Untersuchungen über die galvanische Polarisation durch Chlor und Wasserstoff¹⁾);

von

Dr. D. Macaluso aus Palermo.

I. Ueber die electromotorische Kraft des mit kleinen Mengen von Chlor beladenen Platins.

Der Verfasser füllte zunächst zwei Bechergläser, in die zwei Platinbleche tauchten, mit Chlorwasserstoffsäure. Zu der Säure des einen Gefäßes fügte er dann nach und nach einige Tropfen derselben Säure, die aber mit Chlor gesättigt war, und bestimmte die electromotorische Kraft des Platinbleches in der mit Chlor versetzten Lösung gegen das in der von Chlor freien Lösung, im wesentlichen nach der von Wiedemann, Galv. 1, 342 angegebenen Methode. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Die electromotorische Kraft des Platins in einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure, in der sich eine sehr kleine Menge freien Chlors befindet, gegen reines Platin ist nicht constant, sondern wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum.
2. Bei wachsenden Mengen von Chlor, welche der Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden, wächst die electromotorische Kraft bis zu einem gewissen Punkte, etwa bis 0,62 Daniell, von dem an sie nahezu constant bleibt.
3. Befindet sich das Platinblech beim Hinzufügen der Chlorklösung von Anfang an in der Flüssigkeit, so wächst die electromotorische Kraft gleich von vornherein schnell, nahezu proportional der zugefügten Chlormenge und nähert sich dann allmählich einem Maximum.
4. Wird dagegen das Platinblech erst nach dem Zusatz der Chlorklösung in die Flüssigkeit eingetaucht, so wächst die electromotorische Kraft bei dem ersten Tropfen der Chlorklösung zuerst langsamer und erst

¹⁾ Kurzer Auszug aus der in den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig 1873, S. 306 ff. veröffentlichten ausführlichen Abhandlung.

bei den folgenden nähert sich der Gang der Erscheinung dem oben unter 3 angegebenen.

Diese Erscheinungen lassen sich aus den Annahmen erklären, dass einmal die electromotorische Kraft nur von der Menge des auf der Oberfläche des Platins condensirten Chlors, nicht aber von der in der Lösung befindlichen Menge desselben abhängt; dass ferner das Platin und das Glas eine stärkere Anziehung auf das Chlor ausüben, als die Flüssigkeit, und dass endlich diese Anziehung bei dem Platin grösser als beim Glase ist. Sie verhalten sich etwa wie 25:1.

II. Ueber die electromotorische Kraft der Polarisation des electrolytisch auf einem Platinblech aus wässriger Salzsäure entwickelten Chlors.

Wurde in das eine Gefäss das Chlor nicht von aussen hineingebracht, sondern durch einen besondern Strom electrolytisch an dem Platinblech abgeschieden und die Polarisation nach der erwähnten Methode gemessen, so ergaben sich die im Folgenden zusammengestellten Resultate. Wir wollen dabei der Kürze halber das auf chemischem Wege (aus Mangansuperoxyd und Salzsäure) entwickelte Chlor, chemisches, und das durch den Strom abgeschiedene, electrisches Chlor nennen.

1. Die Polarisation eines Platinbleches, das mit electrischem Chlor beladen ist, ist grösser als die eines Platinbleches, das mit gewöhnlichem Chlor bedeckt ist.

Diese Polarisation mit electrischem Chlor ist anfangs, wenn durch eine frische, aber schon mit chemischem Chlor gesättigte HCl-Lösung der Strom geleitet wird, eine Zeit lang constant und ist nur wenig grösser als die des chemischen Chlors. Alsdann steigt sie schnell und nähert sich einem Maximum asymptotisch.

2. Taucht man eine reine Platinplatte in eine Lösung, in der einige Zeit vorher electrisches Chlor entwickelt worden ist, so zeigt sie eine etwas grössere electromotorische Kraft, als eine in eine Lösung von gewöhnlichem Chlor tauchende, und je länger die Flüssigkeit vom Strom durchflossen war, um so kürzer ist die Zeit, die bei er-

neutem Durchleiten verfließt, bis die Polarisation zu steigen beginnt.

Die obigen Thatsachen können davon herrühren, dass das electrische und chemische Chlor verschiedene Eigenschaften besitzen und das electrische Chlor würde sich von dem gewöhnlichen auch noch dann unterscheiden, wenn es vom Platin, auf dem es electrolytisch abgeschieden ist, getrennt eine Zeit lang in Lösung gewesen ist. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, dass weder eine Veränderung der Electroden, noch Verunreinigungen des Chlors durch die Leitungsröhren oder die Bildung von Platinchlorid, oder von Oxydationsstufen des Chlors, auch nicht die Veränderung der Concentration der Säure das verschiedene Verhalten bedingte. Demnach hält sich der Verfasser zu der Annahme berechtigt:

3. dass das durch den galvanischen Strom an einer Platinplatte entwickelte Chlor eine stärkere (negative) electromotorische Kraft besitzt, als das auf gewöhnlichem Wege entwickelte Chlor.

Es verhält sich in dieser Beziehung zu letzterem ähnlich, wie der active ozonisirte Sauerstoff zu gewöhnlichem Sauerstoff.

4. Die electromotorische Kraft einer mit diesem activen Chlor beladenen Platinplatte gegen eine mit gewöhnlichem Chlor beladene Platinplatte ist im Maximum etwa gleich 0,46 von der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, während die electromotorische Kraft einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platinplatte gegen eine reine Platte in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gleich 0,62 ist. Es verhalten sich also die electromotorischen Kräfte zwischen einer reinen Platinplatte und einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen und zwischen einer reinen und mit activem Chlor beladenen wie 1 : 1,7.

