  Mol/L in den untersuchten Lösungen ungefähr gleich hoch ist, erweist sich als sehr beständig. Zur Stützung der gemachten Annahme sind einige experimentelle Prüfungen angegeben.

<sup>7</sup> Naturwiss. 30, 468 (1942).

<sup>8</sup> Zwischen  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  beträgt der Unterschied 2 H-Atome, auf 1 H-Atom kommt der Energieunterschied 92 kcal, so daß die  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Hydratationswärme  $93 + 92 = 185$  kcal betragen würde. Einen weiteren Schätzungswert für den Energieunterschied geben folgende Gleichungen:



Man findet für  $\text{OH}$  die *Protonenaffinität*  $w = 121$  kcal, diese beträgt für  $\text{H}_2\text{O}$  184 kcal, so daß auf 1 H-Atom 63 kcal kommen. Dieser Wert ist mit dem obigen, aus der Hydratationswärme sich ergebenden, nicht übereinstimmend, doch ist, was maßgebend ist, der absolute Wert hoch. Der mittlere Wert ist gleich 78 kcal.