

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's<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup> Andererseits hat Tafel<sup>3</sup> 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. Haber<sup>4</sup> 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

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

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 514 (1898).

<sup>2</sup> Ulsch, Zeitschr. für Elektrochemie, 3, 546 (1896).

<sup>3</sup> Zeitschr. für anorgan. Chemie, 31, 289 (1902).

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