ÜBER METALLDIAPHRAGMEN¹⁾.

Von *André Brochet*.

(Mitteilung aus dem Laboratoire d'Electrochimie, École de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.)

Infolge einer Arbeit „Ueber bipolare Elektroden“, welche ich gemeinsam mit Barillet²⁾ veröffentlicht habe, erschien von H. Danneel³⁾ eine Abhandlung „Ueber zweipolige Elektroden und Metalldiaphragmen“. Ich werde später in einer eingehenden Veröffentlichung über diese Frage auf die Bemerkungen von Danneel über die zweipoligen Elektroden zurückkommen. Ich möchte heute nur einige Untersuchungen über Metalldiaphragmen wiedergeben, mit denen ich mich bereits seit längerer Zeit beschäftige, wie sie sich aus den Versuchen über bipolare Elektroden ergeben. Diese beiden Fragen hängen eng miteinander zusammen.

Betrachten wir ein Platinblech, welches sich in einem Kupfervoltameter befindet, unter solchen Bedingungen, dass es sich als zweipolige Elektrode verhält. Wir können dann auf zwei Wegen den Niederschlag von Kupfer auf das Blech verhindern und ihm dadurch seine bipolare Elektroden-Natur rauben, einmal, indem wir die Stromdichte an den Elektroden vergrössern, zweitens, indem wir dem Blech eine solche Form erteilen, dass es den Stromlinien einen geringeren Widerstand entgegengesetzt, insofern, als sie das Blech leichter umgehen können; ein Spezialfall hiervon wird durch das durchlochte Blech dargestellt. Damit haben wir ein metallisches Diaphragma gewonnen, welches sich wie ein gewöhnliches Thondiaphragma verhält, d. h. die Lösung und auch den Strom hindurchlässt, nicht aber, vorausgesetzt, dass die Löcher fein genug sind, Gas und feste Niederschläge.

Anwendung von Metalldiaphragmen und ihre Theorie.

Die Metalldiaphragmen kommen industriell hauptsächlich zur Anwendung in dem Apparat von Garuti zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung und in dem Apparat von Castner zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd. Im ersten Falle verwendet man ein durchlochstes Eisenblech, im zweiten ein Eisen-

drahtnetz. Betreffs des Apparates von Garuti hat Buffa folgende Theorie aufgestellt: Die durchlochte Platte verhält sich wie ein Diaphragma, wenn die Spannung an den Elektroden kleiner ist, als das Doppelte der Zersetzungsspannung des Elektrolyten¹⁾.

Diese Theorie ist nur exakt, wenn die Metallplatte einen vollkommenen Abschluss bildet und den Apparat in zwei Teile teilt, die nicht miteinander kommunizieren. Wenn die Spannung an den Enden grösser ist, als die Summe der zwei Zersetzungsspannungen des Elektrolyten in Bezug auf die beiden angewandten Substanzen (die zwei Spannungen sind gleich, wenn die Membran aus demselben Metall besteht, wie die Elektroden), so wirkt die Membran als eine vollkommene, zweipolige Elektrode, und die beiden Seiten werden sich in ihrer ganzen Oberfläche an der Elektrolyse beteiligen. Wenn dagegen die Spannung kleiner ist als die Summe der Zersetzungsspannungen, so geht kein Strom mehr durch den Apparat, der chemische Wirkungen hervorruft. Man kann also in diesem Falle nicht sagen, ob das Blech als Diaphragma wirkt.

Wenn man die Metallplatte durchlocht annimmt, kann also der Strom hindurchfliessen, und die Platte wirkt als Diaphragma. Man wird finden, dass die Spannung an den Elektroden, die nötig ist, damit die Platte zu einer bipolaren Elektrode wird, dadurch grösser wird, und zwar um so erheblicher, je grösser das Verhältnis der Löcher zu der Gesamtoberfläche ist. Nimmt man schliesslich ein Platindrahtnetz und setzt es in ein Kupfervoltameter ein, so kann dieses nicht mehr zu einer zweipoligen Elektrode werden, abgesehen von einigen ganz speziellen Fällen. Ferner, wenn man ein Kupferdrahtnetz als Zwischenelektrode wählt, so beobachtet man gleichfalls, dass dasselbe, obgleich Kupfer doch eine lösliche Anode ist, als Diaphragma in einer Kupfersulfatlösung wirken kann. Diese That-sachen sind aber im Gegensatz zu der Theorie von Buffa.

