UNTERSUCHUNGEN ÜBER ALKALIELEKTROLYSE MIT DEM GLOCKENVERFAHREN.

Von Dr. *Gustav Adolph*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Die Zerlegung von Chloralkali durch den elektrischen Strom ist von hoher wirtschaftlicher Bedeutung und hat bekanntlich vor nicht all zu langer Zeit eine tief greifende Umwälzung auf einem wichtigen Gebiete der chemischen Grossindustrie hervorgerufen, indem die Gewinnung von kaustischem Kali und von Chlorkalk fast ausschliesslich den mit Elektrolyse arbeitenden Verfahren anheimgefallen ist. Trotzdem ist die technische Ausbildung der elektrolytischen Herstellung von Chlor und Alkali noch keineswegs abgeschlossen. Den bisher auf diesem Gebiete im Betriebe befindlichen beiden Verfahren, dem Diaphragmen- und dem Quecksilberverfahren, hat sich in neuerer Zeit als drittes das Glockenverfahren zugesellt¹⁾.

Die Theorie des Diaphragmenverfahrens ist von Foerster und Jorre experimentell klar gestellt²⁾. Es war nun vorauszusehen, dass die Vorgänge bei dem sogen. Glockenverfahren sich bis zu einem gewissen Grade denen bei der Elektrolyse mit Diaphragma nähern, dass also die bei jenem sich abspielenden Prozesse sich auch durch die bei dieser gewonnenen Erkenntnisse erklären lassen würden. Da sich die Annahme bestätigt hat, so will ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich zum experimentellen Teil übergehen.

I. Versuche mit Platinanoden.

Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wurde zuerst mit Platinelektroden gearbeitet. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 205. In ein Standglas *A* war das nach unten offene glockenförmige Gefäss *B* eingesenkt, das durch

einen mit drei Durchbohrungen versehenen Gummipfropfen luftdicht verschlossen war. Durch die mittlere ging die Stromleitung zu der waagrecht stehenden Anode, einem nach unten gewölbten, feinmaschigen Platindrahtnetz, durch eine der beiden anderen ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, das während des Versuches verschlossen war und dazu diente, am Schluss desselben das im Anodenraum angesammelte *Cl* durch einen Luftstrom zu verdrängen, und

Fig. 205.

durch die dritte endlich ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr, das mit seinem erweiterten Ende in konzentrierte Kalilauge der Vorlage *E* tauchte, und das während der Elektrolyse gebildete *Cl* in die Kalilauge leiten sollte. An der Glocke, die schon bei den Versuchen von Foerster und Sonneborn verwendet wurde¹⁾, war von 50 zu 50 ccm eine Teilung angebracht, die von oben nach unten mit fortlaufenden Nummern versehen war. Je zwei Teilstriche waren voneinander 1 cm entfernt. Als Kathoden dienten zwei 9 cm lange und 6 cm breite senkrecht eingehängte Platinbleche, welche ausserhalb der Glocke und unter deren unterem Rande angebracht waren. Die so hergerichtete Zelle wurde mit einem Kupfervoltameter und einem Ampèremeter in den Stromkreis

1) Engl. Patent Nr. 16129. Im Auszug: Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrg. V, S. 407. Ferner Häussermann: Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis, Dingers Polytechn. Journ. 315, 475.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 23, 158.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 597.

eingeschaltet; zur Spannungsmessung konnte ein Voltmeter angelegt werden.

Nach der Unterbrechung der Elektrolyse wurde das im oberen Anodenraum befindliche Chlor durch einen Luftstrom verdrängt, und in einer Waschflasche, in der sich konzentrierte Jodkaliumlösung befand, aufgefangen. Nun wurden zur Prüfung auf Alkali, Chlorat, Hypochlorit, freie unterchlorige Säure oder Salzsäure aus den einzelnen Flüssigkeitsschichten aus der Anodenglocke Proben genommen und untersucht. Dann wurde die scharf abgegrenzt erscheinende, mit Chlorgas gesättigte obere Zone der Anodenlauge abgehoben und alsdann durch diese Flüssigkeit ein kräftiger Luftstrom geleitet und das verdrängte Chlor ebenfalls noch in der vorher erwähnten Waschflasche aufgefangen. In dieser vom absorbierten Chlor befreiten Anodenlösung konnte dann die Gesamtmenge des in ihr enthaltenen Hypochlorits, der unterchlorigen Säure und des Chlorats bestimmt werden. Das in der vorgelegten Kalilauge absorbierte Chlor wurde durch Destillation eines abgemessenen Teils der Lösung mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung bestimmt, das Hypochlorit nach dem Verfahren von Penot mittels arseniger Säure. In der bei dieser Operation erhaltenen Lösung wurde nach Ansäuern mit chlorfreier HNO_3 die Chloridkonzentration nach Volhard bestimmt. Wieviel Hypochloritsauerstoff in Gestalt freier $HOCl$ in der Lösung sich befand, wurde nach der Methode von Foerster und Jorre in der Weise gefunden, dass nach Zugabe von neutralisiertem H_2O_2 die hierbei etwa gebildete HCl mit Natronlauge titriert wurde. Durch Titration eines aliquoten Teils der Kathodenlauge mit $\frac{n}{10}H_2SO_4$ konnte sämtliches gebildete Alkali bestimmt werden. Nach den angegebenen Methoden konnte also die während der Elektrolyse gebildete Menge der einzelnen Reaktionsprodukte ermittelt werden, und mit Hinzuziehung des im Kupfervoltmeter niedergeschlagenen Kupfers liess sich dann leicht der zu ihrer Erzeugung aufgewandte Anteil der Stromarbeit berechnen.

