

216. K. A. Hofmann: Über metallisierte Elektroden aus porösem Ton und die einfachste Form der Säure-Alkali-Kette.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1923.)

Bekanntlich¹⁾ ist die elektromotorische Kraft EMK der Knallgas-Kette thermodynamisch zu 1.237 V berechnet worden, wobei es gleichgültig sein muß, ob in dem System O₂-Pt Elektrolyt Pt-H₂ der Elektrolyt sauer oder alkalisch reagiert, sofern nur beide Gase unter Atmosphärendruck stehen. Der tatsächlich gefundene Wert für EMK der Knallgas-Kette bleibt aber günstigsten Falles um 0.1 V, meist sogar um 0.16 V hinter dem berechneten zurück, weil selbst so edle Metalle, wie Platin oder auch Iridium dem Sauerstoff gegenüber nicht unangreifbar sind²⁾, von ihm in Oxyde verwandelt werden und somit die Betätigung des O₂ nicht mehr reversibel, sondern unter Energieverlust verläuft.

Diese Oxydbildung macht sich, zumal in Gegenwart von Kalilauge, störend geltend auch bei der Katalyse von O₂-H₂-Gemischen, wie ich wiederholt gefunden³⁾ habe. Sie läßt sich nachweisen, wenn man eine platinisierte Tonröhre teilweise in *n*-Natronlauge traucht und nach längerer Beladung mit O₂-Gas dieses durch reinen Stickstoff ersetzt. Die Röhre zeigt dann tagelang gegen einen in der gleichen Lauge stehenden Pt-H₂-Pol eine Spannung von etwa 0.95 V und verliert diese erst nach Stundenlangem Stromschluß über 10 Ohm äußerem Widerstand. Auch wenn man die Röhre wiederholt mit der Lauge bedeckt und die Stickstoff-Füllung erneuert, bleibt diese Spannung bestehen. Sie kann deshalb nicht auf einer Adsorption von O₂ beruhen, sondern nur auf der Anwesenheit von Platinoxiden. Bei dem leichter oxydierbaren Palladium wird demgemäß diese Erscheinung noch viel auffälliger, beim schwerer oxydierbaren Iridium kaum wahrnehmbar.

Wenn auch die sehr zahlreichen Versuche, die ich teils zur Kontrolle des von mir gefundenen Kohlenoxyd-Cu-Alkalilauge-Elementes, teils zur Erforschung der Knallgas-Katalyse ausführte, sich meist im Einklang erwiesen mit der bestehenden Theorie des Knallgas-Elementes, so stieß ich doch bisweilen auf Tatsachen, die mit dieser zunächst in auffälligem Widerspruch zu stehen schienen.

Z. B. zeigte ein Element aus zwei galvanisch stark platinierten Platinblechen in 1-*n*. Kalilauge getaucht, bei O₂-H₂-Beladung zwar die übliche Spannung von etwa 1.05 V; als aber die O₂-Elektrode mit verd. Schwefelsäure gewaschen, durch eine kleine Bunsen-Flamme gezogen und dann wieder in das Element eingeschaltet wurde, stieg die Spannung alsbald auf 1.455 V und fiel erst in 5 Tagen wieder bis 1.05 V herab.

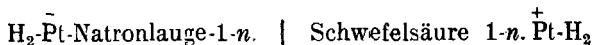
Diese Steigerung um 0.218 V über den theoretisch möglichen Wert wurde schließlich aufgeklärt durch den Nachweis, daß in der O₂-Elektrode hartnäckig Schwefelsäure zurückgeblieben war, was allerdings seinerseits auffallen mußte; denn die Elektrode war, wie erwähnt, schwach geglüht worden und tauchte durch mehrere Minuten ganz und später teilweise in die Lauge, so daß alsbaldige Neutralisierung der Säure durch die am schwammigen Platinüberzug aufgesaugte Lauge zu erwarten gewesen wäre.

¹⁾ F. Foerster, Elektrochemie, 3. Auflage, S. 203, dort auch Literatur.

²⁾ siehe insbesondere G. Grube, Z. El. Ch. 28, 568 [1922].

