

Über die galvanische Kette: O₂ (an Kohle)/KOH/Zn.

Von

K. Kordesch und F. Martinola.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Katalysierte Sauerstoffelektroden in alkalischen Elektrolyten werden in unbelastetem und stromlieferndem Zustand untersucht. Spannungsmessungen bei verschiedenem p_{O₂} und pH weisen auf eine reversibel arbeitende O₂/H₂O₂-Elektrode hin.

Ionenaktivitäten in konzentrierten KOH-Lösungen werden ermittelt.

Am arbeitenden Element O₂, Kohle/KOH/Zn wird die Abhängigkeit der Klemmenspannung von der Laugenkonzentration untersucht, wobei man mit Hilfe einer neuartigen Unterbrecherschaltung besser reproduzierbare Kurven erhält als bei Ruhespannungsmessungen.

Die Temperaturkoeffizienten der Spannungen belasteter und unbelasteter O₂-Kohleelektroden zeigen verschiedene Vorzeichen.

Das Potential der Zinkelektrode in alkalischer Lösung wird als Funktion des pH, der Temperatur und der Belastung untersucht und die Bildung eines Zink-Hexahydroxokomplexes bestätigt.

In einer früheren Mitteilung von K. Kordesch und A. Marko¹ wurden Herstellung und Funktion einer neuen katalysierten Kohle-Sauerstoffelektrode beschrieben und deren Anwendung für den Bau einerseits von Primärelementen, andererseits eines Sauerstoffmeßgerätes aufgezeigt. Diese zunächst für den Bedarf der Technik entwickelte Elektrode besteht aus einem porösen Kohlerohr, das nach dem Tränken mit Schwermetallsalzlösungen hoch geglüht wird. Der Sauerstoff der Luft wird an solchen

¹ K. Kordesch und A. Marko, Österr. Chem.-Ztg. 52, 125 (1951); hier auch Literaturübersicht.

Elektroden so schnell elektrochemisch umgesetzt, daß gegenüber den bisher bekannten O_2 -Elektroden die Strombelastbarkeit damit ausgestatteter Elemente bei gleicher Klemmenspannung etwa auf das Zehnfache wächst.

In der vorliegenden Arbeit² werden nicht belastete und belastete Elemente vom Typ: O_2 , Kohle/KOH/Zn miteinander verglichen; es wird über ihr Verhalten bei Änderungen des *Sauerstoffpartialdruckes*, der *Elektrolytkonzentration* und der *Temperatur* berichtet.

Anlaß zu diesen Untersuchungen gab die Beobachtung, daß die Klemmenspannung *belasteter* Elemente überraschend gut reproduzierbar ist³, während die Potentiale ruhender Elektroden große Schwankungen aufweisen. Im Zuge der Klärung dieser Fragen wird auch versucht, Kriterien für die Unterscheidung der Funktion einer O_2 -Kohleelektrode entweder als O_2/H_2O_2 - oder als O_2/H_2O -Elektrode zu gewinnen.

I. Die Bestandteile der Zelle.

a) *Die Kohleelektrode*: Die Kohleröhren wurden nach früheren Angaben (l. c.¹, S. 128) mit einem Kobalt-Aluminium-Katalysator⁴ präpariert. Die Elektroden wurden aber zum Unterschied von den technisch verwendeten Elektroden *nur* mit *Paraffin-Benzin-Lösung* allein hydrophobiert; der — die Widerstandsfähigkeit gegen Durchfeuchtung wesentlich verbessernde — Zusatz von Nitrobenzol wurde wegen der Gefahr einer die Messung verfälschenden Depolarisationswirkung weggelassen. Die Kohleelektroden hatten einen Außendurchmesser von 19 mm, eine Bohrung von 12 mm und waren zur Herstellung einer definierten Grenzfläche Kohle-Lauge bis auf einen Ring von 10 mm Breite durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin abgedeckt. Die innere Höhlung der Elektrode wurde mit Luft gespült, deren relative Feuchtigkeit auf diejenige des jeweils verwendeten Elektrolyten eingestellt wurde. Das Auftreten eines Überdruckes in der Elektrode verhinderte die große obere Ausströmöffnung. Die Anordnung der Zelle zeigt Abb. 1.

b) *Die Zinkelektrode*: *Blättchenzink*⁵ stellten wir her aus 0,02 mm dicker Zinkfolie (99,995% Zn), die durch Zugabe von 7% Quecksilber spröde gemacht und dann unter Lauge zerrieben wurde; es hat sich als großoberflächiges Elektrodenmaterial sehr konstanter Potentialeinstellung gut bewährt.

c) *Die Quecksilberoxydelektrode*: Als Bezugselektrode mit *alkalischem* Elektrolyten diente eine Hg/HgO-Elektrode in 1 n, karbonatfreier KOH (vgl. *F. G. Donnan* und *A. J. Allmand*⁶). Für ihr Einzelpotential wurde der Wert $E = 0,1100 - 0,00011 (t - 25^\circ)$ benützt; die Spannung der HgO-Elektrode wurde stets gegen eine gesättigte Kalomelektrode kontrolliert.

² Ausführlicher bei *F. Martinola*, Dissertation Universität Wien (1952).

³ *F. Kornfeil*, Dissertation Universität Wien (1952).

⁴ Österr. Pat. Nr. 168040. Hersteller: Wiener Isolierrohr-, Batterie- und Metallwarenfabrik. G. m. b. H.

⁵ Österr. Pat. Nr. 169782.

⁶ *F. G. Donnan* und *A. J. Allmand*, J. Chem. Soc. London 99, 845 (1911).

