

Möglichst reines Platin und Iridium geben Legierungen von hoher Zähigkeit und Festigkeit, welche, ohne diese Eigenschaften zu verlieren, zu äusserst dünnen Blechen ausgewalzt werden können.

Eine zweite Schwierigkeit, welcher man bei der Benutzung sehr dünner Platiniridiumbleche als Anoden begegnet, besteht darin, dass grösseren Flächen dieses Materials einerseits die notwendige Steifigkeit fehlt, anderseits für solche, bei der verhältnismässig geringen elektrischen Leitfähigkeit des Platiniridiums, eine gleichmässige Stromverteilung zumal bei hoher Stromdichte unsicher wird. Beiden Mängeln begegnet die genannte Firma in der Weise, dass man in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr einige sehr dünne, einander parallel und senkrecht zum Glasrohr angeordnete Platiniridiumdrähte einschmilzt und darauf einen etwa 2 cm breiten Streifen einer nur 0,0075 mm starken Folie aus Platiniridium aufschweisst. Kupferkabel, welche in dem Glasrohr stecken und durch einen Tropfen Lot mit den eingeschmolzenen Platindrähten verbunden sind, besorgen die Stromzuführung. So gelingt es, Elektroden zu erhalten, welche bei befriedigender Steife eine einseitige Oberfläche von etwa 1 qdm haben, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm bieten und doch nur 2 g Platiniridium, welches zumeist 90 % Platin und 10 % Iridium enthält, zu ihrer Herstellung benötigen. Bedenkt man, dass die bisher gebrauchten Platinelektroden meist aus 0,03 bis 0,05 mm starkem Platinblech bestanden, also das 4- bis 6,5fache an Platingewicht gegenüber den neuen Elektroden enthielten, so springt die grosse Bedeutung derselben in die Augen.

Mit Rücksicht auf diese habe ich einige Dauerversuche vornehmen lassen, um die Elektroden aus Platiniridiumfolie auf ihre Haltbarkeit und Leitfähigkeit zu prüfen. Herr Dr. A. Chilesotti hat diese ausgeführt, und ich möchte ihm auch hier für die dabei bewährte Sorgfalt meinen besten Dank aussprechen. Es wurde eine Elektrode der neuen Art sowohl als Anode wie als Kathode zur Herstellung von Kaliumchlorat in einer neutralen, chromathaltigen Chlorkaliumlösung benutzt, wobei die Temperatur etwa 45°, die Stromdichte mindestens 1000 Amp/qm betrug. Obgleich im ganzen 2500 Ampèrestunden durch diese Elektrode hindurchgesandt wurden, liess sie nicht den geringsten Schaden erkennen. Ebenso haltbar erwiesen sich bei längerem Laboratoriumsgebrauch zwei andere Elektroden. Bei höheren Temperaturen als der genannten wurden keine Versuche ausgeführt. Die Leitfähigkeit einer der aus dünnster Folie hergestellten Elektroden war nicht geringer als die einer Platiniridiumanode von derselben Form und Grösse, und einer Stärke von 0,2 mm, welche die Stromzuführung durch einen an ihrer oberen Kante angeschweissten Platiniridiumdraht erhielt; für die Spannung am Bade war es gleichgültig, ob die eine oder die andere Elektrode benutzt wurde. Diese Ergebnisse regten den Wunsch an nach einer genauen Kenntnis der chemischen Beständigkeit dünnster Platiniridiumbleche zumal für solche Fälle, in denen sich an ihnen Chlor entwickelt. Herr Dr. Denso, welcher diese Versuche übernommen hat, wird in der folgenden Mitteilung selbst über seine Ergebnisse berichten.

(Bingegangen: 11. Februar.)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIDERSTANDSFÄHIGKEIT VON PLATINIRIDIUMANODEN BEI DER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE.

Von P. Denso.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Platiniridiumlegierungen sind bezüglich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens schon so eingehend untersucht worden, dass ihre Eigenschaften als genügend bekannt angesehen werden können. Haber¹⁾

hat die Elektrolyse von Salzsäure verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen mit Elektroden aus Platin und Platiniridium ausgeführt und gefunden, dass 10% und 25% Iridium haltende Legierungen als Anoden verwendet, nicht angegriffen werden; jedoch kamen bei diesen Versuchen nur geringe Strommengen (bis

1) Zeitschr. für anorg. Chem., 16, 1898, 438 ff.

