STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYSE DER CHLORALKALIEN.

(Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach, Darmstadt.)

Von F. Winteler.

(Fortsetzung und Schluss.)

Nach diesem negativen Resultate wurde nun zur Prüfung des Verhaltens von Chloratlösungen bei Einwirkung des Stromes wiederum der Wehrhinsche Elektrolyseur benutzt. Die Zellwandungen wurden von Platinelektroden gebildet, welche von aussen her mittels angepresster Ringe und darin circulierender Temperierflüssigkeit auf bestimmten Temperaturen gehalten wurden. Diese Anordnung erschien deshalb zweckmässig, weil Vorversuche, in einem kleinen, etwa 100 ccm fassenden Glascylinder mit eingehängten Elektroden ausgeführt, gezeigt hatten, dass im vorliegenden Fall die Stromwirkung sehr von der eingehaltenen Temperatur abhängig ist.

Da sowohl Chlorat- wie Perchloratlösungen — einmal gebildet — sich bei Temperaturänderungen nicht mehr zersetzen, so handelt es sich weniger darum, die Temperatur des Elektrolyten zu kennen, als vielmehr diejenige am Ort ihrer Bildung, also an der Anode.

Durch Regulierung des Temperiermittel-Zuflusses lässt sich auf die angedeutete Weise leicht die Einhaltung einer innerhalb eines Grades schwankenden Temperatur erreichen.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde die Stromausbeute durch Analyse der aus der Versuchszelle entweichenden Gase bestimmt, in ähnlicher Weise, wie es Oettel vorgeschlagen hat. Die Anwendung eines in den Stromkreis mit eingeschalteten Knallgasvoltameters erschien vorerst beim Arbeiten bei niederen Temperaturen überflüssig, da es sich bald herausstellte, dass eine Reduktion der angewendeten Chloratlösung nicht stattfand, solange Platinelektroden verwendet wurden. Das gefundene Volumen Sauerstoff zu der Hälfte des entwichenen Wasserstoffs ergänzt, ergab direkt dasjenige Volumen, welches zur Oxydation in Perchlorat verwendet wurde.

Versuch I.

Angewendet wurde neutrale, bei 10° gesättigte, chemisch reine Kalichloratlösung. Die Elektrodendistanz betrug 20 mm. Elektrolysiert wurde bei einer Stromdichte von 4 Amp. per qdm,

entsprechend einer Badspannung von 6,2 Volt zu Beginn des Versuchs, 6,6 Volt am Schluss desselben. Als Temperierflüssigkeit diente Leitungswasser mit einer Eintrittstemperatur von 10° und einer Austrittstemperatur von 12°. Der Elektrolyt selbst hatte 17° zu Beginn, dagegen während der Dauer der Elektrolyse konstant 22,5°.

Die Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	46,8	39,0	7,8	60,0
30	45,8	37,7	8,1	58,4
45	43,4	35,2	8,2	53,4
60	42,6	34,0	8,6	49,4
75	42,1	33,1	9,0	45,4
90	42,1	32,2	9,9	38,5
105	41,4	30,9	10,5	31,2
120	41,1	30,1	11,0	27,0
135	40,7	29,4	11,3	23,1
150	40,6	29,0	11,6	20,0

Während der Dauer des Versuchs roch das entweichende Gas stark nach Ozon. Nach 45 Minuten begannen sich Krystalle von Perchlorat auszuscheiden. Eine Reduktion hatte in keiner Weise stattgefunden, indem Silbernitrat die Lösung völlig klar liess.