Das Elektrodengefäß nach *Wilsmore*⁷ erlaubte den Stromschlüssel stets schnell mit frischem Kaliumchlorid zu füllen. Weitere Einzelheiten siehe Abb. 1.

d) *Elektrolytherstellung*: Als Stammlösung für die alkalischen Elektrolyte wurde eine gesättigte Lösung von reinstem Kaliumhydroxyd, die nach *R. Fricke*⁸ mit Bariumhydroxyd behandelt war, verwendet. Durch Verdünnen wurden die benötigten Konzentrationen hergestellt, die azidimetrisch kontrolliert wurden.

Für die Einstellung von pH-Werten zwischen 9 und 13 benützten wir Natronlauge-Glycin-Mischungen, im sauren Gebiet wurde mit Phosphatpufferlösungen gearbeitet.

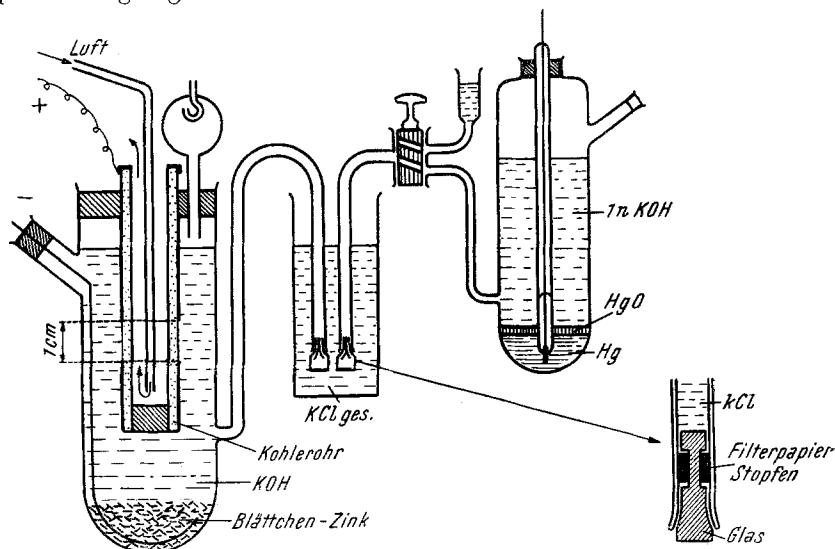


Abb. 1. Die Anordnung der Elektroden.

II. Apparatives.

a) *E. M. K.-Messungen*: Die Zellenspannungen wurden grundsätzlich in *Kompensationsschaltung* gemessen, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ mV bei einem Innenwiderstand der Meßanordnung von rund 3000 Ohm. Als Normalelement diente ein vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen geprüftes *Weston-Element* mit der Spannung 1,0181 V bei 25° C.

b) *Einrichtung zur Spannungsmessung an belasteten Zellen*: Um die Klemmenspannung einer einzelnen Elektrode oder eines Elements unter Ausschaltung des Spannungsabfalles im Elektrolyten bzw. an den Ohmschen Widerständen messen zu können, wurde die von *A. Marko* und *K. Kordes* für Sauerstoffmeßgeräte entwickelte Schaltung⁹ ver-

⁷ *N. T. Wilsmore*, Z. Elektrochem. **10**, 685 (1904).

⁸ *R. Fricke* und *O. Windhausen*, Z. anorg. Chem. **132**, 283 (1925).

⁹ Österr. Pat. Nr. 171 272. Hersteller der Geräte: Wiener Isolierrohr-, Batterie- und Metallwarenfabrik G. m. b. H.

wendet. Die in Abb. 2 gezeigte Anordnung erlaubt es, die Zelle sehr schnell intermittierend zu belasten (was bei einer Frequenz von mindestens 50 Hertz praktisch einer gleichförmigen Stromentnahme entspricht, da die Einstellgeschwindigkeit der Elektrodengleichgewichte wesentlich geringer ist) und zwischen den Belastungszeiten die Spannung zu messen, unbeeinflusst von den Widerstandsverhältnissen in der Zelle.

Um Konzentrationspolarisation im Elektrolyten zu vermeiden, wurde gerührt.

Die Zellen befanden sich in einem auf $\pm 0,05^\circ \text{C}$ einstellbaren Thermostaten.

Beschreibung zu Abb. 2: Im Belastungskreis der Zelle 1 liegt ein Vibrator 2. Dieser schwingt mit etwa 100 Hertz und schaltet in der einen Stellung den

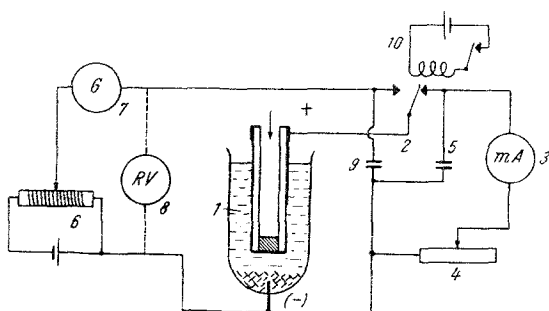


Abb. 2. Prinzipschaltung des Vibratorgerätes.

Strom über ein Kontrollamperemeter 3 und einen veränderlichen Widerstand 4 ein. Durch einen Kondensator 5 wird der Strom geglättet und eine ruhige Zeigerstellung erreicht. In der entgegengesetzten Stellung wird der Spannungsmeßkreis angeschaltet. Dieser besteht aus einer Kompensationsanordnung 6 mit einem Galvanometer 7 oder einem Röhrenvoltmeter 8. Der Kondensator 9 wird bei Messungen mit dem Weston-Element ausgeschaltet, um Schädigungen durch Ladestromstöße zu vermeiden. Der Unterbrecher 10 schematisiert den Antriebsmechanismus des Vibrators.