3 Ampèrestunden) zur Verwendung. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch bei langer Beanspruchung, und besonders unter Verwendung von Anoden, die bis zu ausserordentlicher Dünne ausgewalzt waren, die Abnutzung eine derartig geringe ist, dass solche Elektroden mit Vorteil bei der technischen Alkalichlorid-Elektrolyse Verwendung finden können, eine Verwendung, die bis jetzt wegen des ausserordentlich hohen Anlagekapitals nur eine beschränkte sein konnte. Dieses Anlagekapital würde bei Verwendung der so dünn ausgewalzten Elektroden bedeutend reduziert werden, und, falls die chemische Widerstandsfähigkeit der Anode und ihrer Montierung eine genügend grosse ist, würden derartige Elektroden wohl berufen sein, in gewissen Fällen die Kohlenelektroden zu verdrängen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen volle Uebereinstimmung mit den seinerzeit von Haber gefundenen Resultaten.

Die Versuche wurden mit einer Serie Platiniridiumelektroden in zwei verschiedenen Grössen, die aus Platiniridiumlegierungen von 7,6 bis 15 % Iridiumgehalt bestanden und die die Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, ausgeführt. Die Elektrodenbleche besaßen eine Dicke von nur 0,007 mm und waren an einen Zuleitungsdraht von 1 mm Durchmesser, der aus der gleichen Legierung besteht, angeschweisst. Die grösseren Elektroden hatten bei einer Breite von 40 mm eine Länge von 125 mm, so dass die beiderseitige Oberfläche 1 dcm² betrug; die kleineren waren 20 mm breit und 125 mm lang, hatten also eine beiderseitige Oberfläche von 0,5 dcm². Ihr Zuleitungsdraht war so lang, dass er nach einmaliger rechtwinkliger Biegung weit über das Elektrodengefäss hinausragte. Um auch bei den grösseren Elektroden, deren Zuleitungsdraht kürzer war, einwandfreie Resultate zu erzielen, diente ein breiter angeschweisster Platinstreifen als Zuleitung.

Unter verschiedenen Bedingungen fand die Benutzung der beschriebenen Elektroden zur Chloralkalielektrolyse statt, und zwar wurde ausgeführt:

Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkaliumlösung bei 20° ohne Diaphragma.

Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkaliumlösung bei 80° ohne Diaphragma.

(Die Chlorkaliumlösungen hatten hierbei einen Zusatz von 2% gelbem chromsauren Kali.)

Elektrolyse einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 20° mit Diaphragma.

Elektrolyse einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 80° mit Diaphragma.

Bei der Elektrolyse dieser Chlornatriumlösungen befand sich die Anode in einem grossen Flüssigkeitsquantum (etwa 7 Liter), während die Kathoden aus Eisenblech in grosse Thonzellen eingetaucht waren, deren Inhalt, sobald die Natronlauge eine gewisse Konzentration erreicht hatte, entfernt wurde, worauf eine Neufüllung mit konzentrierter Chlornatriumlösung stattfand.

Nach Beendigung dieser Versuche ging man über zur Elektrolyse 20prozentiger Salzsäure bei einer Temperatur von 80°, da ja das aus Salzsäure entwickelte Chlor auf Platin- und Platiniridium-Anoden eine energischere Wirkung ausübt, als das aus Chloridlösungen abgeschiedene. Die Versuchsanordnung war derart, dass die untersuchte Anode sich zwischen zwei Kathoden befand.

Die Resultate aller dieser Versuche finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zu deren Verständnis noch folgendes bemerkt sei: Unter Oberfläche = *O* ist stets die beiderseitige der Anode verstanden. *I* bezeichnet die Stromstärke in Ampère, *d* die Stromdichte pro Quadratdecimeter. Die Bestimmung der Ampèrestunden = *Ah.* geschah mit Ausnahme des Versuches 1, bei dem das Kupfervoltmeter zur Verwendung kam, durch Multiplikation der konstant gehaltenen Stromstärke *I* mit der genau gemessenen Zeit. *T* bedeutet die Temperatur des Elektrolyten.

Die verschiedenen Platiniridiumlegierungen wurden von der Firma W. C. Heraeus zunächst annähernd genau im gewünschten Verhältnisse zusammengeschmolzen und nachträglich genau analysiert. Die mitgeteilten Prozentgehalte sind die Resultate der von der genannten Firma freundlichst ausgeführten Analysen.

Zu den einzelnen Versuchen ist noch folgendes zu bemerken:

Bei Versuch 1 bis 3 wurde ein und dieselbe Elektrode benutzt (die Gewichts-differenz beruht auf der verschiedenen Länge der angeschweissten