³⁾ B. 56, 1165 [1923], dort auch Literatur.

Es war zu der EMK der Knallgas-Kette noch hinzugekommen die EMK der Säure-Alkali-Kette. Diese vom Schema:



beruht bekanntlich⁴⁾ darauf, daß das Potential des H₂ am Platin nicht nur von seinem Gasdruck, sondern noch mehr (in 2. Potenz) abhängt von der Konzentration der H⁺-Ionen im berührenden Elektrolyten.

Diese Kette betätigt sich in der Weise, daß am alkalischen Platin H₂ eintritt und dort OH⁻-Ionen zu Wasser bindet, wodurch deren negative Ladungen frei werden, wogegen am sauren Platin H⁺-Ionen ihre Ladungen abgeben und als H₂ austreten. Das Na⁺-Ion und die SO₄²⁻- bzw. SO₄H⁺-Ionen wandern im Elektrolyten einander zu und bilden dort Na₂SO₄. Für die EMK obiger Kette findet man⁵⁾ 0.76—0.77 V, und wenn man die außerdem noch auftretende Flüssigkeitskette Lauge | Säure berücksichtigt, so folgt theoretisch⁶⁾ EMK = 0.81 V. Zur Verwirklichung der Säure-Alkali-Kette trennt man die Lauge von der Säure durch eine poröse Scheidewand oder durch eine längere Schicht von neutraler Salzlösung, um die diffusionsmäßige Neutralisierung zu verzögern.

Es schien jedoch auf Grund voriger Beobachtungen möglich, diese wegen ihres Widerstandes und der umständlichen Anordnung mißlichen Mittel zu vermeiden, wenn man eine poröse, die Lauge oder die Säure aufsaugende Elektrode verwendete. Hierzu eignen sich poröse Tonrohre, die mit Pt, Pd oder Ir glühend metallisiert⁷⁾ waren, sehr gut. Tränkt man diese mit 1-n. Säure oder 1-n. Lauge und läßt sie dann, von einer H₂- oder O₂-Atmosphäre umgeben, etwa 1 cm tief in den entgegengesetzt reagierenden Elektrolyten tauchen⁸⁾, so zeigen sie gegen eine, im selben Elektrolyten stehende platinerte Platinnetz-H₂-Elektrode die Säure-Alkali-Spannungen bis zu 0.74 V, die sich je nach der Gasbeladung zu der EMK der Knallgas-Kette hinzufügt bzw. ihr entgegenwirkt, so daß man z. B. an dem Element: H₂ · 1-n. Natronlauge platiniertes Rohr 1-n. Schwefelsäure Platinnetz · O₂ Gesamtspannungen bis zu 1.79 V erhält.

Aus den Elektroden vom Typus: Gas-Säure platiniertes Rohr oder Gas-Alkali platiniertes Rohr läßt sich das Säure-Alkali-Element nicht nur in praktisch einfachster, sondern auch in zweckmäßigster Form zusammenstellen; denn die Elektroden enthalten vermöge ihrer Aufsaugungsfähigkeit die das O₂ oder H₂-Potential bestimmende Säure- oder Alkali-Lösung an ihrer ganzen im Gasraum stehenden Oberfläche und nicht, wie z. B. ein Platinnetz, nur in der schmalen Zone, wo Gas und Flüssigkeit aneinander grenzen. Zudem kann man Säure und Lauge auf die zur elektromotorischen Betätigung erforderliche Mindestmenge beschränken, indem man nur das Rohr damit tränkt und als äußeren Elektrolyten ein Neutralsalz verwendet nach dem Schema: Gas-Säure oder Alkali platiniertes Rohr-Neutralsalzlösung. Auch dann, wenn das mit Säure getränktes Rohr von 11 ccm Länge etwa 1 cm tief in die Alkalilauge eintaucht, erfolgt die Neutra-

⁴⁾ siehe F. Foerster, Elektrochemie, 3. Auflage, S. 191 ff.

⁵⁾ M. Le Blanc, Ph. Ch. 12, 353 [1893]. ⁶⁾ W. Nernst, ibid. 14, 155 [1894].