Belastet wurde stets nur das System O_2 , Kohle-Zink. Kontrollspannungsmessungen wurden aber mit Hilfe eines synchron schaltenden zweiten Vibrators während der Belastung auch von der Quecksilberoxydelektrode gegen die Zink- und die Kohlelektrode gemacht, wobei die Summe der Einzelpotentiale die Gesamtspannung ergeben mußte.

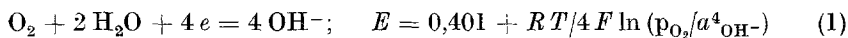
III. Die Auswertung der Meßergebnisse.

A. Messungen an der Sauerstoff-Kohlelektrode.

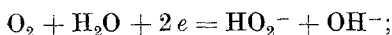
1. E. M. K.-Messungen an unbelasteten Elektroden.

Wie schon l. c.¹, S. 129 und 130 diskutiert, kann theoretisch der Sauerstoff entweder zu Wasser oder zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden. Stellt man hierfür die entsprechenden *Nernstschen* Gleichungen auf und setzt die aus thermischen Daten berechneten E_0 -Werte nach *W. M. Latimer*¹⁰ ein, so erhält man für die $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrode:

¹⁰ *W. M. Latimer*, *The Oxidation States of the Elements etc.* New York. 1938.



und für die O₂/H₂O₂-Elektrode:



$$E = 0,076 + RT/2 F \ln (p_{\text{O}_2}/a_{\text{HO}_2^-} \cdot a_{\text{OH}^-}). \quad (2)$$

Es kann nun entweder nur die eine der Reaktionen eintreten und das gemessene Potential bestimmen oder es können beide Reaktionen gleichzeitig verlaufen und sich ein Mischpotential ergeben. Tatsächlich haben wir, wie schon l. c.¹, S. 129 berichtet, unter besonderen Bedingungen sehr hohe *Spannungen*, bis praktisch zum Sauerstoff/Wasser-Potential (das heißt bis +1,23 V gegen die Wasserstoffelektrode), gemessen. Als Ursache dieser Spannungserhöhungen könnte außer der oben erwähnten Mischpotentialbildung auch noch die Mitwirkung von Metall- und Metalloxydspannungen, Graphitoxypotentialen und Konzentrationsketten (erzeugt durch auswählende Adsorption an der Kohle) in Betracht gezogen werden.

Jedenfalls ist es nicht möglich, durch Spannungsmessungen allein eine Entscheidung über die Funktion der Elektrode zu treffen. Prüft man jedoch die zu den Gl. (1) und (2) gehörigen Differentialquotienten der Spannung, so kann man daraus einen Schluß auf die Reaktionsmechanismen ziehen:

$$dE/d \log p_{\text{O}_2} = 0,015; \quad dE/d \log a_{\text{OH}^-} = -0,059, \quad (1a)$$

$$dE/d \log p_{\text{O}_2} = 0,029;$$

$$dE/d \log a_{\text{HO}_2^-} = -0,029; \quad dE/d \log a_{\text{OH}^-} = -0,029. \quad (2a)$$

Den Berichten über die Messungen vorgreifend, sei hier schon erwähnt, daß bei *belasteten* Elektroden die Entscheidung ohne Ausnahme zugunsten der Sauerstoff/Wasserstoffperoxyd-Elektrode fiel.

Bei den *Ruhe*spannungsmessungen gab es einige wenige Meßreihen, bei denen die gemessenen Steigungen der Kurven auf ein Mischpotential hindeuteten. Die meisten Kurven, vor allem die mit bereits öfter verwendeten Elektroden aufgenommenen, wiesen jedoch die Neigung der O₂/H₂O₂-Elektrode auf. Aber auch solche *unbelastete* Elektroden, die eine eindeutige O₂/H₂O₂-Charakteristik hatten, zeigten bei der Messung der E. M. K. Schwankungen in der Weise, daß die Werte der Spannungen nur innerhalb der einzelnen Meßreihen gut vergleichbar waren. Erfolgte z. B. vor einer weiteren Meßreihe eine Belastung der Elektrode, oder stand sie längere Zeit in Ruhe, so war die Kurve zwar parallel zur früheren, lag aber tiefer oder höher.

Diese Erscheinung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine zurückbleibende Restkonzentration an Wasserstoffperoxyd zurückzuführen, die sich an der unbelasteten Elektrode mehr oder weniger schnell ein-

stellt und deren augenblicklicher Wert vom Zustand der Elektrode (z. B. Befeuchtung) und von der Aktivität peroxydzersetzender Zentren (Katalysator, Kohlestruktur) abhängig ist. Gl. (2) zeigt die Abhängigkeit der E. M. K. von der HO_2 -Ionenkonzentration. Der Zerfall von H_2O_2 an Kohle in alkalischer Lösung ist¹¹ eine Reaktion erster Ordnung mit einer Zerfallskonstante k von der geringen Größenordnung $10^{-3} \text{ sec.}^{-1}$, so daß sich also H_2O_2 -Potentiale in Ruhe nur recht langsam einstellen.

Im *belasteten* Zustand stellt sich dagegen sofort ein dynamisches Gleichgewicht ein zwischen den Vorgängen:

Depolarisation (H_2O_2 -Lieferung) \rightleftharpoons katalytischer Zerfall.

Dabei ist die anfallende Menge H_2O_2 durch die eingestellte Belastung der Zelle nach dem *Faradayschen* Gesetz festgelegt:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{Stromstärke}/2 \cdot F \cdot k.$$

Es liegen also an der belasteten Elektrode wesentlich besser definierte Verhältnisse vor.

