

193. Alfred Coehn:

Der Einfluß des Druckes auf die Elektrolyse des Wassers.

(Eingegangen am 30. März 1927.)

Die Änderungen, welche Gas-Elektroden in Elektrolyten durch die Einwirkung des Druckes erfahren, ergeben sich nach Helmholtz aus den Gesetzen der Thermodynamik. Dieselben Gesetze hat man zur Berechnung des Druck-Einflusses auf die Zersetzungs-Spannung bei der elektrolytischen Abscheidung von Gasen angewendet.

Für eine Gas-Elektrode ist:

$$E = \frac{A_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0},$$

worin $\frac{A_0}{nF} = E_0$ die zur Abscheidung des Gases bei Atmosphärendruck nötige elektromotorische Kraft ist, $\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0}$ die Spannungsänderung beim Drucke p .

Es ist nun bekannt, daß Gase sich im allgemeinen nicht bei derjenigen elektromotorischen Kraft entwickeln, welche eine mit ihnen beladene unlösliche Elektrode zeigt, sondern daß es dazu eines für jedes Elektrodenmetall charakteristischen Mehrbetrages an elektromotorischer Kraft, der „Überspannung“, bedarf. Diese Überspannung bildet einen irreversiblen Anteil der zur elektrolytischen Gasentwicklung nötigen Energie, über den die Thermodynamik nichts aussagt. Die Überspannungswerte für die Entwicklung von Wasserstoff wurden auf Veranlassung von Nernst von Caspari¹⁾ in der Form bestimmt, daß die für das Auftreten des ersten sichtbaren Wasserstoff-Bläschens erforderliche elektromotorische Kraft festgestellt wurde. Die Frage, ob es sich dabei um eine Verzögerung der Blasenbildung, eine Art Siedeverzug, handelt, oder ob die Entladung der Ionen selbst die Verzögerung erleidet, wurde von Coehn und Dannenberg²⁾ untersucht, indem sie, ohne Rücksicht auf wahrnehmbare Blasenbildung, galvanometrisch den Punkt des erhöhten Stromdurchganges aufsuchten. Es zeigte sich, daß es die Ionen-Entladung ist, nicht erst die Bläschenbildung, welche die Verzögerung erleidet.

Die Einwirkung des Druckes auf die Zersetzungs-Spannung ist sodann von Th. Wulf³⁾ untersucht worden mit dem Ergebnis, daß der galvanometrisch gemessene Zersetzungspunkt sich zwischen 1 Atm. und 700 Atm. vom Druck unabhängig erweist⁴⁾. Die Bläschenbildung aber sollte nach Wulf der Helmholtzschen Formel entsprechend vom Druck abhängen, so daß der galvanometrisch und der durch Bläschenbildung sich anzeigende Zersetzungspunkt, wenn sie bei Atmosphärendruck sehr nahe zusammenfallen, mit Erhöhung des Druckes auseinanderrücken würden.

Den zu diesem Vergleich benötigten Punkt der ersten Bläschenbildung bei verschiedenen Drucken konnte Wulf in seinem undurchsichtigen Druck-

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **30**, 89 [1899].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **38**, 609 [1901].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **48**, 87 [1904].

⁴⁾ Die geringen Änderungen, welche sich durch den Einfluß der Kompression auf die Leitfähigkeit ergeben, können hier gegenüber den von der Helmholtzschen Formel geforderten unberücksichtigt bleiben.

apparat nicht beobachten. Er glaubte indessen, daß er den Druckeinfluß auf die Bläschenbildung auch erfahren könne, wenn er an einer Elektrode bereits entwickeltes Gas unter verschiedene Drucke brächte und die Beeinflussung der elektromotorischen Kraft solcher Gas-Elektrode maß. Er fand dabei, daß wenigstens die Wasserstoff-Elektrode ein der Formel von Helmholtz entsprechendes Verhalten zeigt. Für den Druckzuwachs um eine Zehnerpotenz zeigte die Wasserstoff-Elektrode bei Zimmer-Temperatur einen Aufstieg der E. K. um $\frac{0.0577}{2} = 0.0288$ Volt, ein Ergebnis, das bestätigt und weiter verfolgt wurde in einer Arbeit von Tammann und Diekmann⁵⁾.

Gegen den Schluß, den Wulf zog, daß, wenn auch nicht die galvanometrisch gemessene Entladung der Ionen, so doch die Bläschenbildung vom Druck entsprechend der Helmholtzschen Formel abhängig sei, ist einzuwenden, daß diese Formel nur für reversibel arbeitende Gas-Elektroden gilt, daß aber in die elektromotorische Kraft zur Elektrolyse ein — wie oben erwähnt — irreversibler Anteil, die Überspannung, eingeht, den die Aussagen der Thermodynamik nicht treffen. Diese Überspannung hat sich nun aber in den galvanometrisch durchgeführten Versuchen als dem Entladungsvorgang zugehörig und somit unabhängig vom Entstehen des ersten Gasbläschens erwiesen. Es ist daher durchaus denkbar, daß die Überspannung, auch wenn man sie nach der Methode der Bläschen-Beobachtung mißt, unabhängig vom Druck ist, ja sogar, daß sie mit zunehmendem Druck abnimmt. Hier kann allein der Versuch entscheiden.