⁷⁾ siehe die früheren Arbeiten: B. 55, 574 [1922], dort Literatur.

⁸⁾ z. B. als Gaselektrode in einem Schenkel des U-Rohres eines Hofmannschen Wasserzersetzungss-Apparates, während als Vergleichselektrode ein platiniertes Platinnetz im anderen Schenkel steht.

lisierung äußerst langsam, so daß die EMK der Säure-Alkali-Kette nach 60 Tagen noch mehr als 0.5 V betragen kann. Zwar ist bei dieser Anordnung der elektromotorisch wirksame Teil (nämlich der obere mit Säure getränkten und im Gasraum befindliche) des Rohres nur auf dem Wege des Aufsteigens der Lauge aus dem Elektrolyten in das Rohr der Neutralisierung ausgesetzt, doch ist die überaus lange Dauer dieses Vorganges (über 60 Tage) zunächst unverständlich, zumal, da ein nicht platinierter Tonrohr gleicher Art, mit Säure getränkt und ebenso tief in die Lauge getaucht, in wenigen Tagen bis zur Spitze hinauf alkalisiert wird, wie man mit Phenol-phthalein nachweisen kann.

Auffallender noch und hinsichtlich der Verwendung solcher Elektroden wohl zu beachten ist die Tatsache, daß die Neutralisierung und damit die Beseitigung der EMK viel schneller vor sich geht, wenn das Rohr nicht wie vorhin mit Säure getränkt in die Alkalilauge taucht, sondern, umgekehrt, das mit Alkalilauge getränkte Rohr in die Säure taucht, wie dies weiter unten erörtert werden soll. Man kann natürlich die Neutralisierung bedeutend verzögern, indem man die sauer- oder alkalisch-getränkten Elektrode in die Neutralsalzlösung taucht, doch muß man dann zwei solche Elektroden als + - und - - Pol einsetzen nach dem Schema: Gas-Säure, platinierter Rohr-Neutralelektrolyt-platinierter Rohr, Alkali-Gas, und man darf nicht einen dieser Pole durch ein platiniertes Platinnetz ersetzen, weil dieses in der Neutralsalzlösung auch bei sehr schwacher Stromentnahme dadurch nachteilig polarisiert wird, daß sich an ihm etwas Säure oder Lauge aus der Stromentnahme bildet, die der jeweils herrschenden EMK entgegenwirken.

Obwohl somit zur Verminderung der benötigten Alkali- oder Säuremenge und zur Verzögerung der Neutralisierung die Zwischenschaltung einer Neutralsalzlösung nach obigem Schema vorteilhaft ist, wurde im Folgenden doch die andere Anordnung: Gas-Säure bzw. Alkali, platinierter Rohr-Alkali bzw. Säure-platinierter Platinnetz-Gas im allgemeinen bevorzugt, weil nur so eine vergleichende Messung der Tonrohr-Elektroden-Potentiale möglich ist, indem nur an einem platinierter Platinnetz sich das H_2 -Potential mit Sicherheit einstellt.

Abgesehen von den Vorteilen, die nach dem Vorhergehenden solche platinierter, palladinierte oder mit Iridium bedeckte poröse Tonrohre bieten, sowie abgesehen von der langen Wirkungsdauer und ihrer Abhängigkeit von der Säure- bzw. Alkalitränkung, bieten diese Elektroden ein besonderes Interesse, weil sie bei Stromentnahme nicht im Sinne der Schwächung der EMK polarisiert werden. Im Gegensatz zu den Erfahrungen an anderen Elektroden steigt vielmehr nach längerer Stromentnahme die EMK sofort auf Werte, die um 0.05 bis mehr als 0.1 V höher liegen können, als unmittelbar vor der Stromentnahme gemessen worden waren.

Hinsichtlich der Deutung dieser Besonderheiten, wie sie die porösen, metallisierten Rohre bieten, sei auf den Schluß dieser Mitteilung verwiesen.

Beschreibung der Versuche.