Gemäß der Gl. (1) und (2) würde bei $c_{\text{HO}_2^-} \sim 10^{-11}$ die $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -Elektrode die Spannung der Normal- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrode erreichen ($\text{OH}^- = 1$, $p_{\text{O}_2} = 1$).

Wir finden bei $\text{pH} \sim 14$ (1 n KOH), bei $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Atm.}$ und 25° C im Mittel ein Potential von 0,145 Volt ($\pm 10 \text{ mV}$) gegenüber dem Normalpotential von 0,076 V, es müßte also hier das Produkt $a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{HO}_2^-} \sim 10^{-2,4}$ betragen.

Im Belastungsfall steigt die H_2O_2 -Konzentration an der Elektrode an, die Spannung sinkt daher (Polarisation). Außerdem sinkt natürlich der Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone der Kohleelektrode stark ab, was ein weiteres Sinken der Spannung bewirkt (*Nernstsche* Gleichung!). Eine ausführliche Untersuchung dieser Erscheinungen führte *F. Kornfeil*, l. c.³ durch.

In alkalischen Elektrolyten bis zu $\text{pH} \sim 9$ funktioniert die Elektrode als H_2O_2 -Elektrode gemäß den Gl. (1) und (2); in schwach alkalischen und sauren Lösungen ist dies aber nicht mehr der Fall, wahrscheinlich wegen der zu geringen Dissoziation des H_2O_2 . Daß bei einem Luftsauerstoffelement mit Ammonchloridlösung als Elektrolyt bei Zusatz von H_2O_2 die Spannung *steigt*, ist ein Beweis dafür, daß hier keine H_2O_2 -Elektrodenfunktion vorliegt. In den erwähnten Ammoniumchlorid-Naßelementen wird die Depolarisationsaufgabe wahrscheinlich von Graphitoxiden übernommen, die nur relativ langsam vom Luftsauerstoff regeneriert werden können. Diese Elemente sind daher auch nur schwach belastbar, ein Zusatz von H_2O_2 wirkt als Depolarisator für den entstehenden Wasserstoff. (Bei überlasteten alkalischen Luftsauerstoffelementen findet man

¹¹ *R. S. Weiß* und *S. S. Jaffe*, Trans. Electrochem. Soc. **93**, 128 (1948).

übrigens diese Reaktion des angesammelten Wasserstoffes mit dem nicht mehr katalytisch zerlegbaren H₂O₂ ebenfalls: die Elektrode zeigt bei etwa 0,9 Volt, gegen Zink und unter Elimination des Spannungsabfalls am Innenwiderstand der Zelle gemessen, eine überraschend hohe Belastbarkeit und reagiert nicht wie eine reversible H₂O₂-Elektrode.)

Bei Luftsauerstoff-Trockenelementen mit *verdicktem* Ammoniumchlorid als Elektrolyten *fällt* aber die Spannung bei H₂O₂-Zusatz. Hier besteht die positive Elektrode zumeist aus einem Beutel Aktivkohle, mit Ammonchlorid getränkt. Durch auswählende Adsorption an der Kohle wird ein alkalisches Medium geschaffen (die Verdickung verhindert einen Ausgleich) und an den für die Depolarisation wirksamen Kohleflächen erfolgt eine Reaktion entsprechend einer H₂O₂-Elektrode. Genaue pH-Werte in Puppen von Luftsauerstoffelementen gibt *C. Drotschmann*¹² an. Er nimmt die pH-Differenzen zum Anlaß, um die höchsten Ruhespannungen der Ammonchlorid-Trockenelemente rechnerisch zu korrigieren (+ 0,16 Volt) und erhält dann gegen Zink 1,61 Volt, nahezu also die theoretische Spannung einer O₂/H₂O-Elektrode von 1,63 Volt.

Wir haben in eigenen Versuchen die E. M. K. von Ketten mit Zink, *bewegtem* Ammoniumchloridelektrolyten und porösen unkatalysierten Kohleröhren (anstatt der Puppe) gemessen und — wie auch sonst bei Naßelementen — Spannungen bis höchstens 1,50 Volt festgestellt; da in unserer Anordnung die Bildung von lokalen pH-Differenzen, die — wie in Trockenelementen — eine Gegenspannung liefern könnten, unwahrscheinlich ist, hätte die E. M. K. noch höher sein müssen.

Unserer Meinung nach handelt es sich bei den Beobachtungen von *Drotschmann* ebenfalls um die gelegentlich auftretenden hohen Spannungen von O₂-Elektroden (l. c.¹, S. 129), die man aber noch nicht mit Sicherheit als Potentiale von O₂/H₂O-Elektroden bezeichnen kann. Wir werden das Verhalten von Sauerstoff-Kohleelektroden im pH-Bereich 9 bis 7 und im sauren Gebiet von diesem Gesichtspunkt aus noch näher studieren.

Bezüglich der hohen Spannungen von mit Elektrolyt durchfeuchteten Kohleelektroden siehe auch weiter unten Abschnitt 1 b, 2. Absatz.

a) Die Abhängigkeit des Potentials vom Sauerstoffpartialdruck.

In saurem und neutralem Gebiet ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck nicht reproduzierbar. Erst ab pH = 9 reagiert die O₂/Kohleelektrode auf O₂-Partialdruckänderungen.