Versuch II

wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit doppelt so grosser Stromdichte wie Versuch I ausgeführt. Die Temperatur des Elektrolyten konnte mit Leitungswasser nicht unter 27° gehalten werden. Die Anodentemperatur betrug etwa 10 bis 13°, da die Temperatur des austretenden Wassers 13° zeigte.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	36,2	31,2	4,0	74,3
30	38,2	30,5	7,7	49,3
45	41,1	30,8	10,3	33,1
60	42,8	31,7	11,1	29,9
75	42,6	30,2	12,4	17,8
90	44,8	30,8	13,0	15,5
105	43,8	30,2	13,6	9,9
120	42,5	29,2	13,3	8,8

Auch hier noch das entweichende Gas wie bei Versuch I nach Ozon, und zwar um so mehr, je länger die Elektrolyse andauerte. Versuch I und II zeigten, dass kalt gesättigte, also ziemlich verdünnte Kalichloratlösung mit erheblicher Stromausbeute in Perchloratlösung übergeführt wird, wenn die Anodentemperatur nicht über Zimmertemperatur hinaus steigt. Mit fortschreitender Elektrolyse nimmt die Oxydationswirkung ab, was wohl der zunehmenden Verdünnung zuzuschreiben ist. Die Verdoppelung der Stromdichte in Versuch II hatte eine anfängliche Erhöhung der Ausbeute zur Folge, welche indes ziemlich rasch wieder abnahm.

Eine Entwicklung von Chlorgas, wie es Stadion angibt, wurde bei Kalichlorat nicht konstatiert. Jedenfalls arbeitete Stadion mit chlorkaliumhaltiger Chloratlösung und erhielt so durch Elektrolyse dieses Salzes freies Chlor in sein Gas, ausserdem wird er den Geruch des ihm unbekannten Ozons für Chlorgeruch gehalten haben.

Die nächsten beiden Versuche wurden mit denselben Chloratlösungen angestellt. Die Stromdichte betrug in Versuch III 4 Ampère, bei Versuch IV 8 Ampère per qdm. Die Elektroden wurden jedoch auf einer Temperatur gehalten, die zwischen 50 und 55° schwankte.

Der Elektrolyt hatte eine ebenso hohe Temperatur.

Versuch III.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	45,7	32,1	13,6	14,7
30	45,2	31,8	13,4	15,7
45	43,1	30,2	12,9	14,5
60	46,0	31,9	14,1	11,9

Versuch IV.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	49,8	35,2	14,4	17,0
30	51,1	36,1	15,0	16,6
45	49,8	35,3	14,5	17,6
60	51,1	35,8	15,3	14,5

Der nächste Versuch V wurde bei Siedetemperatur in einem Glaszylinder ausgeführt. Ein kleiner Liebig'scher Kühler wurde der Zelle aufgesetzt, um Kondensation der ent-

weichenden Wasserdämpfe zu bewirken und um ausserdem das Gasvolumen konstant zu erhalten. Die entweichenden Gase bestanden aus reinem Knallgas und waren geruchlos. Eine Oxydation war somit nicht eingetreten, ebenso wenig eine Reduktion. Denn die Endlösung zeigte bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat denselben Chloratgehalt wie zuvor, reagierte neutral und war chloridfrei.

Bisher war zu den Versuchen bei 10⁰ gesättigte Chloratlösung verwendet worden. Inwiefern die Konzentration der Lösung bei der Oxydationswirkung in Betracht kommt, sollte Versuch VI zeigen.

Die vorhin angewandte Lösung wurde auf das doppelte Volumen gebracht und in sonst gleicher Weise wie bei Versuch I elektrolysiert. Sie enthielt nunmehr 24,28 g $KClO_3$ im Liter.

Der Verlauf der Oxydation ist nachstehend wiedergegeben.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	48,0	39,0	9,0	53,8
30	44,4	32,7	11,7	28,6
45	45,1	32,4	12,7	21,5
60	46,3	33,1	13,2	20,5
75	47,4	33,3	14,1	15,0
90	48,3	33,4	14,9	10,8
105	48,1	33,2	14,9	10,2
120	49,8	34,2	15,6	8,8
240	49,2	33,2	16,0	3,7

Wie ersichtlich nimmt die Ausbeute sehr rasch ab, indem das vorhandene Chlorat in kurzer Zeit völlig in Perchlorat übergeführt wird. Nach Verlauf von 3 Stunden war kein Chlorat mehr in der Lösung mittels Ferrosulfat nachweisbar.