Die Form der Tonrohre, Weite, Länge, Wandstärke, chemische Beschaffenheit, ob sie beiderseits offen, oder da, wo sie in den Elektrolyten tauchen, geschlossen sind, dies alles ist nebенächlich; sie müssen nur ziemlich porös, d. h. aufsaugfähig und gegen Säure und Lauge beständig sein. Meistens wurden

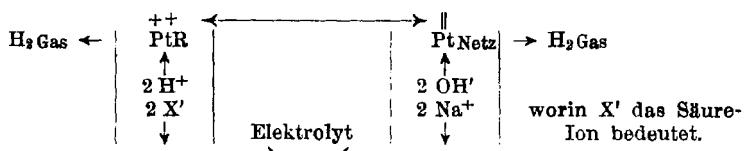
Rohre von 11 cm Länge, 1.85 cm äußerem und 1.55 cm innerem Durchmesser und einer Aufsaugungsfähigkeit von 2.5 ccm Wasser verwendet, die etwa 0.5 g mit dem Gebläsebrenner aufgebranntes Pt, Pd oder Ir trugen. Diese tauchten 0.5–1 cm tief in den Elektrolyten, der ebenso wie die Tränkungsflüssigkeit für die Rohre aus 2-n. Natronlauge oder 2-n. Schwefelsäure bestand. Um die Höchstwerte der EMK und die größte Dauerhaftigkeit der Elektrode zu erreichen, taucht man diese nach dem Tränken mit Säure oder Lauge nur etwa 0.5 cm tief in den entgegengesetz reagierenden Elektrolyten, ohne sie ganz mit diesem zu bedecken; doch sind auch nach minutenlanger Bedeckung mit dem Elektrolyten und auch nach dazwischenliegender Bedeckung mit Wasser die hier zu erörternden Säure-Alkali-Potentiale noch reichlich 0.5 V hoch, woraus folgt, daß die diffusionsmäßige Neutralisierung in der platinisierten Tonmasse nur langsam stattfindet.

Zur Kürzung des Ausdrucks wird hier das metallisierte Tonrohr mit PtR, PdR bzw. IrR, die 2-n. Natronlauge mit L, die 2-n. Schwefelsäure mit S, die platinisierte Platinnetz-Elektrode einfach mit Pt bezeichnet. PtRS bedeutet das mit Säure, PtRL bedeutet das mit Lauge getränktes Rohr usw.

I. Beiderseitige H₂-Bedeckung, demnach die EMK der Säure-Alkali-Kette ohne die der Knallgas-Kette.

1. H₂-PtRS-L-Pt-H₂ mit säure-getränktem Rohr in Lauge getaucht. EMK steigt bis 0.67 V in 7 Tagen, bis 0.72 V in 10 Tagen, bleibt bei 0.72 V bis 30 Tage, sinkt dann bis 0.66 V in 42 Tagen. Bei stundenlangem Schluß über 70 000 Ohm erfolgt Anstieg um etwa 0.01 V über das jeweilige Potential.

Bei 2–4-stündigem Schluß über 20 Ohm äußeren Widerstand wandert Wasserstoff von dem Platinnetz zum Platinrohr hinüber, so daß hier das Gasvolumen merklich zunimmt und dort entsprechend abnimmt nach dem Schema



Das Potential sinkt während dieser Stromentnahme auf etwa 0.01 V herab, wie ja bekanntlich alle Gaselemente bei Stromentnahme ihre Spannung größtenteils verlieren, weil die elektromotorische Betätigung auch beim H₂ (und noch viel mehr beim O₂) zu langsam erfolgt.

Man sollte deshalb erwarten, daß unmittelbar nach der Stromentnahme die Spannung viel niedriger sein müßte als vorher. Schließt man aber das Element von 20 Ohm unmittelbar auf 70 000 Ohm, so schnellt die Spannung sofort beträchtlich (bis um 0.06 V) höher hinauf, als sie anfangs war. So wurde maximal 0.735 V gefunden.

Die mit dem erwähnten Wasserstoff-Transport verbundenen Änderungen in der Eintauchungstiefe der Elektroden spielen hierbei, wie besondere Versuche zeigten, keine Rolle. Kurzes Schütteln des Elektrolyten, wodurch dieser vorübergehend höher am Rohr hinaufgelangt, bringt höchstens eine sekundenlange Steigerung um etwa 0.005 V hervor. Die elektromotorische Schicht sitzt also fest am Rohr und widersteht der sofortigen Neutralisierung.