Versuchsanordnung: Durch die Kohleelektrode wurde zuerst Luft durchgeblasen; nachdem sich ein konstantes Potential eingestellt hatte, wurde ein Gemisch von 99% N₂ und 1% O₂ zugeführt. Anschließend

¹² *C. Drotschmann*, Chem. Weekbl. 47, 265 (1951).

wurde nach 30, 60 und 120 Min. das Potential erneut bestimmt. Der nach (2a) zu erwartende Spannungsrückgang beträgt $0,029 \cdot \log \frac{1}{20} = -38$ mV. Die gefundenen Werte finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1. Abhängigkeit des Potentials vom O₂-Partialdruck,

O ₂ -Partialdruck	pH =	4,5	7,0	8,0	9,0	6 n-KOH gegen Zink
	Potential gegen die n-Wasserstoffelektrode					
p _{O₂} : 0,2 Atm.	konst.:	0,470	0,443	0,435	0,280	1,547 Volt
p _{O₂} : 0,01 Atm.	0 Min.:	0,470	0,443	0,435	0,279	1,543 Volt
	30 „	0,471	0,443	0,432	0,267	1,529 „
	60 „	0,469	0,444	0,432	0,249	1,511 „
	120 „	0,468	0,443	0,431	0,243	1,509 „
Spannungsdifferenz:		-0,002	0,000	-0,004	-0,037	-0,038 Volt

Versuchsweise wurde der Luft auch Ozon beigemischt, doch ergab sich weder bei belasteten noch bei unbelasteten Zellen ein Meßeffect, der auf eine zusätzliche Depolarisationswirkung hätte schließen lassen.

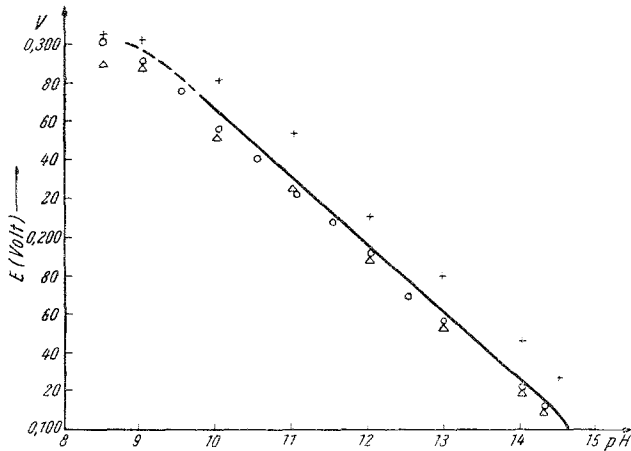


Abb. 3. Das Potential der Sauerstoff-Kohle-Elektrode, p_{O₂} = 0,21 Atm., im pH-Bereich 9 bis 14, bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode. (+ ganz neue Elektrode, O und Δ ältere Elektroden.)

b) Die Abhängigkeit des Potentials von der Hydroxylyonenkonzentration.

Für die Abhängigkeit im pH-Bereich 9 bis 14 zeigt Abb. 3 drei Versuchsreihen, welche deutlich die Parallelverschiebung der Kurven verschieden „alter“ Elektroden zeigen. Die Gerade liegt um so tiefer, je länger die Elektrode schon benützt war und erreicht einen Endwert.

Bei mittleren Belastungen zeigen diese Kohleelektroden dieselbe ungeschwächte Depolarisationsleistung. Die Neigung aller Geraden entspricht Gl. (2a).

Hier sei, um einer Verwechslung vorzubeugen, noch auf eine andere Erscheinung hingewiesen, die auftritt, wenn die Hydrophobierung der Elektrode mit der Zeit nachläßt und diese so weit durchfeuchtet ist, daß die Belastbarkeit infolge Hemmung der Gasdiffusion merklich ab-

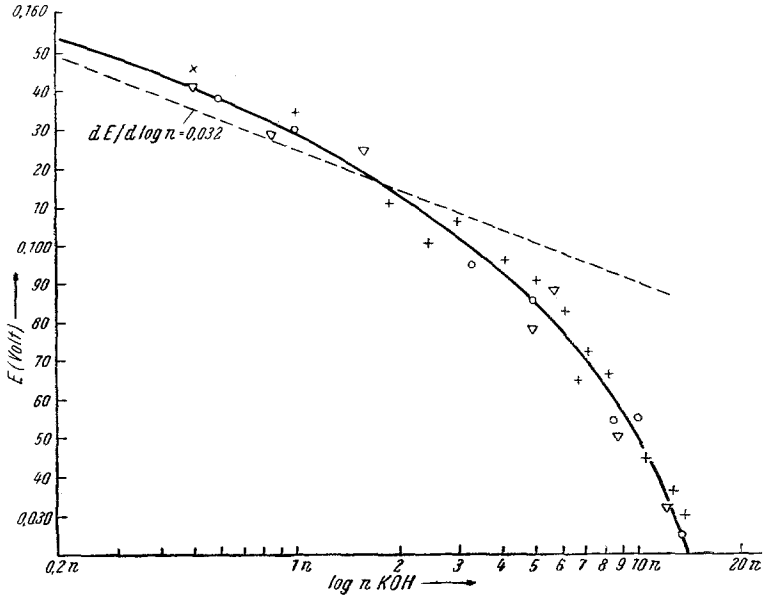


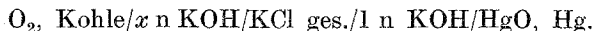
Abb. 4. Das Potential der Sauerstoff-Kohlelektrode in hochkonzentrierter Kalilauge. $p_{O_2} = 0,21$ Atm. + Δ \circ sind verschiedene Meßreihen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten.

sinkt. Solche Kohleelektroden zeigen sonderbarerweise eine abnorm hohe Ruhespannung (z. B. 1,55 V gegen Zn in 6 n KOH) und sind gegen Partialdruckänderungen und Wechsel in der Elektrolytzusammensetzung sehr unempfindlich. Wahrscheinlich wird durch Karbonatisierung eingedrungenen Kaliumhydroxyds eine pH-Differenz in der Kohle erzeugt, die dann spannungserhöhend wirkt.

