

man die Stromstärke nicht zu hoch wählen, da sonst die entladenen Metallionen durch die Diffusion nicht rasch genug nachgeliefert werden, die Lösung an der Kathode verarmt, Wasserstoff sich entwickelt und das Metall schwammig ausfällt. Indem man die Flüssigkeit durch einen rasch rotierenden Rührer ständig durchmischt, kann man dieser Verarmung entgegenarbeiten, auch mit starkem Strom gut wägbare Niederschläge erhalten, das zu bestimmende Metall in einer Viertelstunde schon vollständig ausfällen und so die Zeit der Analyse wesentlich verkürzen.

Während sich außer Kupfer und Nickel auch Zinn, Silber, Quecksilber, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch Eisen, Zink und Antimon, als Metalle an der Kathode quantitativ (d. h. vollständig) niederschlagen lassen, wird Blei und Mangan zur Gewichtsbestimmung an der Anode als Superoxyd ( $\text{PbO}_2$  und  $\text{MnO}_2$ ) abgeschieden. Da diese sammetartigen Überzüge nicht so gut auf der Unterlage haften wie die glatten Metallniederschläge, so pflegt man sie auf der Innenfläche einer mattierten Platinschale abzuscheiden. Weil außerdem Wasser an das ausgefällte Superoxyd chemisch gebunden ist, muß man schließlich noch stark (beim Mangansuperoxyd bis zum Glühen) erhitzen, um wirklich einen der Formel entsprechend zusammengesetzten Niederschlag zu erhalten.

### Überspannung.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist sowohl bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wie bei Kalilauge das Endergebnis Wasserzersehung. Tatsächlich findet man auch in beiden Fällen die gleiche Zersehungsspannung, und zwar 1,68 Volt, wenn beide Lösungen normal sind und wenn außerdem als Elektroden Platindrähte dienen. Benutzt man aber als Kathode andere Metalle, so ist das Abscheidungs-potential des Wasserstoffs höher, und zwar an Blei um etwa 0,6 Volt und an Quecksilber sogar um 0,8 Volt. Die Ursache dieser merkwürdigen „Überspannung“ ist noch nicht ganz aufgeklärt. Auch der Sauerstoff zeigt oft eine erhebliche Überspannung, und zwar besonders an einer Platinanode mit glatter Oberfläche. Diese Überspannung des Sauerstoffs ist daran Schuld, daß die Zersehungsspannung des Wassers (1,68) höher ist als die elektromotorische Kraft der Knallgaskette (1,1).

### Unterspannung.

Während die Abscheidung von Wasserstoff an einer Quecksilberkathode einen höheren Energieaufwand verlangt, als dem nor-