Danneel schlägt vor, als Diaphragmen in der Zinkraffination aus wässriger Lösung zwei durchlochte Bleibleche zu benutzen, deren Zwischenraum mit Bleischnitzel ausgefüllt ist; weil die Spannung zwischen zwei Punkten des Troges kaum grösser sein wird, als zwei Volt,

1) Nach dem Manuskript übersetzt. H. D.

2) Diese Zeitschrift 9, 251.

3) Diese Zeitschrift 9, 256.

1) Bull. de l'assoc. de Montefiore 2, 205.

kann an dem Diaphragma keine elektrolytische Abscheidung stattfinden, dasselbe schaltet sich also nicht als Zwischenelektrode ein.

Anwendung einer Platinplatte von einer Dicke, die praktisch gleich Null ist.

Kaufmann hat die Bedingungen festgelegt¹⁾, unter denen eine in einem elektrischen Stromlinienfeld liegende Kugel als Elektrode wirken kann. Er betrachtete als Faktoren die Leitfähigkeit der Flüssigkeit und des Metalles der bipolaren Elektrode, den Radius der Kugel u. s. w. Im Falle eines Bleches wird das Problem komplizierter. Man muss da berücksichtigen den Widerstand der Flüssigkeit und des Metalles, aus welchem die bipolare Elektrode besteht, die Dicke derselben, ihren Abstand von den Elektroden, alles Faktoren, deren Einfluss geringer wird, ja Null werden kann, wenn die Dicke der bipolaren Elektrode praktisch Null wird. Dann sind nur noch von Einfluss einerseits das Verhältnis der Oberfläche der Metallplatte zu der der Durchlochungen, anderseits die Entfernung der Löcher voneinander, die als sich nicht berührend gedacht sind.

Wenn man unter diesen Bedingungen zwei Punkte auf beiden Seiten der Elektrode sich denkt, die einander gegenüberliegen, und wenn die Potentialdifferenz zwischen zwei solchen Punkten kleiner ist als die Zersetzungsspannung, so verhält sich die Platte als Diaphragma. Wenn dagegen die Potentialdifferenz grösser ist als die Zersetzungsspannung, so durchschreiten die Stromlinien die Elektrode, und sie wird bipolar. Man muss also die Entfernung dieser beiden Punkte voneinander in Betracht ziehen, d. h. die doppelte Entfernung eines derselben von dem nächsten Loch. Die Oberfläche der Löcher kommt nur insofern in Betracht, als sie klein genug sein muss, um die Diffusion der Gase zu verhindern, und die Gesamtoberfläche gross genug, damit die Stromdichte in den Löchern so klein ist, dass sie keinen zu erheblichen Widerstand in ihnen erleiden. Sonst würde der Durchgang der Stromlinien durch die Platte selbst hervorgerufen und diese somit eine zweipolige Elektrode werden.

Experimentelle Anordnungen.

Der Apparat, dessen ich mich für das Studium der zweipoligen Elektroden bediente, setzt sich aus quadratischen Ebonitrahmen von der Form zusammen, die in ihrem Inneren eine Breite und eine Höhe von 9 cm frei liessen, während die Dicke 1,6 cm betrug. Die zu untersuchende Platte lag zwischen zwei Rahmen. An den Enden des Troges befanden sich zwei dicke Metallplatten, die den Apparat abschlossen und

als Elektroden dienten. Das Ganze ist zusammengehalten durch Bolzen, für welche Löcher in die Rahmen und Platten gebohrt sind. Abgedichtet sind die Teile gegeneinander mit Hilfe von Gummiblättern, die ebenfalls -Form haben.

Die Entfernung zwischen den Elektroden beträgt 3,7 cm, die nützliche Oberfläche derselben ist $9 \times 7,5$, gleich 67,2 cm². Die Stromdichte ist so sehr gleichmässig. Das Platinblech von 0,01 cm Dicke befindet sich in der Mitte zwischen beiden Elektroden. Nach jedem Versuch wird der Apparat ausgespült, abmontiert, die Durchmesser der Aequipotentialkreise werden gemessen und nach Reinigen des Platinbleches der Apparat für einen neuen Versuch wieder zusammengestellt. Eine Anordnung, die viel einfacher wäre, nämlich Einschieben des Bleches in eine Rinne, kann man nicht verwenden, das Durchsickern von Flüssigkeit, so gering es auch sein mag, würde zu fehlerhaften Resultaten Anlass geben.