2. H₂-PtRL-S-Pt-H₂ mit alkali-getränktem Rohr in Säure getaucht, gibt dieselbe maximale EMK = 0.72 V und zwar schon nach wenigen Stunden, fällt aber von da an schon in etwa 14 Tagen auf 0.2 V, fällt auch bei 70 000 Ohm äußerem Widerstand um etwa 0.2 V in 3 Std., sie ist

viel unbeständiger als bei 1., indem die Lauge-Beladung des Rohres 2. von der Säure des Elektrolyten schneller neutralisiert wird als die Säure-Beladung 1. von der Lauge des Elektrolyten. Diese von der Art des umgebenden Gases unabhängige Erscheinung wird am Schluß erklärt werden.

Solange die Neutralisierung noch nicht bedeutend vorgeschritten ist, bleibt auch dieses Element gegen Schütteln fast ganz unempfindlich, und nach stärkerer Stromentnahme durch 20 Ohm äußerem Schluß schnellt das Potential mindestens ebenso hoch über den Anfangswert hinaus wie bei 1.

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß sich bei 2., also bei H_2 -PtRL-S, die maximale EMK schon nach wenigen Stunden einstellt und danach ziemlich schnell abfällt, während bei 1., also bei H_2 -PtRS-L, das Maximum sich erst im Laufe von etwa 10 Tagen ausbildet, bis zu ungefähr 30 Tagen anhält und erst von da an sehr langsam abfällt. Die Erklärung wird weiter unten versucht werden.

II. Beladung mit H_2 am einen, mit O_2 am anderen Pol; demnach die EMK der Säure-Alkali-Kette vermehrt oder vermindert um die der Knallgas-Kette.

1. O_2 -PtRS-L-Pt- H_2 . EMK bis zu 1.58 V bei PtR, bis 1.55 V bei PdR, bis 1.74 V bei IrR. Diese Verschiedenheit kommt davon, daß die zur Säure-Alkali-Kette addierte Knallgas-Kette vom wechselnden, unsicheren O_2 -Potential beeinflußt wird, das sich bei metallisierten Röhren am Iridium leichter hochbringen läßt als am Pt bzw. Pd. Will man hier die EMK der Säure-Alkali-Kette für sich kennen lernen, so darf man nicht den niemals erreichbaren theoretischen Wert der Knallgas-Kette in Rechnung stellen, sondern nur den an demselben Element bei gleichnamiger Tränkung des Rohres und Füllung mit dem Elektrolyten tatsächlich beobachteten Knallgas-Wert. So wurde ermittelt für PtR = 0.74 V, desgl. für PdR und für IrR = 0.72 V als Maß für die EMK dieser Säure-Alkali-Kette.

Beständigkeit⁹⁾ (bis über 60 Tage), Widerstandsfähigkeit gegen Schütteln des Elektrolyten, sowie insbesondere das Emporschneiden¹⁰⁾ nach Stromabnahme über 20 Ohm äußerem Schluß sind in derselben Art und mindestens gleichem Ausmaße zu finden, wie bei I, 1; weder der Übergang von der H_2 -Beladung zur O_2 -Beladung noch der Ersatz von Pt gegen Pd oder Ir ändern die hier in Rede stehende Betätigung der Säure-Alkali-Kette.

2. H_2 -PtRL-S-Pt- O_2 . EMK bis zu 1.75 V bei PtR, bis 1.705 V bei PdR, bis 1.79 V bei IrR. Diese Werte liegen deshalb höher als vorhin bei 1., weil hier das platinerte Platinnetz den Sauerstoff besser wirksam macht, als dies vorhin die metallisierten Tonrohre vermochten, wogegen der Wasserstoff sich auch an letzteren hinreichend betätigten. Dadurch wird die eine Komponente der EMK, nämlich die der Knallgas-Kette, gegenüber 1. verstärkt.