Die Schwerlöslichkeit des Kalisalzes der Ueberchlorsäure im Wasser legte den Gedanken nahe, zur Prüfung des Einflusses der Konzentration das leichtlösliche Natriumsalz anzuwenden. Wie indessen auch Förster gezeigt hat, sind die Ausbeuten an überchlorsaurem Salz ziemlich dieselben, ob Natrium- oder Kaliumsalz verwendet wird, wenn nur äquivalente Mengen derselben zur Anwendung kommen. Der Nachweis gilt allerdings nur für Lösungen, welche bis 6,5% $KClO_3$ resp. 5,4% $NaClO_3$ enthalten. Höher prozentige Lösungen von Kalichlorat wurden nicht untersucht.

Die nächstfolgenden Versuche wurden mit 20 proz. reiner Natriumchloratlösung ausgeführt. Zunächst sollte der Einfluss der Stromdichte untersucht werden. Zu diesem Behuf war die Versuchsanordnung identisch mit der für Versuch I verwendeten, ebenso die eingehaltenen Temperaturen.

Versuch VII.

Die Stromdichte betrug 1 Ampère per qdm, die Spannung 4,2 Volt.

Versuchsdauer	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
30 Minuten	45,7	31,5	14,2	9,5
45 "	47,0	33,4	13,6	18,5
60 "	45,1	32,9	12,2	26,0
90 "	49,5	38,7	10,8	44,3
120 "	49,3	38,8	10,5	45,8
150 "	47,2	38,5	8,7	54,7
180 "	46,8	38,8	8,0	58,7
5 Stunden	46,5	37,8	8,7	53,9

Die Endlösung reagierte schwach alkalisch. Eine Reduktion hatte in geringem Maasse stattgefunden, indem auf Zusatz von Silbernitrat eine leichte Opalescenz erfolgte.

Versuch VIII.

Die Stromdichte betrug 2 Ampère per qdm, die Spannung 4,4 Volt.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	47,7	40,9	6,8	66,8
30	39,4	35,0	4,4	74,8
45	46,0	41,0	5,0	75,6
60	45,8	40,7	5,1	74,8
90	44,7	40,3	4,4	78,1
120	45,1	40,6	4,5	77,8

Die Endlösung reagierte schwach alkalisch. Eine Reduktion war nicht eingetreten.

Versuch IX.

Die Stromdichte betrug 4 Ampère, die Spannung 4,6 Volt (siehe nachstehende Tabelle).

Die Endlösung war alkalisch, enthielt aber weder Chlorid noch Hypochlorit. Die Alkalität bei den letzten Versuchen konnte nur daher rühren, dass Chlor während des Versuches entwichen sein musste. Der Beweis wurde direkt geliefert, indem das abziehende Gas erst zur Zerstörung des Ozons durch eine erhitzte

Versuchsdauer	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15 Minuten	41,4	39,0	1,4	92,8
30 "	39,0	37,9	1,1	94,2
45 "	41,9	40,2	0,9	95,5
60 "	42,0	40,1	0,9	95,5
3 Stunden	36,4	34,8	1,6	90,8
4 "	37,8	36,3	1,5	91,7
5 "	31,9	29,8	1,1	92,6
6 "	41,5	37,0	4,5	75,6
7 "	42,5	35,8	6,7	62,5
8 "	44,3	37,2	7,1	61,8
9 "	47,6	35,9	11,7	34,6
10 "	61,8	42,1	19,7	6,1

Kapillarröhre, dann aber durch eine verdünnte Silbernitratlösung geleitet wurde. Beim Beginn entstand auch eine schwache Fällung. Nach halbstündiger Versuchsdauer blieb jedoch eine frisch angesetzte Silberlösung während der ganzen Elektrolyse klar. Chlor entweicht somit in geringem Maasse zu Anfang des Prozesses, was bei den Lösungen des Kalisalzes nicht der Fall war.