Einfluss der Stromdichte an den Elektroden, der Oberfläche und der Form der Löcher.

Die Platinplatte, deren Ränder wasserdicht schliessen, hat in der Mitte ein Loch. Man bemerkt nach Stromdurchgang, wie ich schon gesagt habe, dass die Oberfläche der Kathodenseite fast vollkommen mit Kupfer bedeckt ist. Um das Loch herum befindet sich ein Kreis ohne Niederschlag, der durch eine sehr scharfe Linie abgezirkelt ist. Bei Aenderung der Stromdichte wird der Durchmesser des Kreises grösser oder kleiner, in umgekehrtem Sinne wie die Stromdichte. Die Linie, die den Kreis abgrenzt, ist um so schärfer, je kleiner der Kreis ist, je grösser er wird, desto unschärfer wird die Linie. Schliesslich wird der Niederschlag sehr leicht und verschwindet, so dass man den Punkt nicht genau angeben kann, von wo ab die Platte als Diaphragma wirkt. Zu jeder Stromdichte gehört eine bestimmte Aequipotential-Kreislinie, innerhalb welcher die Platte als Diaphragma wirkt, während sie ausserhalb derselben als bipolare Elektrode aufzufassen ist.

Wenn die Platte gänzlich zum Diaphragma geworden ist, so geht der Strom nur noch durch das Loch. Die Grösse desselben hat daher einen erheblichen Einfluss. Man kann das zeigen, wenn man Platten mit verschiedenen grossen Löchern anwendet. Was die Form des Loches anlangt, so hat sie keinen Einfluss auf die Form der Aequipotentiallinie, wenn diese sich nicht ganz nahe an dem Loche befindet, aber sie verliert ihren Einfluss sehr schnell. Der KupfERNiederschlag ist, was leicht verständlich ist, nicht von gleichmässiger Stärke, die Dicke nimmt ab, je näher man der Aequipotentiallinie kommt, zu gleicher Zeit nimmt auch die Potentialdifferenz zwischen dem betrachteten

¹⁾ Diese Zeitschrift 3, 237.

Punkte und der Aequipotentiallinie ab. Man erkennt die Ungleichmässigkeit des Niederschlages leicht, wenn man die Platte in Salpetersäure eintaucht.

Wenn die Platte eine gewisse Anzahl von Löchern hat, so verhält sich jedes einzelne ebenso, zu jedem gehört eine Aequipotential-Kreislinie, die man auf die oben beschriebene Weise abändern kann.

Wenn die Kreise sich schneiden, so bleiben kleine Inseln stehen, die als bipolare Elektroden wirken. Werden die Kreise grösser, so verschwinden diese Inseln, und die Platte wirkt gänzlich als Diaphragma. Natürlich werden sich die Kreise vollkommen nach den Regeln vereinigen, die man von den Aequipotentiallinien kennt.

Einfluss des Widerstandes des Elektrolyten.

Dieser Faktor wirkt wie die Stromdichte, und durch seine Aenderung kann man auch die Oberfläche des mit Kupfer bedeckten Teiles der Elektrode ändern. Wenn man die Leitfähigkeit des Elektrolyten vermindert, so verkleinert sich der Kreis, die Platte bildet sich mehr und mehr zu einer bipolaren Elektrode aus und verliert mehr und mehr ihren Charakter als Diaphragma.

Folgende Tabelle gibt ein Bild von dem eben Gesagten. Die zu den Versuchen benutzte Platte war 0,01 cm dick und hatte in der Mitte ein Loch von 0,4 cm Durchmesser. Um das Loch herum lagen symmetrisch verteilt, 3,1 cm entfernt drei runde Löcher von 0,05, 0,1 und 0,2 cm, sowie ein viereckiges von 0,4 cm Seitenlänge. Mit dem letzteren Loch habe ich stets Kreise bekommen, nur bei der grössten Stromdichte war die Aequipotentiallinie schwach deformiert. Die Versuche sind gemacht mit einer Kupfersulfatlösung von 150 g pro Liter, mit (Reihe B) oder ohne (Reihe A) Zusatz von 50 g Schwefelsäure. Die letzte Horizontalreihe der Tabelle enthält die Zahlen für Versuche mit einer Platte, die nur ein 0,4 cm grosses Loch hatte. Die Aequipotentiallinien sind schärfer, wenn die Kreise nur einen kleinen Durchmesser haben (die Zahlen in der Tabelle geben den Durchmesser der Aequipotentialkreise in Millimetern an), ebenso, wenn der Elektrolyt keine Schwefelsäure enthält.