Die andere Komponente, nämlich die Säure-Alkali-Kette, ist in ziemlich derselben Stärke wirksam wie bei 1., nämlich für PtR = 0.74 V, für IrR = 0.73 V.

Die Unempfindlichkeit gegen Schütteln und das Übersteigen des anfänglichen Potentials sofort nach längerer Stromentnahme bei 20 Ohm äußeren Widerstandes

⁹⁾ bei engem, unten geschlossenen platinierten Tonrohr ist nach 60 Tagen diese Säure-Alkali-Kette noch mit 0.60 V wirksam.

¹⁰⁾ bis um ± 0.11 V über die Anfangslage des Potentials.

sind wie bei I, 1 und 2 und bei II, 1 vorhanden, sofern man nicht später als etwa 8 Tage nach der Zusammenstellung des Elementes prüft. Denn wie bei I, 2 erliegt auch hier die Kombination Pt R L - S viel schneller der Neutralisierung (innerhalb von etwa 8 Tagen) als die Kombination Pt R S - L.

Die Höchstwerte der EMK zeigen sich gleich nach der Herstellung der Kette und fallen innerhalb von 8 Tagen auf das gewöhnliche H_2-O_2 -Potential herab, indem die Säure-Alkali-Spannung verschwindet.

Naturgemäß kann man die EMK der Säure-Alkali-Kette der EMK der Knallgas-Kette auch entgegenschalten, wenn man die elektromotorische Be-tätigung des Sauerstoffs dadurch schwächt, daß man ihn über den mit Lauge getränkten Pol bringt. So gab $O_2-Ir R L-S-Pt-H_2$ alsbald ein Minimum von 0.32 V und demgemäß eine EMK der Säure-Alkali-Kette von 0.32 V minus 1.025 V = — 0.705 V.

Wie schon weiter oben besprochen wurde, kann man das platinierete Platin-netz durch ein zweites metallisiertes Tonrohr ersetzen, mithin zwei solche Pole nach erfolgter Säure- oder Alkalitränkung einander gegenüberstellen und dann auch als Elektrolyten eine Natriumsulfat-Lösung verwenden, ohne bemerkenswerte Ände-rung der vorhin beschriebenen Erscheinungen.

Sind aber die beiden metallisierten Rohre nicht mit Lauge bzw. Säure ge-tränkt, sondern mit der Natriumsulfat-Lösung, in die sie eintauchen, so geben sie trotz Gasbeladung nur sehr geringe und veränderliche EMK, weil auch bei mini-maler Stromentnahme diese eine Alkali-Säure-Spannung dem jeweiligen O_2-H_2 -Potential in bekannter Weise entgegenschaltet. Verwendet man als Pole zwei Platinnetz-elektroden, so kann bei der sehr geringen Aufsaugungsfähigkeit der letzteren das Säure-Alkali-Element nur ausnahmsweise zustande kommen, nämlich dann, wenn man es unterläßt, das Netz vor der Gasbeladung gründlich in den betreffenden Elektro-lyten (Säure bzw. Alkali) zu tauchen, siehe den eingangs erwähnten Fall.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß ein mit Säure oder Lauge geträn-ktes, mit Pt, Pd oder Ir metallisiertes Tonrohr bei teilweisem Eintauchen in den entgegengesetzt reagierenden Elektrolyten oder in die Neutralsalzlösung das bedeckende Gas ebenso elektromotorisch wirksam macht, als ob das Rohr nicht in diesen Elektrolyten, sondern in die tränkende Säure oder Lauge selbst eintauchte; denn die gefundenen EMK dieser Säure-Alkali-Kette zeigen Werte bis zu 0.74 V, was dem von Le Blanc bei vollständiger Trennung von Alkali und Säure gefundenen Wert von 0.76 V hinreichend nahe kommt. Daraus ergibt sich, daß die elektromotorisch wirksame Schicht in der von der tränkenden Säure oder Lauge beherrschten und an den Gasraum grenzenden Zone liegen muß. Diese ist die Oberfläche des Rohres außerhalb der Flüssigkeit, in welche das Rohr nur teilweise eintaucht. Denn der unter der Flüssigkeit befindliche Teil des Rohres wird von dieser, wenn auch im Laufe von Stunden, vollständig durchdrungen und so die anfängliche Säure- oder Lauge-Tränkung beseitigt.

