

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 ausgefallte 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-

malen Entladungspotential entspricht, wird umgekehrt die Abscheidung von Metallen durch eine Quecksilberkathode erleichtert. Natrium, dessen Potential so bedeutend über dem des Wasserstoffs liegt, daß für gewöhnlich an seiner Stelle Wasserstoff an der Kathode frei wird, kann sich an Quecksilber abscheiden, indem es sich in ihm zu einem Amalgam löst.

#### Anodisches Verhalten der Metalle.

Während an der Kathode Metalle abgeschieden werden, gehen sie an der Anode in Lösung. Indessen ist das Verhalten der verschiedenen Metalle an der Anode verschieden. Auch einunddasselbe Metall kann je nach den Umständen sich lösen oder „passiv“ sein, z. B. Eisen. Eine Eisenanode, die in Schwefelsäure taucht, nimmt mit steigender Stromstärke bald den „passiven“ Zustand an; es löst sich kein Eisen, sondern es entwickelt sich Sauerstoff an der Anode. Auch in Natronlauge werden Anoden aus Eisen und Nickel nicht gelöst.

Anoden aus Gold und Platin werden in den meisten Elektrolyten nicht angegriffen; sogar bei der Elektrolyse von Chloridlösungen wird das mit 10% Iridium legierte Platin kaum merklich abgenutzt.

Statt des kostspieligen Platins kann man vielfach Anoden aus Kohle oder noch besser aus künstlichem Graphit anwenden; sie sind gegen Chlor recht widerstandsfähig, werden aber von Sauerstoff bald zerstört.

#### Mittelleiter.

Bringt man zwischen die Elektroden eine isolierte Metallplatte, so verhält sich deren eine Seite, die der Kathode zugekehrt ist, wie eine Anode und deren andere, der Anode zugewandte Seite wie eine Kathode; man bezeichnet eine so angeordnete Platte als „Mittelleiter“. An einer Kupferplatte z. B., die in eine Kupfersulfatlösung als Mittelleiter taucht, wird auf der Seite, die der Anode zugekehrt ist, Kupfer niedergeschlagen, während auf der anderen Seite Kupfer in Lösung geht. Das Gewicht der Platte bleibt in diesem Falle ungeändert.

Füllt der Mittelleiter den Querschnitt des Bades nicht aus, so gehen an ihm Stromlinien vorbei, die direkt von der Kathode zur Anode ihren Weg nehmen. Dann steht natürlich der Vorgang am Mittelleiter in keiner einfachen quantitativen Beziehung zu der das Bad durchfließenden Strommenge.