Wie schon bei der Elektrolyse mit Diaphragma gezeigt ist, kommt für Verluste an der theoretisch berechneten Stromausbeute ausser anderen Vorgängen vor allem die Beteiligung der

Hydroxyl-Ionen an der Stromleitung und deren Reaktionsfähigkeit mit Chlor in Betracht. Ist also den Hydroxylen keine Zeit gelassen, bis zur Chlorzone vorzudringen, so muss die theoretisch geforderte Ausbeute gewonnen werden, eine Folgerung, die durch die nachfolgenden beiden Versuche bestätigt wird.

Flüssigkeit: 1100 ccm; Salzkonzentration 25,06 $\frac{0}{0}$ KCl .

Anode: zwischen Teilstrich 4 und 5.

Kathoden bei Teilstrich 11,5.

Stromstärke: 1 Amp. bei 4,4 Volt.

	Dauer in Stunden	Konzentration d. KOH in ccm $\frac{n}{10}H_2SO_4$ 1 ccm =	Während des Versuches im Cu-Voltmeter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Stromausbeute	Gesamtausbeute an Cl in g als aktiver Sauerstoff	Stromausbeute
Versuch I	3 $\frac{1}{2}$	2,3	4,1	7,20	99,86	1,025	99,5
Versuch II	7	4,4	8,15	14,27	99,15	2,03	99,02

	Alkalischiicht in der Anodenglocke stieg bis Teilstrich	Chlorzone reichte bis Teilstrich	Hypochlorit oder freie $HOCl$	Chlorat
Versuch I	10,5	6,5	konnte nicht nachgewiesen werden	konnte nicht nachgewiesen werden
Versuch II	7,5	6,5	Spuren in der Grenzschicht	Geringe Mengen

Während also bei Versuch I noch eine breite, vom Teilstrich 10,5 bis 6,5 reichende Trennungsschicht zwischen den am weitesten vorgedrungenen OH -Ionen und der Chlorzone sich befand, so dass kein Verlust an Alkali eintreten konnte, zeigt Versuch II, dass infolge der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen eine solche breite, ideale Trennungsschicht nur verhältnismässig kurze Zeit bestehen kann, so dass schon, als die Kathodenlauge nur etwa 0,44fach normal war, die OH -Ionen den freies Chlor enthaltenden Teil der Anodenlauge fast erreicht hatten.

Geschieht dies, so treten genau die Verhältnisse ein, welche beim Diaphragmenprozess die Veränderung der Ausbeute und die Entstehung der Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraum herbeiführen. Dies lehrt folgender Versuch.

Versuch III. Salzkonzentration: 20,51 % KCl .

Während des Versuches im Cu -Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute an Cl als aktiver O in g	Gesamtausbeute an Chloratsauerstoff in g	Gesamtausbeute an Hypochloritsauerstoff in g
22,05	37,99	5,412	0,06	0,03
Stromausbeute	97,62 %	97,68 %	1,08 %	0,54 %

Einzelne Schichten der Anodenlösung.
Es gebrauchte 1 ccm aus

Teilstrich	H_2SO_4	As_2O_3	Alkali	$Na_2S_2O_3$	$AgNO_3$
11	10,7 ccm	—	—	—	23,3 ccm
9	8,9 „	—	—	—	—
7	2,45 „	—	—	—	23,1 „
6	—	0,25 ccm	—	—	—
5,5	0,1 „	1,2 „	—	1,4 ccm	16,25 ccm
3	—	—	0,15 ccm	0,4 „	11,0 ccm
2	—	—	0,15 „	0,4 „	11,5 „

Die in der Anodenglocke auftretenden Verhältnisse entsprechen also thatsächlich der oben

Fig. 206.

gemachten Annahme und werden durch beistehende Kurventafel (Fig. 206) noch besonders deutlich veranschaulicht.

Sehr interessante Ergebnisse wurden erhalten, als Versuche wie die vorstehenden bei 70° vorgenommen wurden. Zu erwarten war, dass jetzt infolge der höheren Beweglichkeit der Ionen schon bei Alkalikonzentrationen, bei denen für niedere Temperatur noch eine breite, neutrale Grenzzone hervortrat, eine Vermischung der Kathoden- und Anodenlauge eintreten würde. Diese Annahme bestätigte sich vollkommen. Die Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie die bei Versuch I angegebenen, nur befand sich in diesem Falle die Zelle in einem

Wasserbade, dessen Temperatur auf 70° gebracht wurde; sobald sie konstant geworden war, ward der Strom eingeschaltet. Die Spannung war dann, wie erwartet, niedriger als bei den Versuchen bei Zimmertemperatur, und zwar um 1 Volt; merkwürdigerweise zeigte es sich, dass nach Beendigung des Versuches die Chlorzone bis fast zum unteren Rande der Anodenglocke vorgedrungen war. Also nicht allein die erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, sondern auch die vermehrte Diffusionsfähigkeit des gelösten Chlors vermindern die Ausbeute. Diese war denn auch für das Alkali bis auf 35% zurückgegangen, und es befanden sich in der Kathodenlauge Hypochlorit und Chlorat. Im ganzen waren 19% der Stromausbeute zur Bildung von Hypochloritsauerstoff und 13% zur Chloratbildung verbraucht. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, und da zeigte sich, dass, trotzdem die Kathodenlauge erst eine schwach alkalische Reaktion zeigte, dennoch schon Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde, dass also gelöstes Chlor sehr schnell den Elektrolyten durchdringt.