Untersucht wurde auch der Bereich zwischen pH 5 und 9 (Phosphatpuffer), doch stellten sich hier die Potentiale sehr langsam und unsicher ein. Nur bei einer einzigen Versuchsreihe erhielten wir eine Fortsetzung der in Abb. 3 gezeichneten Geraden zu diesen niedrigen pH-Werten, die der Theorie hätten entsprechen können. Da es sich aber anscheinend um ein Zufallsergebnis handelte, haben wir diesen Teil der Kurve nicht gezeichnet.

In einer weiteren Serie von Versuchen wurde als Elektrolyt konzen-

trierte Kalilauge bis 13,8 mol/l verwendet. Messungen an so hoch konzentrierten Laugen liegen nur wenige vor (*R. Fricke*¹³). Die in Abb. 4 ausgezogene Kurve stellt einen Mittelwert vieler Messungen dar. Verwendet wurde die Kette:



Es handelt sich also um eine Messung der Hydroxylionenaktivitäten. Die Diffusionspotentiale an den Grenzflächen $x \text{ n KOH/KCl ges.}/1 \text{ n KOH}$ sind aus den Arbeiten von *R. Fricke*¹³ bekannt. Für $x = 12$ beträgt die Korrektur etwa 17 mV.

Aus den zwischen pH 9 und 13 gemessenen Werten bekommt man die Steigung der Geraden $dE/d \log c = 0,032$, was dem Wert 0,029 nach (2a) sehr nahe kommt.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten von KOH.

KOH Mol/l	Aktivitätskoeffizienten:		
	Eigene Messungen	<i>R. Fricke</i>	<i>G. C. Åkerlöf</i>
0,5	0,71	0,9	0,732
0,8	—	—	0,742
1,0	0,72	0,98	0,756
2,0	1,02	1,03	0,88
3,0	1,4	1,5	1,081
4,0	1,8	2,0	1,35
5,0	2,4	2,7	1,72
6,0	3,4	3,9	2,2
10,0	13	20	3,5

Extrapoliert man diese Gerade zu höheren Konzentrationen, so läßt sich aus den Differenzen zu der gefundenen Kurve (Abb. 4) der Aktivitätskoeffizient berechnen. Die nebensteh. Tabelle 2 enthält also z. B. den Aktivitätskoeffizienten für 1 n KOH... 0,72. Danebengestellt sind die Werte, die *R. Fricke*¹⁴ aus Messungen an Queck-

silberoxydelektroden (gegen 0,1 n Kalomelektrode) bei Änderung der Laugenkonzentration erhielt, und in der dritten Spalte sind die Werte von *H. S. Harned*¹⁵ und (für höhere Konzentrationen) von *G. C. Åkerlöf*¹⁶ angeführt. Letztere sind mit Platin-Wasserstoffelektroden ermittelt worden. Zu bemerken wäre noch, daß die Kohlelektroden auch bei höchsten pH-Werten noch einwandfrei funktionieren, während dies bei der Platin-Wasserstoffelektrode nicht ganz sicher ist.

c) Die Temperaturabhängigkeit des Potentials.

Der Temperaturkoeffizient wurde zwischen 12° C und 35° C ermittelt. Höhere Temperaturen waren für die Hydrophobierung der Elektroden

¹³ *R. Fricke* und *C. Rohmann*, Z. Elektrochem. **30**, 537 (1924).

¹⁴ *R. Fricke* und *C. Rohmann*, Z. Elektrochem. **30**, 580 (1924).

¹⁵ *H. S. Harned* und *M. A. Cook*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 498 (1937).

¹⁶ *G. C. Åkerlöf* und *P. Bender*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2366 (1948).

ungünstig. Die Laugenkonzentration war 1 Mol/l KOH, Bezugs elektrode eine Quecksilberoxydelektrode.

Aus zehn Versuchsreihen mit je 5 Temperaturen ergab sich für die Kette: O₂, Kohle/1 n KOH/HgO, Hg ein Koeffizient von $-0,00085$ Volt/°C. Der Temperaturkoeffizient der Halbzelle O₂, Kohle/1 n KOH — ist nach Abzug des Hg, HgO/1 n KOH-Halbelements (F. G. Donnan⁶) — $-0,00074$ V/Grad.

Weiters wurde in 6 n KOH der Temperaturkoeffizient der Kohlelektrode in der Kombination mit einer Zinkelektrode bestimmt, da diese Laugenkonzentration technisch meist verwendet wird. Die gesamte Zelle hatte innerhalb des oben angegebenen Temperaturbereiches einen Koeffizienten von $-0,0012$ V/Grad. Nach Abzug des Koeffizienten des Zink-Halbelements (siehe später) ergibt sich ebenfalls ein Wert von $-0,0007$ bis $-0,0008$ V/Grad.

G. W. Heise¹⁷ fand aus kalorischen Messungen, daß der Temperaturkoeffizient eines alkalischen Zn-Luftsauerstoffelementes viel größer als der des Ammoniumchlorid-Luftsauerstoffelementes sein müsse. C. Drotschmann¹² bestimmte den Temperaturkoeffizienten von Trocken-NH₄Cl-Luftsauerstoffelementen zu $-0,0003$ V/Grad.