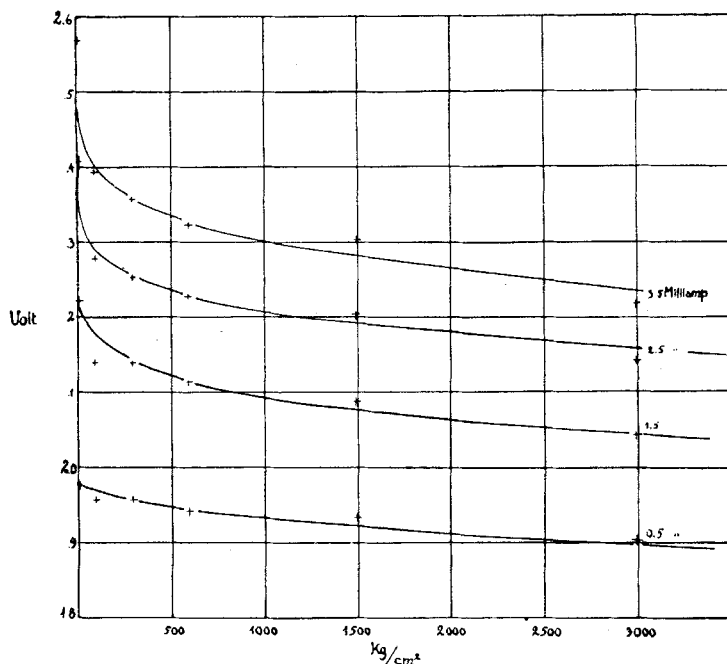
Auf meine Bitte stellte Hr. Geheimrat Tammann einen Druckapparat dazu zur Verfügung, wofür ich ihm meinen Dank aussprechen möchte. Mit diesem Druckapparat, der eine Ausdehnung der Untersuchung bis zu einem Druck von 3000 kg/qcm ermöglichte, sind von Hrn. stud. Ernst Jenckel die Versuche ausgeführt worden. Es wurde z. B. Kalilauge zwischen Nickel-Elektroden elektrolysiert. Die Anode war ein Nickelblech, die Kathode ein bis auf die Stirnfläche in Glas eingeschmolzener Nickeldraht, eine Punkt-elektrode von ca. 0.25 qmm Oberfläche.

Natürlich konnte bei der Undurchsichtigkeit des Druckapparates nur wieder galvanometrisch gemessen werden. Die Schwierigkeit, welche Wulf auf die Beobachtung der Bläschenbildung verzichten ließ, ist zu umgehen, indem es für die Frage, ob und wie die elektromotorische Kraft für die Elektrolyse des Wassers vom Druck abhängig ist, nicht auf die Entstehung des ersten Gasbläschens ankommt. Vielmehr genügt es zu entscheiden, ob und wie — nach Überschreiten der Zersetzungsspannung, d. h., wenn der Stromdurchgang nicht mehr durch depolarisierende Vorgänge, sondern durch die Bildung molekularen Wasserstoffs und Sauerstoffs erfolgt — die für eine bestimmte Stromstärke erforderliche elektromotorische Kraft vom Druck abhängig ist.

Die Versuche, deren experimentelle Einzelheiten und deren Zahlen-ergebnisse Hr. stud. Jenckel in seiner Dissertation veröffentlichen wird, zeigen, wie unter höheren Drucken bei gleicher elektromotorischer Kraft die Stromstärke größer ist. Um einen Überblick über die Verhältnisse zu ermöglichen, seien lediglich die Kurven von Hrn. Jenckel

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **150**, 129 [1925].

wiedergegeben, welche die Spannungen erkennen lassen, bei denen unter verschiedenen Drucken die gleichen Stromstärken erhalten werden.