II. Versuche mit Kohlenanoden.

a) Versuche mit hoher und schmaler Glocke.

Im folgenden wurden nun, um die Versuche den Verhältnissen der Technik anzupassen, statt der Platinanoden solche aus Kohle verwendet. Vorversuche bei Zimmertemperatur ergaben das überraschende Resultat, dass unter solchen Umständen eine sehr viel höhere Alkalikonzentration als bei den früheren Versuchen im Kathodenraume erreicht werden kann, ohne dass die die Anodenlösung abgrenzende neutrale Schicht verschwindet und Hydroxyle in die Anodennähe gelangen. Trotzdem blieben die Stromausbeuten an Alkali und Chlor hinter dem theoretischen Werte zurück. Als Grund dieser Erscheinung wurde bald erkannt, dass die Kohle als Anode stets die Entwicklung von Sauerstoff, bzw. Kohlensäure und gleichzeitig die Bildung freier Salzsäure in der Anodenlösung bedingt. Die von dieser nach der Kathode zu wandernden H -Ionen fangen nun die entgegenkommenden Hydroxyle ab, so dass an einer bestimmten, sich scharf markierenden Stelle die Alkalischiicht durch eine schmale neu-

trale Fläche begrenzt wird. So sind die Hydroxyle daran verhindert, in den Anodenraum vorzudringen; da sie dabei aber verloren gehen, sind auch die Verminderungen der Stromausbeute erklärt.

Da diese Verhältnisse für das Glockenverfahren offenbar wesentlich sind, so wurde zu ihrer sicheren Feststellung die Versuchsanordnung in der Weise getroffen, dass sämtliche bei der Elektrolyse auftretenden Produkte quantitativ bestimmt werden konnten.

Es wurde deshalb ein Apparat konstruiert, wie ihn Fig. 207 veranschaulicht. Als Zelle diente wiederum die schon im Anfang der Abhandlung beschriebene, nur war in diesem Falle ausser der Anodenglocke auch das Kathodengefäß mittels Gummipfropfen luftdicht verschlossen.

Fig. 207.

Die als Anode verwandte Kohlenplatte war eine gute Kunstkohle, die unten von der Mitte nach den Seiten hin sanft abgeflacht und überdies zum ungehinderten Abziehen der Chlorgase noch mit Löchern versehen war. Als Stromzuleitung diente eine, vorher in Paraffin ausgekochte, dochtlose Bogenlampenkohle, die in die Mitte der Anode scharf hineingedreht, und deren anderes Ende, des besseren Kontaktes halber, verkupfert war. Vor Beginn der Elektrolyse wurde Stickstoff, der aus einem Gemisch von Natriumnitrit, Salmiak und Natriumbichromat hergestellt und durch pyrogallussaures Kalium von den letzten Spuren Sauerstoff befreit war, aus einem Gasometer durch das Zuleitungsröhr B in die Anodenglocke geleitet, nachdem vorher bei C abgequetscht war, um eine Niveauschiebung im Anoden- und Kathodenraum zu verhindern. Sobald der Stickstoff sämtliche Luft aus der Anodenglocke und aus dem Gefäß F, in dem sich Alkalilauge zur Absorption

des entweichenden Chlors befand, verdrängt hatte, wovon ich mich jedes Mal erst durch eine Analyse überzeugte, konnte bei G abgequetscht, bei C geöffnet und der Strom eingeschaltet werden. Es wird dann Kalium an der Kathode abgeschieden und bildet KOH , während der Wasserstoff durch eine zweimal gebogene Glasröhre entweicht und in der circa 16 Liter Wasser fassenden Glasflasche J aufgefangen wird. Den an der Anode sich entwickelnden Gasen, wie Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, ist durch die Röhre D Gelegenheit gegeben, aus der Zelle zu entweichen. Das Chlor und die Kohlensäure wurden durch eine ziemlich konzentrierte Alkalilauge aufgefangen, während der Sauerstoff nach Verdrängung des Stickstoffes in der Vorlage F durch das Röhr E in die mit Wasser gefüllte Kugel K entwich. Durch das Sättigen der die Anode umgebenden Salzlösung mit Chlor im Anfang der Elektrolyse tritt eine kleine Druckverschiedenheit auf, infolgedessen die Niveaus der Kathoden- und Anodenflüssigkeit eine Verschiebung erleiden, die jedoch durch richtiges Einstellen der Höhe der Flüssigkeitsschichten in L und H leicht vermieden werden konnten. Ein genaues Einstellen gelang dann durch Drehen des gleichzeitig als Heber dienenden Ueberlaufes M. Wurde z. B. die Ausflussöffnung ein wenig in die Höhe gehoben, so konnte das durch den entwickelten Wasserstoff aus der Flasche J verdrängte Wasser momentan nicht ablaufen und musste so den Druck der Wassersäule in H erhöhen; der umgekehrte Fall musste natürlich durch Senken der Ausflussöffnung eintreten. Am Schluss des Versuches wurde durch eines der angegebenen Mittel die Kathodenflüssigkeit auf eine bei Beginn des Versuches angebrachte Marke eingestellt und dann bei C abgequetscht. Darauf wurde in den Apparat wieder so lange Stickstoff eingeleitet, bis alles Cl , O und CO_2 aus der Anodenglocke und aus der Vorlage F verdrängt war. Selbstverständlich waren die Niveauschwankungen im ganzen nur sehr geringe und wurden nach Möglichkeit vermieden. Das in der Vorlage F absorbierte Cl wurde wie bei den früheren Versuchen bestimmt, die Kohlensäure dagegen in der Weise, dass nach Beendigung des Versuches die Lauge auf 2 Liter aufgefüllt, und dann 100 ccm nach vorheriger