2. Messungen an belasteten Kohle-O₂-Elektroden.

Die Anordnung der Kohlelektrode war dieselbe wie bei den Ruhespannungsmessungen, nur wurde in das Glasgefäß noch eine Zinkelektrode eingebaut (siehe Abb. 1). Stromschlüssel zur Bezugs elektrode, einer HgO-Elektrode, war wieder gesättigte KCl-Lösung. Zur Messung diente die in Abb. 2 dargestellte Schaltung. Die Spannungsmessung wurde erst dann begonnen, wenn die Spannung nach Einschalten des Stromes konstant blieb, was in der Regel nach etwa 30 Sek. der Fall war. Die Belastung wurde so gewählt, daß bei jeder Kohle derselben Versuchsreihe immer die gleiche Flächenstromdichte (bezogen auf die meßbare äußere Oberfläche der Kohlelektrode) zustande kam. Um eindeutige Verhältnisse zu schaffen, wurde ein Teil der Kohleoberfläche, wie schon erwähnt, abgedeckt.

a) Messungen der Klemmenspannung bei wechselndem p_{O_2} .

Hierüber liegen Beobachtungen von K. Kordesch und A. Marko¹⁸ vor, weitere werden an anderer Stelle veröffentlicht werden³. Die technische Anwendung ist in drei Patentschriften beschrieben¹⁹.

¹⁷ G. W. Heise, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 173 (1947).

¹⁸ K. Kordesch und A. Marko, Mikrochem. **36**, 420 (1951).

¹⁹ Österr. Pat. Nr. 167 840; 171 273; 173 302.

b) Die Abhängigkeit der Klemmenspannung von der Konzentration der Kalilauge.

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen ist wesentlich besser als bei den früher beschriebenen E. M. K.-Messungen; die Absolutspannungen verschiedener Elektroden sind aber noch immer etwas verschieden, so daß es sich empfiehlt, bei praktischen Messungen die Elektrode zuerst in eine bekannte Lösung, z. B. eine 1 n KOH einzubringen, ihr Potential festzustellen und sie dann erst in die unbekannte Lösung einzusetzen, worauf man aus der Spannungsdifferenz an Hand der

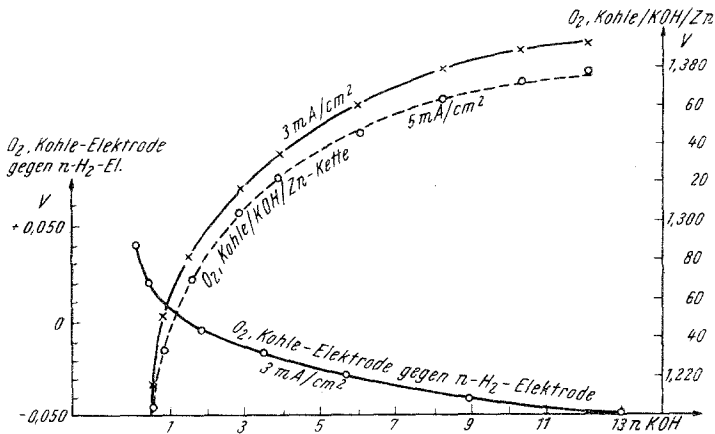


Abb. 5. Die Spannung der belasteten Kohlelektrode gegen die n-H₂-Elektrode und gegen Zink bei zunehmender Laugenkonzentration.

bekanntem Kurve die unbekannte OH-Ionenkonzentration ermitteln kann. Mit zunehmender Strombelastung der Elektrode wird die Streuung der Meßergebnisse kleiner.

Für praktische Zwecke ist es übrigens wesentlich einfacher, eine Meßzelle ohne Überführung zu verwenden, also z. B. ein Kohle-Zink-Element mit der zu prüfenden Lauge als Elektrolyt. Aus diesem Grunde wurden auch die Zinkpotentiale genau festgestellt (siehe Abschnitt B). Die Eichung der Zelle erfolgt mit einer bekannten Lauge.

Abb. 5 zeigt das Potential der Sauerstoff-Kohlelektrode bei verschiedenen Laugenkonzentrationen gegen die n-Wasserstoffelektrode und das Potential der Kette (ohne Überführung) O₂, C/KOH/Zn. Strombelastung 3 und 5 mA pro cm². Unter 1 mA/cm² streuen die Werte schon stark, über 10 mA/cm² treten Differenzen durch Konzentrationspolarisation auf.

c) Der Temperaturkoeffizient (T. K.) belasteter Kohleelektroden.

Der T. K. ist bei Belastungen zwischen 3 und 10 mA pro cm² Kohleoberfläche von der entnommenen Stromstärke praktisch unabhängig. Zu bemerken ist vor allem, daß der T. K. der *arbeitenden* Kohleelektrode (und übrigens auch des Kohle-Zink-Elements) *positiv* ist, im Gegensatz zur ruhenden Elektrode. Es ergaben sich keine wesentlichen Verschiedenheiten, ob in 1 n KOH (gegen HgO-Elektrode) oder in 6 n KOH gegen Zink gemessen wurde. Der T. K. der O₂-Kohleelektrode betrug im Bereich zwischen 12 und 35° C bei einer Belastung von 5 mA/cm² + 0,0005 Volt/Grad.

Die Messungen stehen im Einklang mit Beobachtungen an arbeitenden technischen Luftsauerstoffelementen (alkalischer Elektrolyt!). Diese zeigen bei höheren Außentemperaturen auch höhere Klemmspannungen. Wie wir später sehen werden, ändert der T. K. des Zink-KOH-Halbelements sein Vorzeichen bei Belastung nicht; für den oben erwähnten Vorzeichenwechsel des T. K. des Elements O₂, C/KOH/Zn wird man also die Ursache im Reaktionsmechanismus der Kohleelektrode zu suchen haben. Es dürfte sich um eine Erhöhung der Depolarisationsgeschwindigkeit handeln, sei es durch Beschleunigung der Gasdiffusion oder durch schnellere Zersetzung des gebildeten H₂O₂ am Katalysator.