Versuche über den Einfluss der Concentration der angewandten Salzsäure, der Temperatur, der Zeit des Schliessens des polarisirenden Stromes ergaben:

5. die Polarisation mit electrischem Chlor

steigt in verdünnteren Lösungen schneller zu einem Maximum an, als in concentrirteren Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, aber das Maximum der Polarisation durch electrisches Chlor ist in verdünnteren Lösungen unabhängig von der Concentration. Die Anwendung ganz concentrirter Salzsäure hindert das Auftreten des Maximums der Polarisation durch electrisches Chlor.

6. Bei Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nimmt die Polarisation durch electrisches Chlor nach dem Oeffnen des dasselbe entwickelnden Stroms schneller ab, als in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die Gegenwart einer grösseren Menge Chlorwasserstoffsäure bewirkt also eine schnellere Umwandlung des activen Chlors in gewöhnliches.

7. Die Polarisation des mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platins vermindert sich zwischen 17° und 100° um 0,062 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, dagegen die Polarisation des mit activem Chlor beladenen Platins zwischen 16° und 93° um den sehr viel bedeutenderen Werth von 0,449 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette.

8. Das active Chlor besitzt nur unmittelbar an der Platinplatte, an der es entwickelt wird, eine starke electromotorische Kraft und kann nicht durch Diffusion zu einer zweiten Platinplatte wandern. Nach dem Oeffnen und wiederholtem Schliessen des Stromes steigt die Polarisation durch actives Chlor zuerst sehr schnell fast bis zu ihrem Maximum an, welches sie dann allmählich vollständig erreicht.

Das erste langsame Ansteigen lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Menge des activen Chlors nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten, durch den Strom entwickelten Chlors bildet, und dass sie um so kleiner ist, je grösser die Concentration der Lösung ist, und dass endlich diese Modification des Chlors die Eigen-

schaft besitzt, in die Poren des Platins einzudringen und sich dort zu condensiren. Wenn die Platinelectroden ganz rein sind und die Lösungen eine solche Concentration besitzen, dass die Menge des entwickelten activen Chlors sehr klein ist, wird dieses Anfangs vollständig von den Electroden absorbirt werden. Die electromotorische Kraft der Polarisation kann erst dann zunehmen, wenn das Platin zum Theil gesättigt ist, denn da nach einer Oeffnung des polarisirenden Stromes während einer Minute das Chlor seine Activität verliert, so kann das Maximum der Polarisation des electrischen Chlors nur durch das in der letzten Minute vor dem Oeffnen des Stromes entwickelte active Chlor bedingt sein.

Nun zeigt sich, dass, nachdem die Polarisation zu steigen begonnen hat, mehr als drei Stunden nöthig sind, um das Maximum zu erreichen. Es würde dies bedeuten, dass von dem durch den Strom entwickelten activen Chlor stets ein Theil von den Poren des Platins absorbirt wird, und dass dieser Theil um so kleiner wird, je mehr sich die Platte ihrem Sättigungsmaximum nähert; es bleibt demnach eine stets zunehmende Menge des in der letzten Minute vor der Messung entwickelten activen Chlors an der Oberfläche, um eine grössere Polarisation hervorzurufen; daher nähert sich diese auch immer mehr einem Maximum.

Hieraus folgt, dass, wenn die Bedingungen der Lösung derart sind, dass ein beträchtlicher Theil der ganzen Menge des electrischen Chlors activ ist, dieser nicht vollständig von dem Platin absorbirt wird, sondern zum Theil an der Oberfläche bleibt, und dass dann vom ersten Augenblick der Schliessung des Hauptstromes die Polarisation wächst und schnell ein Maximum erreicht.

Analoge Versuche für den Wasserstoff wie für das Chlor ergaben:

Die electromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte, die in eine Lösung von Salzsäure taucht und mit Wasserstoff beladen ist, gegen eine von Gas freie Platinplatte, die in eine identische Lösung taucht, schwankt

zwischen 0,63 D. und 0,70 D., je nach der verschiedenen Concentration der Lösung, und zwar ist sie um so kleiner, je grösser die Concentration ist.

Die electromotorische Kraft der Polarisation einer mit electrolytisch entwickeltem Wasserstoff beladenen Platinplatte, welche in Salzsäurelösung taucht, gegen eine von Gas freie Platte ist verschieden von der einer mit gewöhnlichem Wasserstoff gesättigten Platte. Erstere beträgt 0,94, letztere 0,68 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette. Sie nimmt mit der Zeit der Polarisation zu und erreicht ein Maximum, welches bei geringen Concentrationen unabhängig von der Concentration der Lösung ist. Die grössere Concentration der Lösung widersetzt sich der Bildung des Wasserstoffs, der diese grössere electromotorische Kraft der Polarisation oder diese grössere Activität zeigt.

Die Temperatur hat keinen Einfluss, wenn der polarisirende Strom stark ist, dagegen vermindert sich bei Anwendung von schwachen Strömen die Activität, wenn die Temperatur steigt.

Damit die electromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte ihr Maximum erreiche, ist es nöthig, dass die Poren des Platins mit Wasserstoff gesättigt sind, und diese Sättigung kann dadurch hervorgebracht werden, dass Wasserstoff entweder direct auf der betreffenden Platte oder in der Lösung selbst entwickelt wird, in welche die Platte taucht. Der active Wasserstoff, welcher die obigen Eigenschaften zeigt, geht in den Zustand des gewöhnlichen Wasserstoffs in sehr kurzer Zeit, etwa einer Minute wieder über, und zwar um so schneller, je concentrirter die Lösung ist.

Bei der Anwendung von Kohlenelectroden an Stelle der Platinelectroden ergaben sich ganz analoge Resultate, nur dass die Polarisation gleich nach dem Schliessen der polarisirenden Kohle zu einem Maximum ansteigt.