Zugabe von H_2O_2 mit normaler H_2SO_4 und Methylorange titriert wurden. Darauf wurden 400 ccm derselben Lösung mit 50 ccm $BaCl_2$ versetzt, auf 500 verdünnt und dann nach Abscheidung des $BaCO_3$ wiederum 100 ccm titriert. Hieraus wurde dann nach Abzug der schon vor dem Versuch in der Kalilauge bestimmten Kohlensäure die Menge der während der Elektrolyse entstandenen berechnet. Der in der Kugel K aufgefangene Sauerstoff wurde mittels einer Kupferpipette bestimmt. Die mit Chlor gesättigte obere Anodenlösung wurde mittels eines Hebers abgehoben und in Kalilauge, die später auf 500 ccm verdünnt wurde, aufgefangen. Sehr einfach gestaltete sich die Bestimmung des aufgefangenen Wasserstoffes. Die Flasche J wurde vor Beginn des Versuches mit H_2O gefüllt und gewogen. Nach Beendigung desselben wurde das Rohr O verschlossen und an die Röhre P ein Gummischlauch, an dessen anderem Ende sich ein kleiner Trichter befand, befestigt. Durch Nachfüllen von Wasser wurden die Niveaus in der Flasche und im Trichter auf gleiche Höhe gebracht und dann der Schlauch direkt unter der Röhre P abgequetscht. Die Flasche brauchte dann nur noch gewogen zu werden, um aus dem Gewichtsverlust das Volumen des entwickelten Wasserstoffes zu finden.

Die so erhaltenen Resultate waren folgende:

Konzentration der Salzlösung: 27,86 % KCl

(1 ccm = 37,35 $n/10$ $AgNO_3$).

Dauer des Versuchs: 24 Stunden.

Kathoden bei Teilstrich 11,5.

Stromstärke: 1 Amp. bei 4,0 bis 4,5 Volt bei 17°.

Anodenfläche: 42 qcm.

	Während des Versuches im Cu-Voltameter abgelesene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Auf 0° und 760 mm Druck reduziertes Wasservolumen in Litern	Gesamtausbeute an Cl in g als aktiver Sauerstoff	Gesamtausbeute an Chlorsauerstoff in g	Auf 0° und 760 mm Druck reduziertes Sauerstoffvolumen in ccm	Gesamtausbeute an CO_2 in g
Ver- such IV	29,20	47,94	10,242	6,894	0,104	89,21	0,0638
	Strom- aus- beute	% 92,97	% 99,90	% 94,06	% 1,41	% 1,72	% 3,1
				100,29 %			
Ver- such V	29,49	48,24	10,351	6,86	0,111	93,92	0,0716
	Strom- aus- beute	% 92,68	% 100,0	% 92,57	% 1,49	% 1,81	% 3,51
				99,38 %			

Konzentration der Kathodenlauge.

1 ccm verbrauchte				
	oben	Mitte	unten	
Versuch IV	9,1	9,3	8,8	ccm $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 ccm $\frac{1}{10}$ $AgNO_3$
Versuch V	8,9 34,0	9,2 34,2	9,0 34,1	

Untersuchungen von je 1 ccm der einzelnen Schichten der Anodenglocke.

Versuch IV.

Teil- strich	ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4	ccm $\frac{n}{10}$ As_2O_3	ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	ccm $\frac{n}{10}$ $NaOH$	
12	8,3	—	—	—	
11	—	Mit JK -Stärke keine Blaufärbung nach Zusatz von $KHCO_3$	—	—	—
10	5,5		—	—	—
9	3,5		—	—	—
8	1,15		—	—	—
7,5	nichts	—	—	—	—
7	—	—	0,1	0,45	—
5	—	—	0,6	1,10	—
3	—	—	0,8	1,05	—
2	—	—	—	1,00	—

Versuch V.