Die Ausbeute an Perchlorat ist, wie sich aus den drei letzten Versuchen ergibt, sehr abhängig von der angewendeten Stromdichte. In jedem Fall wird das Ausbeute-Maximum nicht bei Beginn des Versuchs erreicht, sondern stellt sich erst nach einiger Zeit ein. Die Versuche sind sämtlich ohne Anwendung eines Rührwerkes angestellt worden. Nach einiger Zeit reagierte daher die Lösung in der Nähe der Anode stets sauer, diejenige in der Nähe der Kathode alkalisch. Es musste angenommen werden, dass die grösste Ausbeute erst erreicht wurde, nachdem eine gewisse Menge freier Ueberchlorsäure an der Anode vorhanden war. Der nächste Versuch IX wurde daher unter Zusatz von 2 % freier Ueberchlorsäure ausgeführt. Nunmehr hielt sich die Stromausbeute gleich vom Anfang an auf Werten, welche zwischen 94 und 95 % lagen. Das Entweichen von Chlor konnte nicht konstatiert werden. Die Endlösung reagierte immer noch sauer; auch war kein Chlorid in der Lösung nachzuweisen.

Versuch X.

Die Stromdichte betrug 8 Ampère; die Spannung 6,0 Volt.

Es mögen nur die Daten der ersten Stunde angeführt werden, welche wiederum das Anwachsen der Stromausbeute veranschaulichen.

Versuchsdauer Minuten	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15	51,5	48,3	2,2	91,1
30	48,0	45,9	2,1	90,8
45	53,4	51,7	1,7	93,4
60	53,8	51,9	1,7	93,0

Ein weiterer Versuch wurde bei 16 Ampère Stromdichte ausgeführt und ergab ähnliche Resultate. Die Temperatur des Elektrolyten stieg jedoch trotz der Kühlung mit Leitungswasser auf 42°.

Als Resultat der Versuche, welche mit variabler Stromdichte, dagegen mit konstanter Temperatur und Konzentration des Elektrolyten ausgeführt wurden, ergibt sich zusammenfassend:

1. Neutrale 20 proz. Natriumchloratlösung wird bei jeder Stromdichte zu Perchlorat unter den sonstigen gegebenen Umständen weiter oxydiert. (Tiefe Temperatur.)

2. Die Oxydation nimmt zu mit steigender Stromdichte und ist am günstigsten, wenn dieselbe 4 bis 8 Ampère und mehr per qdm beträgt.

3. Liegt die Stromdichte der Kathode unter 2 Ampère, so tritt eine geringe Reduktionswirkung ein, welche mit der Oxydation an der Anode gleichzeitig verläuft.

4. Wird der Elektrolyt nicht künstlich durchrührt, so bilden sich an der Anode saure Schichten, welche den Oxydationsvorgang beeinflussen. Ihre Bildungszeit, sowie ihre Konzentration wird bedingt durch die Stromdichte.

Es war anzunehmen, dass über 20 prozentige Natriumchloratlösungen sich wesentlich wie diese verhalten würden, da eine viel grössere Oxydationswirkung nicht eintreten konnte.

Versuch XI

wurde zur Prüfung des Verhaltens einer 50 prozentigen Natriumchloratlösung ausgeführt. Die Bedingungen waren wie diejenigen von Versuch I. Die Stromdichte betrug 4 Ampère.

Nach den Resultaten der bisherigen Versuche bleibt es sich bezüglich der Stromausbeute gleich, wie gross die Konzentration des angewandten Elektrolyten ist, wenn nur in demselben stets ein Ueberschuss von unverändertem

Versuchsdauer	Zellengas ccm	H ccm	O ccm	Oxydation %
15 Minuten	35,6	34,2	1,4	91,8
30 "	39,2	38,0	1,2	93,7
45 "	39,0	38,0	1,0	94,7
60 "	36,0	35,1	0,9	94,8
3 Stunden	38,7	37,8	0,9	95,2
4 "	36,9	36,0	0,9	95,0
5 "	37,8	36,6	1,2	93,4
20 "	57,4	38,4	19,0	—

Chlorat vorhanden ist, welcher einem Gehalt von wenigstens 10% gleichkommt.

Wurden Natriumchloratlösungen mit verschiedenen Stromdichten bei Temperaturen von 50 bis 60° elektrolysiert, so zeigten dieselben ein ähnliches Verhalten wie Kalichloratlösungen, indem die Ausbeute auf Werte sank, welche innerhalb 14 bis 20% schwankten, bei einigen Versuchen konnte geringe Reduktion bemerkt werden.