Nr. des Versuchs	Elektrode	Elektrolyt	Stromverhältnisse	Gewichtsverhältnisse der Elektroden.	
1	10 ⁰ / ₁₀ Ir O = 1 dcm ²	Chlorkalium, ohne Diaphragma T = 20 – 50 ⁰	I = 10,5 d = 10,5	Zu Anfang: 4,8745 g nach 800 Ah.: 4,8744 „	Abnahme: 0,0001 g
2	10 ⁰ / ₁₀ Ir O = 1 dcm ²	Chlorkalium, ohne Diaphragma T = 80 ⁰	I = 30 d = 30	Zu Anfang: 6,7705 „ nach 1200 Ah.: 6,7700 „	„ 0,0005 „
3	10 ⁰ / ₁₀ Ir O = 1 dcm ²	Chlornatrium, mit Diaphragma T = 20 ⁰	I = 10 d = 10	Zu Anfang: 8,4525 „ nach 240 Ah.: 8,4525 „	„ 0,0000 „
4	9,5 ⁰ / ₁₀ Ir O = 1,2 dcm ²	Chlornatrium, mit Diaphragma T = 80 ⁰	I = 20 d = 16,7	Zu Anfang: 9,8910 „ nach 200 Ah.: 9,8875 „ „ 400 „ 9,8871 „	weitere „ 0,0035 „ „ 0,0004 „
5	7,63 ⁰ / ₁₀ Ir O = 0,5 dcm ²	20 ⁰ / ₁₀ HCl T = 80 ⁰	I = 10 d = 20	Zu Anfang: 5,4061 „ nach 70 Ah.: 5,4051 „ „ 140 „ 5,4044 „ „ 210 „ 5,4044 „	„ 0,0010 „ „ 0,0006 „ „ 0,0000 „
6	9,5 ⁰ / ₁₀ Ir O = 0,5 dcm ²	20 ⁰ / ₁₀ HCl T = 80 ⁰	I = 5 d = 10	Zu Anfang: 5,6588 „ nach 10 Ah.: 5,6559 „ „ 50 „ 5,6552 „ „ 80 „ 5,6550 „	„ 0,0029 „ „ 0,0007 „ „ 0,0002 „
7	9,5 ⁰ / ₁₀ Ir O = 0,5 dcm ²	20 ⁰ / ₁₀ HCl T = 80 ⁰	I = 10 d = 20	Zu Anfang: 5,6620 „ nach 10 Ah.: 5,6620 „ „ 35 „ 5,6620 „ „ 95 „ 5,6620 „	„ 0,0000 „ „ 0,0000 „ „ 0,0000 „
8	9,88 ⁰ / ₁₀ Ir O = 0,5 dcm ²	20 ⁰ / ₁₀ HCl T = 80 ⁰	I = 10 d = 20	Zu Anfang: 5,3367 „ nach 70 Ah.: 5,3360 „ „ 140 „ 5,3360 „	„ 0,0007 „ „ 0,0000 „
9	15,05 ⁰ / ₁₀ Ir O = 0,5 dcm ²	20 ⁰ / ₁₀ HCl T = 80 ⁰	I = 10 d = 20	Zu Anfang: 5,3700 „ nach 70 Ah.: 5,3695 „ „ 140 „ 5,3660 „ „ 200 „ 5,3658 „	„ 0,0005 „ „ 0,0035 „ „ 0,0002 „

Platinzuleitungsstreifen), von Versuch 4 ab kam für jeden Versuch eine andere Elektrode zur Verwendung.

Zu Versuch 4. Die Kathodenlauge wurde stündlich aus den Thonzellen entfernt und durch frische konzentrierte Chlornatriumlösung ersetzt.

Zu Versuch 7. Diese Elektrode hatte vor Benutzung 15 Stunden in konzentrierter Salzsäure gelegen, ohne eine Gewichtsabnahme zu zeigen.

Zu Versuch 8. Diese Elektrode hatte gemäss der Angaben der Firma Heraeus einen Zusatz von 9,88⁰/₁₀ „technisch“ reinen Iridiums, alle übrigen einen solchen von reinstem Iridium. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem technisch reinen und dem reinsten Material ist kaum zu machen. In ersterem befinden sich zwar grössere Mengen von *Rh*, *Ru*, *Fe* und *Cu* als in dem letzteren, jedoch sind es in beiden Fällen sehr geringe Mengen, und die ausgeführten Untersuchungen ergeben auch kein abweichendes

Verhalten. Näheres über diese Verhältnisse siehe Mylius und Foerster: Ueber die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 25, 4, 1892, 665ff.

Zu Versuch 9. Diese Elektrode zeigt nach den zweiten 70 Ampèrestunden eine grössere Abnahme (0,0035 g), die dadurch erklärt werden könnte, dass gewisse mechanisch inhomogene Stellen vorhanden waren, die erst nach längerer Beanspruchung nachgaben. Für diese Erklärung spricht das Auftreten von kleinen Löchern in der Elektrode. Nach Beseitigung dieser weniger widerstandsfähigen Stellen zeigt dann die Elektrode das gleiche Verhalten wie die übrigen.