Durchmesser der Löcher	0,1 Amp.		0,2 Amp.		0,5 Amp.		1 Amp.		1,5 Amp.	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
○ 0,05 cm	—	—	6	—	7	2,5	3	2	2	—
○ 0,1 "	—	—	11	—	6	13	5	6	4	4,5
○ 0,2 "	—	—	15	—	8	19	7	9	5,5	6,5
○ 0,4 "	—	—	24	—	13,5	29	10,5	13,5	9	11
□ 0,4 "	—	—	26	—	15	35	13	16	11	13
○ 0,4 cm	20	∞	20	—	12,5	19	9,5	13	9	10

Einfluss der Zersetzungsspannung.

Ich habe gezeigt, dass, wenn die Zersetzungsspannung theoretisch gleich Null ist, wie im Falle Kupfer im Kupfervoltameter, das Metall als Diaphragma wirken kann, wegen der geringen elektromotorischen Kraft, deren Einfluss bei einer bipolaren Elektrode Barillet und ich gezeigt haben. Betrachten wir aber ein Metall, welches als Anode unlöslich ist, z. B. Platin, so ist die Wirkung viel deutlicher, und zwar ist es da von Vorteil, statt des Salzes mit kleiner Zersetzungsspannung, des Kupfersulfats, ein solches mit höherer Zersetzungsspannung zu wählen.

Im Falle des Kupfersulfats giebt die Zersetzung nur eine Reaktion, so dass man zwei einfache Aequipotentiallinien bekommt, deren eine, an der Anode, die Entwicklungszone des Sauerstoffs begrenzt, während die andere, an der Kathode, den Kupferniederschlag begrenzt. Wenn aber der Elektrolyt und das Metall mehrere Reaktionen erleiden kann, entsprechend verschiedenen Zersetzungsspannungen, so existiert eine Reihe von Zonen, die den verschiedenen Reaktionen entsprechen und durch sehr deutliche Linien begrenzt sind. Man dürfte so ein Mittel gewinnen, qualitativ und quantitativ die verschiedenen Reaktionen zu charakterisieren, die bei einer Elektrolyse stattfinden können. Ich werde auf diesen Gegenstand später zurückkommen.

Einfluss der Art der Durchlochung des Diaphragmas.

Das Problem ist recht kompliziert, wenn man auf alle Möglichkeiten der Durchlochung verallgemeinern will. Es wird vereinfacht, wenn man eine Zwischenelektrode nimmt, deren Dicke praktisch Null ist, doch wird es wieder komplizierter, wenn man sich die Löcher unregelmässig auf der Platte verteilt denkt. Wenn nämlich zwei Platten dasselbe Verhältnis zwischen der Oberfläche der Löcher und derjenigen des Metalles aufweisen, so verhalten sie sich doch verschieden, je nach der Zahl und Stellung der Löcher zu einander. Wenn die äussersten Möglichkeiten betrachtet werden, so werden wir finden, dass eine Platte mit einer Menge kleiner Löcher als vollkommenes Diaphragma wirkt, während eine volle Platte, die aber um sich herum eine freie Fläche von derselben Grösse wie die Summe der Löcher bei der anderen frei lässt, sich wie eine bipolare Elektrode verhält und im Falle des Kupfersulfats als Elektrolyt in der Mitte ihrer Kathodenseite einen Metallniederschlag erhält.

Verhalten einer dicken Platte.

Versuche von Danneel.

Im vorhergehenden habe ich eine Platte angenommen, deren Dicke praktisch gleich Null

ist. Der Potentialabfall zwischen zwei Punkten in der Flüssigkeit, die ebenso weit voneinander entfernt liegen, als die Platte dick ist, ist zu vernachlässigen. Wenn wir aber eine Zwischenplatte von genügend grosser Stärke betrachten, so ist der Potentialabfall zwischen zwei Punkten des Elektrolyten, die so weit voneinander entfernt sind, wie die Platte dick ist, nicht mehr zu vernachlässigen. Man muss den Widerstand des Metalles der Platte und denjenigen der Flüssigkeit in Rechnung setzen. Ist der Widerstand der Platte genügend klein, so haben die Stromlinien die Tendenz, durch sie hindurchzugehen. Nehmen wir also eine Elektrode, die zum Teil als Diaphragma und zum Teil als bipolare Elektrode wirkt, und verstärken wir nach und nach ihre Dicke, so sehen wir die Aequipotentiale sich mehr und mehr verengen und den bipolaren Teil sich nach und nach über den Diaphragmateil ausdehnen.