Teil- strich	ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4	ccm $\frac{n}{10}$ As_2O_3	ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	ccm $\frac{n}{10}$ $NaOH$	ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$
12	8,6	Keine Reaktion auf Jodkaliumstärke.	—	—	—
11	—		—	—	33,15
10	5,9		—	—	33,30
9	3,7		—	—	—
8	1,5		—	—	33,20
7,5	nichts	—	—	—	—
7	—	—	0,15	0,4	33,40
5	—	—	0,7	1,5	24,4
3	—	—	1,15	1,5	15,5

Die vorstehenden Versuche zeigen eingehend das Wesen der Vorgänge, welche die Trennung von Kathoden- und Anodenlösung beim Glockenverfahren bedingen. Dass an der Kathode kein anderer, etwa die Ausbeute herabmindernder Vorgang als die allbekannte Bildung von Alkalihydrat und Wasserstoff auftritt, lehrt die Tatsache, dass die Stromausbeute an Wasserstoff die theoretische ist.

Dem Alkaliverlust entspricht ein Chlorverlust in etwa der gleichen Höhe. Neben Chlor aber tritt Sauerstoff auf, der teils in Gestalt von Chlorat, teils von Kohlensäure, teils in freier Form zur Erscheinung gelangt. Weshalb seine Menge an Kohle ungleich grösser ist, als an Platinanoden bei ungefähr gleicher Chloridkonzentration, die bei obigen Versuchen nicht unter 1,5fach normal herabging, soll hier nicht erörtert werden. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass

die aufgetretenen Sauerstoffmengen insgesamt gerade den Chlorverlust decken. Da aber Sauerstoff an der Anode nur unter gleichzeitiger Salzsäurebildung in der Anodenlösung entladen werden kann, so bedeutet der Umstand, dass 6 bis 7% der anodischen Stromarbeit Sauerstoff liefern, auch, dass der gleiche Bruchteil der Stromarbeit Salzsäure gebildet hat. Von der hiernach erforderlichen Menge freier Salzsäure findet sich aber weniger als die Hälfte am Schluss des Versuches noch in der Anodenlösung vor. Bei der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der H -Ionen haben diese stets in verhältnismässig sehr hohem Grade den Transport des positiven Stromes auf sich genommen. Dabei begegnen sie den aus der Kathodenlauge heranwandernden Hydroxyl-Ionen und werden von ihnen neutralisiert. So erscheint an einer bestimmten Stelle eine neutrale, nach unten zu durch eine alkalische, nach oben zu durch eine saure Schicht begrenzte Fläche. Auffallend ist es, dass die Alkali-Ausbeute stets gleich oder etwas kleiner als die Chlorausbeute gefunden wurde, während doch zu erwarten war, dass verhältnismässig mehr Alkali als Chlor erhalten werden sollte, da ja nicht alle im Anodenraume auftretende Säure neutralisiert wird. Der Grund liegt in einer nicht unerheblichen Ungenauigkeit der Alkalibestimmung, da es schwer war, die chlorhaltige Anodenlauge ganz scharf von der Kathodenlauge abzuhebern; es wurden meist kleine Alkalimengen mit abgehebert. Die Chloridkonzentration in der Umgebung dieser Grenzschicht zeigt nur eine geringe Verminderung nach der Anode zu; erst in deren unmittelbarer Umgebung und über ihr tritt sie stärker hervor. Da ein Vordringen von Hydroxyl-Ionen in die chlorhaltige Anodenlauge unterbleibt, tritt auch nirgends Hypochlorit oder unterchlorige Säure in merklicher Menge auf, und das Chlorat ist im Sinne der bisher herrschenden Ansicht als primär gebildet aufzufassen.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, inwieweit die Stromausbeute sich ändern würde, wenn man auf höhere Alkalikonzentration als bei den früheren Versuchen hinarbeitet. Zu erwarten war, da dann die Hydroxyl-Ionen in grösserem Umfange an der Stromleitung teilnehmen, anderseits aber die weiter fortschreitende Erschöpfung der anodischen Chloridkonzentration eine ver-

stärkte Salzsäurebildung herbeiführen muss, dass die Stromausbeute abnehmen, dabei aber eine neutrale Zwischenschicht sich wiederum, und zwar an einer verhältnismässig wenig gegen früher veränderten Stelle, ausbilden würde.

Versuch VI, bei dem die Kathodenlauge auf eine doppelt so hohe Konzentration wie früher gebracht wurde, erläutert die Wechselwirkung dieser Einflüsse.

Im Cu-Voltameter niedergeschlagene g Cu	Konzentration der Alkalilauge 1 ccm =	Gesamtausbeute an KOH in g	Stromausbeute	Gesamtausbeute an Cl als aktives O in g	Stromausbeute
55,0	21,1 n/10 H_2SO_4	84,5	87,03 %	12,10	87,4 %

Die Grenzschicht, welche sich wie bei allen diesen Versuchen dem Auge deutlich verriet durch einen weisslichen Niederschlag der aus der Asche der Kohle gelösten, durch das kathodische Alkali aber wieder gefällten Stoffe, befand sich am Schluss dieses Versuches bei Teilstrich 6,6; sie war also nur etwa einen Teilstrich nach der Anode zu verschoben gegen die Stellung, welche sie am Ende der vorigen Versuche inne hatte.