B. Die Zinkelektrode in alkalischem Medium.

Über das Potential der Zinkelektrode in einem alkalischen Elektrolyten finden sich in der Literatur spärliche und teilweise widersprechende Berichte^{20, 21, 22, 23}. Dazu kommt noch, daß sich die Angaben von Elementspannungen immer auf mehr oder weniger amalgamiertes Zink beziehen¹⁷. Wir verwendeten wegen seiner hohen Spannungskonstanz das schon beschriebene Blättchenzink; als Elektrolyt wurde immer *frische* Kalilauge eingefüllt, um Fehler durch Zinkatsättigung zu umgehen.

Die Spannungswerte wurden in Kompensationsschaltung gegen eine Quecksilberoxydelektrode mit ges. KCl als Stromschlüssel gemessen und auf die n-Wasserstoffelektrode umgerechnet. Auftretende Flüssigkeitspotentiale wurden nicht in Rechnung gestellt. Der Innenwiderstand stromliefernder O₂-Kohle-Zink-Zellen wurde mit Hilfe der Vibratorschaltung eliminiert.

²⁰ *Gmelin*, Bd. IV/1. 1911.

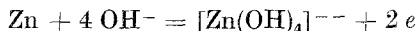
²¹ *Landolt-Börnstein*, Ausgabe 1923, S. 1027.

²² *H. G. Dietrich* und *J. Jonston*, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1419 (1927).

²³ *N. T. Wilsmore*, *Z. physik. Chem.* **35**, 327 (1900).

a) Die Abhängigkeit der Spannung von der Laugenkonzentration.

Gemessen wurde bei 25° im Thermostaten. Die E. M. K.-Werte der unbelasteten Zinkelektrode waren auf 5 mV genau reproduzierbar. Die erhaltenen Meßwerte zeigt Abb. 6. Im unteren Teil der E/pH -Kurve, zwischen 0,3 und 2 n KOH hat die Kurve die Steigung $dE/d \log n = 0,12$, was mit einer Komplexbildung



übereinstimmt. Zwischen 3 und 4 n KOH wird die Steigung der Kurve

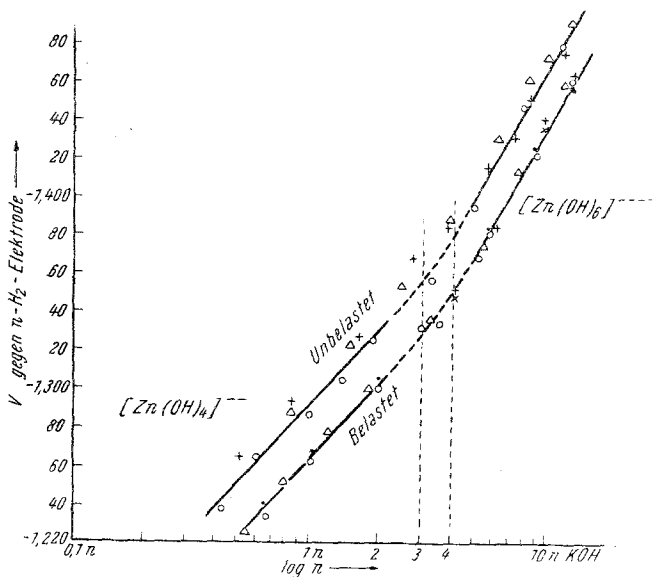


Abb. 6. Das Verhalten der belasteten und unbelasteten Zinkelektrode in Lauge.

steiler, bis zu $dE/d \log n = 0,18$; dies deutet auf die Bildung des Komplexes $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{--}$ hin.

Tatsächlich wurde aus hochkonzentrierten Laugen der Hexahydroxokomplex als Barium- und Strontiumverbindung schon isoliert²⁴.

Betrachtet man im Diagramm der Abb. 6 noch die Abhängigkeit der Spannung einer *belasteten* Zinkelektrode von der Laugenkonzentration, so erfolgt hier das Umbiegen ebenfalls zwischen 3 n und 4 n KOH. Berücksichtigt man die Spannungsdifferenz von 30 mV, die durch den Polarisationsspannungsabfall an der belasteten Zinkelektrode entsteht (siehe unten), so rückt dadurch die Kurve wieder an die gleiche Stelle

²⁴ R. Scholder und H. Weber, Z. anorg. Chem. **215**, 355 (1933). — R. Scholder und C. Hendrich, *ibid.* **241**, 76 (1939).

wie bei den E. M. K.-Messungen, die einzelnen Meßpunkte sind aber viel besser reproduzierbar. Belastet wurde gegen eine Kohle-O₂-Elektrode.

Bei einem Querschnitt des Elektrodengefäßes von 12 cm² betrug der Polarisationsspannungsabfall an der Blättchenzinkelektrode (deren Oberfläche natürlich viel größer als 12 cm² war) bei einer Belastung der Zelle mit 40 mA nur 30 mV, welcher Wert aber zeitlich sehr gut konstant blieb und von der Laugenkonzentration unabhängig war (über die viel größere Polarisation an der Kohleelektrode vgl. 1. c.³).

b) Die Temperaturabhängigkeit der Zinkelektrode.

Gemessen wurde wieder im Bereich zwischen 12 und 35° C. Der T. K. des Potentials in 1 n KOH beträgt — 0,0004 V/Grad. In 6 n KOH liegt er etwas höher bei — 0,0005 V/Grad.

Belastete Zinkelektroden zeigen einen T. K. von etwa — 0,0003 V/Grad, was mit dem für belastete alkalische Luftsauerstoffelemente von uns gefundenen Wert von + 0,0002 V/Grad und Einsetzen des für die O₂, Kohle-Elektrode bestimmten Wertes von + 0,0005 V/Grad (siehe 2 c) gut übereinstimmt.