Wenn wir zwei Punkte betrachten, je auf einer Seite der Platte, so müssen wir nicht nur das Doppelte der Entfernung von der nächsten Oeffnung für den Weg der Stromlinien in Betracht ziehen, sondern wir müssen auch auf die Dicke der Flüssigkeitsschicht Rücksicht nehmen, mit der Einschränkung, dass auch der geringe Widerstand des Metalles mit in Rechnung zu setzen ist. Nur unter diesen Bedingungen und mit dieser Beschränkung ist die Theorie von Buffa exakt. Wir können uns dann die Zelle durch ein Diaphragma von grosser Dicke in zwei Teile geteilt denken, sie wird sich dann wie zwei Zellen, deren jede für sich unter Spannung steht, verhalten, die miteinander durch mehrere in direkter elektrischer Verbindung mit den Elektroden stehende Metallröhren verbunden sind, die sowohl für den Strom, wie für den Elektrolyten eine Leitung bilden.

Wenn wir die Bedingungen so wählen, dass der gesamte Strom durch die Flüssigkeit geht, so haben wir den Fall eines Diaphragmas. Dies ist der Fall bei den Versuchen von Danneel. Aber es ist leicht einzusehen, dass diese Bedingungen schwieriger herzustellen sind, wenn das Diaphragma sehr dick sein soll, und dass man in

der Verwendung solcher Diaphragmen sehr beschränkt ist, da sie nur in Zellen verwendet werden können, die mit niedriger Spannung elektrolysiert werden, im übrigen aber schwer zu montieren sind. Demgegenüber sind dünne Diaphragmen vielfacher Anwendung fähig und scheinen in vielen Fällen gut zu funktionieren.

Was die Anwendung zweier Diaphragmen anlangt, die Danneel vorgeschlagen hat, um Neutralisationsketten zu vermeiden, so kehrt er damit wieder zu dünnen Diaphragmen zurück, natürlich nur wenn die beiden Bleche voneinander isoliert sind; jede von ihnen verhält sich so, als ob sie allein vorhanden wäre, und hat keine andere Wirkung, als dass sie den Widerstand der Zelle erhöht.

Bedingungen, unter denen Metaldiaphragmen gut funktionieren.

Neben der hauptsächlichsten Bedingung, dass das Diaphragmenmaterial von dem Elektrolyten weder vor noch nach der Elektrolyse angegriffen wird, und abgesehen davon, dass die Platte um so vollkommener als Diaphragma wirken wird, d. h. um so weniger Neigung haben wird, sich an der Reaktion zu beteiligen, je höher die Zersetzungsspannung des Elektrolyten ist, hängt das gute Funktionieren des Diaphragmas von folgenden Bedingungen ab:

1. Geringer Durchmesser der Durchlochungen.
2. Die Oberfläche der Durchlochungen muss im Verhältnis zu der Oberfläche des Metalles möglichst gross sein, d. h. die Durchlochungen müssen so zahlreich als möglich sein.
3. Geringe Dicke der Platte.
4. Gute Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Schliesslich muss man auch Rücksicht nehmen auf den Widerstand des Metalles, wenn das Diaphragma sehr dick ist. So wichtig diese Faktoren aber auch für das gute Funktionieren des Diaphragmas sind, so ist doch die Auswahl für die Substanz des Diaphragmas sehr beschränkt, in Rücksicht auf die Kosten und in Rücksicht auf die Unangreifbarkeit dem Elektrolyten gegenüber.

(Eingegangen: 13. April.)

ÜBER DAS ROSTEN DES EISENS UND SEINE PASSIVITÄT.

Von M. Mugdan.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.)

iner der technisch wichtigsten Fälle „nasser Autoxydation“ ist das Rosten des Eisens, das ist dessen unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit erfolgende Umwandlung in rotbraun gefärbte Verbindungen. Dieser Vorgang hat bekanntlich in der chemischen und Maschinen-

Technik eine recht unerwünschte Bedeutung. Es liegt demgemäss speziell über das Rosten der Kesselbleche eine umfangreiche Litteratur von jedoch zum grossen Teile nicht sehr gründlichen und einander widersprechenden Beobachtungen vor. Es schien daher von Interesse, diesen Gegenstand, und zwar zunächst vom rein