Das Ergebnis, daß die elektrolytische Gasentwicklung mit einer bestimmten Stromstärke unter höherem Druck nicht, wie die unzutreffende Anwendung der Helmholtzschen Formel auf diesen Vorgang vermuten läßt, höhere Spannungen erfordert, sondern sogar mit beträchtlich geringerer Spannung durchführbar ist, legt eine technische Anwendung nahe. Die Wasser-Elektrolyse beginnt nicht bei dem theoretischen Wert der Knallgas-Kette von 1.23 Volt, sondern infolge des irreversiblen Vorganges, der in der Überspannung zum Ausdruck kommt, erst um mehrere Zehntel Volt höher. Dieser Mehrbetrag an Spannung verringert sich, wie wir gesehen haben, wenn die Elektrolyse bei erhöhtem Druck vor sich geht. Der Arbeitsaufwand aber, welcher zur Erhöhung des Druckes erforderlich ist, wird für den Prozeß nutzbar, wenn man die unter Druck entstehenden Gase auch unter Druck sammelt, statt sie zu Atmosphärendruck sich entspannen zu lassen, um sie erst dann mit abermaligem Arbeitsaufwand zu komprimieren. Aus den von Hrn. Jenckel gewonnenen Daten hat er die Ersparnis berechnet, welche bei einer Elektrolyse von verd. Kalilauge zwischen Nickel-Elektroden erhalten wird, wenn sie unter dem technisch möglichen Druck von 200 kg/qcm durchgeführt wird. Es wird gespart:

- Elektrische Energie durch die verminderte Spannung bei der Elektrolyse,
- Die nachträgliche, für Wasserstoff und Sauerstoff einzeln aufzuwendende Kompressionsarbeit.

Die Ersparnis steigt mit zunehmender Stromdichte, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

Stromdichte; auf 0.25 qmm Kathodenfläche in Milliamp.	0.5	1.5	2.5	3.5
Differenz der Spannungen bei gleicher Stromstärke für 1 kg/qcm und 200 kg/qcm $\Delta E = E_{p=1} - E_{p=200}$ in Volt	0.016	0.064	0.144	0.197
Gesparte elektr. Energie für $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$, + F. ΔE :				
Joule	6180	24750	55700	76200
Liter-Atm.	63	244	578	752
Gesparte Kompressionsenergie von $p = 1$ auf $p =$ 200 kg/qcm, $A = RT \ln 200$:				
für 2 H_2 in Liter-Atm.	252	252	252	252
für O_2	126	126	126	126
Gesamtersparnis, + F. $\Delta E + A_2 \text{ H}_2 + A \text{ O}_2$ in Liter-Atm. ..	441	622	956	1130

Unter den zahlreichen Vorschlägen für die technische Wasser-Elektrolyse finden sich auch solche, welche die Elektrolyse unter Druck ausführen wollen⁶⁾. Man sieht aus dem hier Mitgeteilten, daß der naheliegende Einwand gegen diese Vorschläge, der aus der Helmholtz'schen Formel abgeleitet werden könnte, unzutreffend ist. Vielmehr zeigt der hier festgestellte Einfluß des Druckes auf die Überspannung, daß solche Verfahren erfolgreich sein können, vorausgesetzt, daß die Konstruktion der Apparate genügende Sicherheit verbürgt und eine ausreichende Trennung der Gase auch bei hohen Drucken erlaubt.

Wenn die hier gegebenen Betrachtungen zutreffen, so ist anzunehmen, daß die Differenz ΔE , d. i. die Differenz der bei gleicher Stromstärke unter verschiedenen Drucken erforderlichen Spannungen um so größer sein wird, je größer der irreversible Teil der aufgewendeten Arbeit, d. h., je größer die Überspannung ist. Versuche von Hrn. Jenckel mit wechselndem Elektrodenmaterial entsprechen dieser Voraussetzung.

Göttingen, März 1927.

194. B. Bobrański und E. Sucharda: Über eine Synthese des 1.5-Naphthyridins.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Lwów.]

(Eingegangen am 14. März 1927.)

Die zahlreichen, in den letzten Jahren durchgeführten Synthesen in der Naphthyridin-Reihe beweisen, daß die Synthese des freien 1.8-Naphthyridins als das interessanteste Problem in dieser Reihe anerkannt wird. Alle bisherigen Bestrebungen, zu diesem Ziele zu gelangen, sind jedoch, wie dies in den Abhandlungen von O. Seide¹⁾ und G. Koller²⁾ ausführlich beschrieben wurde, bisher erfolglos geblieben.

In den letztgenannten Veröffentlichungen fehlt leider die Erwähnung des von dem einen von uns³⁾ im Jahre 1920 erhaltenen 5-Oxy-1.8-naphthyridins, einer Verbindung, die von den bekannten Derivaten des 1.8-Naphthyridins der freien Base am nächsten steht. Zwecks Darstellung der genannten Verbindung wurde 2-Amino-nicotinsäure mit Phloroglucin kondensiert und das hierbei erhaltene 5.6.8-Triox-1.10-benzonaphthyridin (I) in

⁶⁾ Westphal Deutsch. Reichs-Pat. 135615, Vesme 351383, Lawaczek 402150, Voigt 422530, Noeggerath Anmeldung 121, 13 Nr. 21904, 23943.

¹⁾ B. 59, 2465 [1926].

²⁾ B. 60, 407 [1927].

³⁾ E. Sucharda, Kosmos, Lwów 1920, 123.