Bisher war die Anode bei Teilstrich 5 angebracht, d. h. 8 cm vom unteren Rande der Glocke. Es war nun zu versuchen, ob eine Annäherung der Anode an den unteren Rand der Glocke eine Verminderung der Spannung herbeizuführen erlaubte, ohne dass dadurch gleichzeitig die Stromausbeute schlechter würde. Das war in der That möglich. Der von mir benutzte Apparat arbeitete in Bezug auf die Badspannung am vorteilhaftesten, wenn die Kohle bis Teilstrich 7,3 gesenkt wurde, d. h. vom unteren Rande der Glocke circa 5,7 cm entfernt war. Da im Verlaufe der Elektrolyse eine um so stärkere Verarmung der Anodenlauge an Chlorid erfolgt, je länger der Versuch fortgesetzt wird, so sind aus den für die Spannung bei den Versuchen IV, V und VII gemachten Beobachtungen nur die Anfangswerte vergleichbar.

Versuch VII.

1 Amp. bei 3,80 bis 4,20 Volt.

Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute an Chlor als aktiver Sauerstoff in g	Gesamtausbeute an Chlorat-sauerstoff in g	Konzentration der Alkalilauge
55,80	83,89	11,96	0,628	2,0 normal
Stromausbeute in %	85,16	85,24 %	4,49	

Untersuchungen der einzelnen Schichten
der Anodenglocke.

Es gebrauchte 1 cem von

Teilstrich	cem $\frac{n}{10}$ H_2SO_4	cem $\frac{n}{10}$ As_2O_3	cem $\frac{n}{10}$ $NaOH$	cem $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	cem $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$
10,5	15,3	—	—	—	—
8,5	7,9	0,1	—	—	—
7,5	1,9	0,9	—	—	—
7,25	nichts	0,95	—	—	—
6,5	—	—	1,0	5,0	9,1
4,5	—	—	1,2	5,0	—
2,5	—	—	1,3	4,95	—

Eine weitere Verminderung der Spannung liess sich noch dadurch erreichen, dass die bei allen bisherigen Versuchen verwandten senkrecht angebrachten Platinbleche durch einen 8 mm dicken Eisendraht ersetzt wurden, welcher die Glocke in einem Abstände von 1 cm von ihrem unteren Rande umgab. Es gelang so, die Spannung bis auf 3,46 Volt herabzudrücken.

Die Möglichkeit, durch Anwendung eines erwärmten Elektrolyten an Spannung zu sparen, erscheint nach den im Abschnitt I mitgeteilten Erfahrungen als ausgeschlossen. Trotzdem wurde diese wichtige Frage noch besonders geprüft. Dabei zeigte sich, dass die Verhältnisse bei Anwendung von Kohlenanoden noch ungünstiger lagen als an Platinanoden. Bei Verwendung einer immerhin guten Kunstkohle konnte überhaupt weder freies Chlor noch Alkali nachgewiesen werden, und auch nur ein geringer Teil der Stromarbeit war zur Bildung von Hypochlorit (0,44 %) und Chlorat (9,79 %) verwendet worden, während Kohlensäure aus dem Anodenraum entwich. Etwas günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Anwendung einer guten Retortenkohle, bei der 1,31 % der Stromausbeute zur Bildung von Hypochlorit und 25,36 % von Chlorat verwandt wurden. Durch die schnelle Ausbreitung des frei werdenden Chlors nach dem Kathodenraume zu gestalten sich hier die Verhältnisse denen ähnlich, welche wir bei Benutzung von einander gegenüberstehenden Elektroden bei der Chloralkalielektrolyse ohne Diaphragma zu beobachten gewöhnt sind.

b) Versuche mit flacher und breiter Glocke.

Bei der bis jetzt benutzten Anordnung war die Höhe der im Elektrolysiergefäss befindlichen Flüssigkeitsschicht im Verhältnis zum Querschnitt eine ziemlich beträchtliche. Der Grund für diese Anordnung lag darin, dass sie die Verfolgung

der Vorgänge während der Elektrolyse an möglichst vielen zwischen Kathode und Anode gelegenen Stellen erlaubte. Will man aber nach dem Glockenverfahren wirklich Alkali herstellen, dann ist das Arbeiten mit verhältnismässig hohen Flüssigkeitsschichten unpraktisch. Da, wie früher gezeigt ist, die obere Anodenlösung durch die Elektrolyse bald an Chlorid verarmt, also leichter, die Kathodenflüssigkeit aber spezifisch immer schwerer wird, so konnte sie die Anodenlösung in die Höhe drücken und so sich der Anode nähern. Diese Verschiebungen werden um so grösser sein, je höher die Flüssigkeitsschichten sind. Da aber, um Verluste zu vermeiden, darauf hingearbeitet werden muss, die Kathodenlauge von der Anode möglichst fern zu halten, so wird man zweckmässig mit weiteren und flacheren Gefässen arbeiten, als es bei den früheren Versuchen geschah.