Bei Betrachtung der Resultate fällt sofort der Umstand auf, dass nur solche Versuche uns ein genaues Bild des Verhaltens der Elektroden geben können, bei denen von Zeit zu Zeit Wägungen vorgenommen wurden, denn, wie die Tabelle weiter zeigt, konnten bei fast allen

Elektroden gewisse Gewichtsverluste konstatiert werden, die aber derartig sind, dass sie zu Beginn einen höchsten Wert aufweisen, der allmählich nach Null konvergiert. (Ueber eine Abweichung und deren wahrscheinlichste Erklärung siehe oben Bemerkung zu Versuch 9.) Dieses Verhalten sagt uns, dass man bei Prüfung derartiger Elektroden nicht so vorgehen darf, dass man den Gewichtsverlust nach Verlauf einer bestimmten grossen Zahl Ampèrestunden feststellt und nach der Grösse dieses Verlustes die Widerstandsfähigkeit beurteilt, weil man auf diese Weise keine vergleichbaren und sicheren Resultate erzielt. Das oben angegebene Verhalten ist so zu erklären, dass durch das mechanische Auswalzen der Bleche eine Oberflächenschicht oder lokalisierte Stellen geringerer Widerstandsfähigkeit entstehen, nach deren mechanischer oder chemischer Beseitigung die Elektrode weitere Gewichtsverluste nicht mehr erleidet. Die Versuche 1 bis 3, bei denen Zwischenwägungen nicht gemacht wurden, zeigen doch, dass die

benutzten Elektroden von ausserordentlicher chemischer Widerstandsfähigkeit sind, wie es ja auch die späteren Versuche mit 20% Salzsäure bei 80° bestätigen. Ferner sieht man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen Elektroden von 7,5% mit 15% Iridiumgehalt nicht besteht, ein Umstand, der um so bemerkenswerter ist, weil die ersteren in Königswasser sich leicht und schnell lösen, was bei den letzteren nicht mehr zutrifft.

Fassen wir mit kurzen Worten die Ergebnisse der gesamten Versuche zusammen, so müssen wir sagen, dass die bis zu der ausserordentlich geringen Dicke von 0,007 mm ausgewalzten Platiniridiumelektroden auch bei langer Beanspruchung und den stärksten, bei der Chloralkali-Elektrolyse auftretenden Angriffen eine derartige chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen, dass ihrer Anwendung in der technischen Chloralkali-Elektrolyse in dieser Hinsicht keine Bedenken entgegenstehen.

(Eingegangen: 11. Februar.)

ERWIDERUNG AUF: „BEMERKUNGEN ZU VERSUCHEN DES HERRN URBASCH“ VON PROF. DRUDE.

Von Dr. O. Urbasch.

Herr Prof. Drude hat in dieser geschätzten Zeitschrift unter dem Titel „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch“ einen als Kontroll-experiment bezeichneten Versuch beschrieben, welcher darthun sollte, dass ein sehr wichtiges Experiment meiner Dissertation auf einem Irrtum beruhe.

Ich statte zunächst Herrn Prof. Drude meinen besten Dank dafür ab, dass er durch seinen Artikel die wissenschaftliche Debatte über diesen Versuch aus den Hörsälen der Universität von Giessen in diese geschätzte Zeitschrift verlegt hat.

Ehe ich zu den Ausführungen des genannten Artikels Stellung nehme, will ich den Versuch beschreiben, wie ich denselben auszuführen pflege.

In dem Krystallisierschälchen *A* (Fig. 56) werden zwei Elektrolyte übereinander geschichtet und zwischen die Magnetpole P_1 und P_2 von ungleichem Querschnitt gebracht. In dem mit divergenten Kraftlinien erfüllten Zwischenraum

abcd beginnt die Flüssigkeit im Schälchen zu rotieren. Der Rotationssinn derselben ändert sich, wenn das Magnetfeld kommutiert wird.

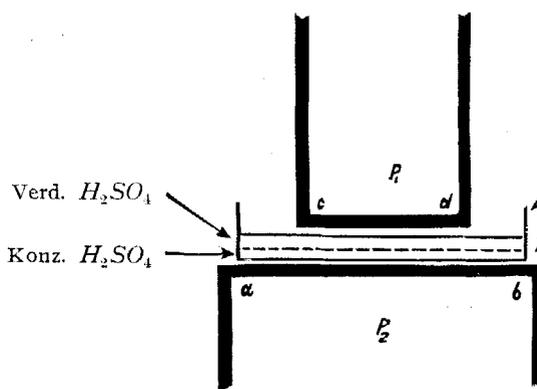


Fig. 56.

Am besten gelingt dieser Versuch, wenn man konzentrierte H_2SO_4 mit destilliertem Wasser (an Stelle von verdünnter H_2SO_4) übergiesst. Ich betone hier mit Nachdruck, dass das charakteristische Merkmal dieses Experimentes in dem Umstand zu erblicken ist, dass kein