Zu erklären sind nun die vorhin mitgeteilten besonderen Eigenschaften, nämlich:

1. die monatelange Beständigkeit der bei der Tränkung aufgenommenen *n*-Schwefelsäure im Rohr gegen die neutralisierende Wirkung der das Rohr am unteren Ende umspülenden *n*-Natronlauge,
2. die wesentlich geringere, an sich aber doch noch befremdliche Be-ständigkeit der bei der Tränkung aufgenommenen *n*-Lauge im Rohr gegen die Neutralisierung vonseiten der unten umspülenden *n*-Schwe-felsäure,

3. die Steigerung des Potentials nach Stromentnahme,
4. die langsamere Einstellung des Höchstpotentials bei 1. gegenüber 2.

Zwar sind die Verhältnisse hier wie bei allen Diffusionserscheinungen in porösen Stoffen sehr verwickelt, und es ist vorerst nicht möglich, alle hier tätigen Faktoren in Rechnung zu stellen, aber ein Hauptgrund für obige Erscheinungen dürfte sich doch angeben lassen, nämlich die Schutzwirkung der Neutralsalzschicht im Rohr. Eine solche muß sich stets ausbilden, wenn das mit Säure bzw. mit Alkali getränktes Rohr in die Alkalilauge bzw. in die Säure taucht, und nur durch diese neutrale Schicht hindurch kann die Neutralisierung vom Elektrolyten aus im Rohr bewirkt werden.

Die Schutzwirkung einer solchen Schicht wird schon bei den geläufigen Anordnungen der Säure-Alkali-Kette angewendet; daß sie in unserem Falle trotz ihrer relativ sehr kleinen Dicke besonders ausgiebig ist, hängt, abgesehen von dem unbekannten Einfluß der Platinierung oder sonstigen Metallisierung, davon ab, daß die jeweils das Rohr tränkende Säure bzw. Lauge durch Adsorption festgehalten wird.

Deshalb wandert, wenigstens in der Hauptsache, der äußere Elektrolyt in das Rohr, und weil die Säure vermöge ihrer besonders beweglichen H^+ -Ionen schneller einwandern kann als die Alkalilauge, wird $PtRL \leftarrow S$ schneller neutralisiert als $PtRS \leftarrow L$. So werden die Eigenschaften unter 1. und 2. verständlich.

Die Schutzwirkung der Neutralsalzschicht muß mit ihrer Dicke und Konzentration zunehmen. Erstere wächst, wenn auch in verzögertem Maße, mit dem von unten nach oben schreitenden Aufstieg des Elektrolyten im Rohr, und demgemäß wird die Neutralisierung allmählich verlangsamt, so daß die EMK vom Maximum aus nur langsam abnimmt, wie dies auch beobachtet wurde.

Je eher die Neutralschicht hinreichende Stärke erlangt, um den bestmöglichen Grad ihrer Schutzwirkung zu erreichen, um so schneller wird sich das Maximum der EMK einstellen. Weil nun nach dem Vorigen bei alkali-getränktem Rohr an der Eintauchungsstelle in die Säure die Neutralisierung schneller erfolgt als bei säure-getränktem Rohr in der Lauge, wird im ersten Falle die Neutralsalzschicht schneller hergestellt als in letzterem, und damit auch dort das Maximum der EMK früher erreicht als hier. So läßt sich die Besonderheit von 4. erklären.

Die Konzentration an Neutralsalz in der schützenden Schicht nimmt beim offenen Element einen stationären Zustand an, indem sich Neubildung von Sulfat und Diffusion des letzteren in den Elektrolyten einander anpassen. Wird aber das Element nach außen über geringen Widerstand geschlossen, so fließt Strom hindurch, der die Na^+ -Ionen und die SO_4^{2-} - bzw. SO_4H^- -Ionen einander zutreibt, und damit wächst die Sulfat-Konzentration in der Schutzschicht. Zugleich wird durch die Stromentnahme die diffusionsmäßige Neutralisierung verlangsamt, weil die an der Diffusion hauptsächlich beteiligten H^+ und OH^- -Ionen verbraucht werden, erstere indem sie aus dem positiven Pol als H_2 entweichen, letztere indem sie am negativen Pol durch den aus dem Gasraum in die Elektrode eintretenden Wasserstoff zu Wasser gebunden werden nach dem unter I. gegebenen Schema.