Es wurde deshalb der Apparat folgendermassen eingerichtet:

Als Kathodengefäss wurde eine abgesprengte Flasche von 19 cm Durchmesser verwendet, an der in einer Höhe von 11 cm ein Ueberlauf angebracht war. Die Glocke hatte einen Durchmesser von 13 cm, und die wie bei den früheren Versuchen vorbereitete Kohle, welche eine Oberfläche von 54 qcm besass, war vom unteren Rande der Glocke 7 cm entfernt. Als Kathode diente wieder ein 8 mm dicker Eisendraht, der die Glocke in einem Abstände von 1 cm von ihrem unteren Rande umschloss. Der Apparat wurde mit 2½ Liter kalt gesättigter Chlorkaliumlösung beschickt. Die Kathodenlauge wurde innerhalb 48 Stunden auf zweifach normale Alkalität gebracht, und die Spannung stieg bei 2 Amp. Stromstärke in der ersten Stunde von 3,80 bis 3,91 Volt, und dann allmählich bis zum Schluss des Versuches bis 4,08 Volt. Im übrigen waren die Verhältnisse und Ausbeuten genau so, wie die bei dem vorigen Versuche angegebenen. Besondere Aufmerksamkeit wurde hier nur noch den Änderungen der Chloridkonzentrationen im Kathoden- und Anodenraume geschenkt. Es gelangte eine 27,52prozentige KCl-Lösung zur Verwendung, und nach Beendigung des Versuches war die Chloridkonzentration der Kathodenlauge 20,58 % und der Anodenlauge 8,50 %. Die Grenzschicht stellte sich 4 cm vom unteren Glockenrande ein.

Die besonders starke Verarmung der Anodenlauge an Chlorid ist vor allem dadurch bedingt, dass der Anodenraum viel kleiner als der Kathodenraum ist. Diese Verarmung hat aber mancherlei Uebelstände im Gefolge. Ausser der oben schon erwähnten Vermehrung der Spannung kommt eine erhöhte Sauerstoff-, bezw. Kohlensäureentwicklung zu stande, und dem stärkeren Angriff der Kohle zufolge fallen kleine Teilchen derselben herab in die den Boden der Zelle erfüllende alkalische Lauge und geben an diese sie bräunlich färbende Substanzen ab. Hält man aber im Anodenraume eine konstante höhere Chloridkonzentration aufrecht, so lassen sich diese Unzuträglichkeiten sehr einschränken.

Man erreicht dieses Ziel dadurch, dass man kontinuierlich arbeitet, d. h. fortwährend Chloridlösung in den Anodenraum einfließen lässt, und die entsprechende Flüssigkeitsmenge ebenso kontinuierlich dem Kathodenraum entzieht. Da hier Alkalilauge von gewünschter Stärke abfließen soll, so ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung durch die benutzte Stromstärke unter Berücksichtigung der zuvor für diese Alkalikonzentration bestimmten Stromausbeute gegeben. Unter diesen Gesichtspunkten wurde der folgende Dauerversuch mit dem vorher beschriebenen Apparat durchgeführt. Der Versuch dauerte 7 Tage bei einer Stromstärke von 2 Amp.; die angewandte Salzlösung, mit der der Apparat zuerst beschickt wurde, betrug $2\frac{1}{2}$ Liter. Die während des ganzen Versuches gebrauchte Lösung war in Bezug auf KCl 27,52prozentig. Es wurde nun zuerst 2 Tage lang elektrolysiert und so die Kathodenlösung auf die Konzentration einer zweifach normalen Alkalilauge gebracht, und dann floss kontinuierlich ein langsamer Strom von Salzlösung in die obere Anodenlösung, während die Kathodenlösung durch einen Ueberlauf abfloss, und zwar betrug die Abflussgeschwindigkeit 1 Liter pro Tag. Die Grenzfläche bildete sich ungefähr 4 cm vom unteren Glockenrande aus. Auf ein Auffangen der Chlorgase wurde dieses Mal verzichtet, da alle früheren Versuche gezeigt hatten, dass die Chlor- und Alkaliausbeute in ungefähr gleichem Verhältnis stehen, und die Absicht bestand, von Zeit zu Zeit die Anodengase zu untersuchen. Auch die Konzentration der ab-

fließenden Lauge wurde dauernd kontrolliert. Die so erhaltenen Resultate waren folgende:

Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschieden g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute in Prozent
386	559,34	82,10

Die Kalilauge enthielt 0,22% der Stromausbeute an Hypochlorit und 2,49% der Stromausbeute an Chlorat. Die Chloridkonzentration der ablaufenden Kathodenlauge betrug im Mittel 17,5%.

Verlauf der Spannung.		Verunreinigungen des Chlors.		
Nach Stunden	Volt	Stunden	% CO ₂	% O
2	4,0	8	2,5	0,6
24	4,08	24	3,2	1,0
48	4,29	32	4,0	3,0
49	4,08	48	10,2	7,3
56	4,00	53	3,6	1,8
72	4,00	72	2,0	1,6
7 Tagen	4,00	7 Tagen	2,0	1,4

Man sieht also, wie im ersten Abschnitt des Versuches die Spannung bei gleicher Stromstärke innerhalb der ersten 48 Stunden allmählich ansteigt und das Chlor in der gleichen Zeit immer reicher an Kohlensäure und Sauerstoff wird. Sowie nun aber der Zufluss von Chloridlösung beginnt, sinkt die Spannung wieder auf ihren alten Wert zurück und hält diesen dauernd inne. Auch die Verunreinigungen des Anodengases nehmen jetzt wieder schnell ab und halten sich dann auf einem Betrage, welcher als ein geringfügiger bezeichnet werden kann. Dass dieser von der Natur der benutzten Anodenkohle abhängen muss, ist selbstverständlich. Die Chloridkonzentration in der Anodenlauge unmittelbar unter der Kohle betrug am Schluss des Versuches 20,58% KCl .