Während dieser Verstärkung der Schutzschicht und der verlangsamten Neutralisierung tritt nach wie vor die bei der Tränkung aufgenommene Säure oder Alkalilauge aus dem Innern des porösen Tones heraus an die

elektromotorisch wirksame Oberfläche, und so wird diese Elektrode nach Stromöffnung, also nach Aufhören der Stromentnahme, an der elektromotorisch wirksamen Oberfläche, stärker sauer bzw. alkalisch sein als vor der Stromentnahme, und mit dieser sauren oder alkalischen Reaktion der Platinoberfläche muß das jeweilige Gas-Platin-Potential stärker hervortreten als zuvor, d. h. die EMK des Elementes ist größer als vor der Stromentnahme.

Ist der Vorrat an Säure bzw. Alkali in der Tonmasse noch sehr bedeutend, was anfangs, bald nach der Tränkung und Tauchung in den Elektrolyten, zutreffen muß, so schnellt die EMK nach Stromentnahme im offenen Element sofort über den früheren Wert hinaus und fällt dann allmählich ab. Wird der Vorrat kleiner, so dauert das Ansteigen einige Sekunden bis zu mehreren Minuten lang, kann aber den anfänglichen Wert noch übersteigen. Nimmt der Vorrat noch mehr ab, dann zeigt sich im offenen Element nach der Stromentnahme nur ein sehr langsames Steigen der EMK bis höchstens zum früheren Wert. Somit dürfte auch die Besonderheit 3. erklärt sein. Doch muß ausdrücklich betont werden, daß diese Erklärungen der Versuchsergebnisse noch tieferer Durcharbeitung bedürfen.

Über die Verwendung der hier behandelten Rohre als Elektroden für die elektrolytische Oxydation und Reduktion wird später berichtet werden.

217. Alfred Stock und Ernst Kuß: Reindarstellung von Borchlorid und Borbromid für eine Atomgewichtsbestimmung des Bors.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 19. April 1923.)

Das Vakuuinverfahren zur Reinigung niedrigsiedender Stoffe¹⁾, wobei Luft, Feuchtigkeit und Fett ausgeschlossen werden und die Reinheitsprüfung möglichst durch Tensionsmessung erfolgt, ist von besonderem Werte für die Reindarstellung luft- und wasserempfindlicher flüchtiger Substanzen, auf welche Atomgewichtsbestimmungen gegründet werden sollen. Es diente uns hier für die Darstellung von Borchlorid und Borbromid, mit denen die HHrn. Hönigschmid und Birckenbach eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Bors, durch Bestimmung des Cl- und Br-Gehaltes, vorgenommen haben.

Borchlorid: Der Reinigung wurden drei BCl_3 -Präparate verschiedener Herkunft unterworfen:

Präparat I (40 ccm), vor längerer Zeit aus Bor (nach Moissan) und Chlor dargestellt und damals für die Bestimmung einiger physikalischer Daten verwendet²⁾.

Präparat II (30 ccm), von uns ebenso neu dargestellt.

Präparat III (50 ccm), käufliches Borchlorid.

Das aus Bor und Chlor gewonnene Chlorid enthält nach Entfernen des überschüssigen Chlors mit Quecksilber und nach Destillieren an nachweisbaren Verunreinigungen nur HCl und Siliciumchloride (da das Bor immer Si-haltig ist und das Glasrohr bei der Reaktion angegriffen wird).

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: B. 54, (A) 142 [1921]. Die dort gemachten Angaben über die experimentellen und apparativen Einzelheiten werden hier als bekannt vorausgesetzt.

²⁾ Stock und Prieß, B. 47, 3109 [1914].