Die Grenzschicht verschiebt sich während der zweiten 24 Stunden des Versuches um etwa $\frac{1}{2}$ cm gegen die Anode; nach Beginn des Laugenzuflusses ging sie wiederum ungefähr um die gleiche Strecke zurück und hielt sich hier während des ganzen Versuches. Demgemäss war die Konzentration der abfließenden Alkalilauge auch fast völlig konstant.

Sie enthält, wie man sieht, kleine Mengen von Hypochlorit, welche offenbar durch das in der Anodenlauge gelöste Chlor in die Kathodenlauge gelangen. Diese sind hier aber sehr nützlich, denn es war unvermeidlich, dass

doch kleine angegriffene Teilchen von der Anode herabfielen; infolgedessen war die abfließende Lauge schwach bräunlich gefärbt. Dampft man sie zur Abscheidung des KCl ein, so wird sie farblos, indem das Hypochlorit die in der Lauge vorhandenen organischen Stoffe verbrennt.

Schluss.

Die hier mitgeteilten Versuche zeigen, dass man nach dem Glockenverfahren Alkalihydrationen in viel höherer Konzentration als mit der gleichen Energieausbeute nach dem Diaphragmenverfahren darstellen kann, während die Reinheit des Chlors in beiden Fällen — immer gleiche Stromausbeute angenommen — etwa die gleiche sein dürfte.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche wurden unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgeführt. Für die Technik des Glockenverfahrens wäre es vor allem noch von Bedeutung, nicht nur die Bedingungen für günstige Stromausnutzung, sondern auch diejenige für die beste Salzaus-

nutzung zu ermitteln. Die gesättigte Salzlösung, von der ich stets ausging, dürfte aus mannigfachen Gründen für technische Verhältnisse durch etwas verdünntere Laugen zu ersetzen sein. Die Absicht aber, die für die Theorie des Glockenverfahrens wichtigsten Gesichtspunkte zu gewinnen, halte ich für erreicht, nachdem festgestellt und eingehender verfolgt wurde, dass die Trennung von Kathoden- und Anodenlösung beim Glockenverfahren zu einem wesentlichen Teil auf der im Anodenraum an Kohlenanoden auftretenden freien Salzsäure beruht.

Zum Schluss möchte ich nicht verfehlen, Herrn Professor Foerster für seine Unterstützung und das bereitwillige Entgegenkommen, das er mir bei Durchführung dieser Arbeit in jeder Weise hat zu teil werden lassen, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 26. März.)

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION AROMATISCHER MONONITROKÖRPER ZU AMINEN.

Von K. Elbs und F. Silbermann.

Zwei Patente von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim (D. R.-P. Nr. 116942 und 117007) geben uns Veranlassung, Ergebnisse von Versuchen zu veröffentlichen, deren Reihe noch nicht abgeschlossen ist.

Alle bisherigen Versuche über die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokohlenwasserstoffe in saurer Lösung haben gezeigt, dass die einfachen Amine je nach den Versuchsbedingungen bald ganz untergeordnet, bald reichlich, niemals aber glatt als ausschliessliche Reaktionsprodukte auftreten¹⁾.

Die von dem einen von uns gemachte Beobachtung, dass der Ersatz der Platinkathode durch eine aus Zink die Bildung von Anilin

aus Nitrobenzol wesentlich begünstige, hatte dazu geführt, dem Elektrolyten lösliche Zinksalze zuzusetzen, und der Erfolg war, unter Anwendung einer beliebigen Kathode, der nämliche wie bei einer Zinkkathode. Daraufhin blieben die Versuche zu Gunsten anderer, im Augenblick wichtigerer, sechs Jahre liegen und wurden erst 1899 wieder aufgenommen.

Hierbei zeigte sich, dass, sobald überhaupt ein Zinksalz im Elektrolyten vorhanden war, stets in befriedigender Ausbeute Amin entstand, dass jedoch die Erwartung, diese Amine in Gestalt einheitlicher, schwerlöslicher und während der Reduktion sogleich krystallin ausfallender Zinkdoppelsalze zu gewinnen, sich nicht erfüllte. Es schieden sich zwar reichlich Zinkdoppelsalze aus, dieselben waren aber nicht einheitlich, sondern bestanden aus Gemengen; beispielsweise bei der Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Chlorzink und Salzsäure im wesentlichen aus einem Gemische der beiden Salze Zinkphenylammoniumchlorid

1) Häussermann, Chem. Ztg. 1893, 129, 209; Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209; Zeitschr. f. Elektr. 2, 472; Gattermann, Bd. 26, 1844, 27, 1927, 29, 3034, 3037, 3040; Gattermann und Koppert, Bd. 26, 2810; Noyes und Clement, Bd. 26, 990; Noyes und Dorrance, Bd. 28, 2349; Voigt, Elektr. Zeitschr. 1, 162; Löb, Zeitschr. f. Elektr. 2, 533, 3, 471; Haber und Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 271.