Interessant ist das Verhalten bei Siede-Temperatur. Während in der Kälte eine ausschliessliche Oxydation eintritt, ohne dass eine Reduktion bemerkbar wäre, tritt bei 100° das umgekehrte Verhalten ein.

Versuch XII.

50 proz. Natriumchloratlösung wurde bei 100° mit $D_a = 4$ elektrolysiert. Der Zelle war ein kleiner Liebig'scher Kühler aufgesetzt. Das entweichende Gas war geruchlos. In den ersten Minuten nach Stromschluss entwickelte sich an der Kathode kein Wasserstoff, allmählich begann die Entwicklung einzutreten. An der Anode hatte sich indessen gleich von Anfang an Sauerstoff gebildet. Die entwichenen Gase, deren Volumen mit demjenigen eines gleichzeitig eingeschalteten Knallgasvoltameters verglichen wurde, ergaben die folgende Zusammensetzung:

Nach Minuten	Knall- gas ccm	Zellen- gas ccm	H ccm	O ccm	Oxy- dation	Plus an O ccm
15	42,2	35,6	21,2	14,4	—	3,8
30	40,9	38,6	25,4	13,2	—	0,5
45	40,4	37,2	24,8	12,6	—	0,2

Der Betrag der Reduktionswirkung liess sich zahlengemäss nicht näher angeben, da Schwankungen des Gasvolumens im Kühlrohr das Resultat sehr beeinflussen konnten und einen direkten Vergleich mit dem Gasvolum des Knallgasvoltameters beeinträchtigten.

Immerhin lässt sich ersehen, dass der Sauerstoffgehalt grösser ist, als er der Zusammensetzung des Knallgases entspricht. Das in der Tabelle angegebene Plus an Sauerstoff ist der Betrag, um welchen der gefundene Sauerstoff den sich aus dem gefundenen Wasserstoff berechneten übersteigt. Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff würde das Doppelte betragen. Nach Verlauf von 45 Minuten enthielt der Elektrolyt 0,06 % *Na Cl*. Hypochlorit war keines vorhanden.

Es wurde nun noch versucht, wie sich chloridhaltige Chloratlösungen bei der Elektrolyse verhalten würden.

20 prozentige Natriumchloratlösung wurde mit 5 % Natriumchlorid versetzt und der Elektrolyse bei 4 Ampère unterworfen. Die Kühlung geschah wie bei Versuch I. Anfangs entwich gasförmiges Chlor, bis die Lösung alkalisch wurde, worauf Hypochloritbildung eintrat. Ozongeruch und damit Perchloratbildung zeigte sich erst, nachdem sich in der Lösung nur noch 0,02 % aktives Chlor in Form von Hypochlorit und 0,64 % Natriumchlorid vorfand. Das zugesetzte Chlorid war indessen in Chlorat übergeführt worden. Die Lösung reagierte schwach alkalisch.

ZWEI ELEKTROLYTISCHE ZINKBESTIMMUNGEN.

Von Dr. Heinrich Paweck.

ewisse Uebelstände unserer gegenwärtig bekannten Methoden elektrolytischer Zinkfällung beschränken deren praktische Anwendbarkeit: so vor allem das jeder Elektrolyse vorausgehende Versilbern oder Verkupfern der Kathode, die Neigung des Zinks, sich aus seinen Lösungen in Form eines Schwammes abzuscheiden; die Amalgam-Methode¹⁾ nach Vortmann, die sonst zufriedenstellende Resultate liefert, ist leider mit einem oft nicht unerheblichen Platinverlust verbunden, abgesehen von der speziellen Einwage des Quecksilberchlorids, die unnötig Zeit in Anspruch nimmt.

Ich stellte mir daher die Aufgabe, eine Methode auszuarbeiten, welche unter Vermeidung der erwähnten Mängel dem Analytiker den gewünschten Dienst leistet.

I.

Zunächst wurden Versuche mit folgender Anordnung ausgeführt: die übliche Platinkathode wurde durch eine amalgamierte Zink- oder Kupferscheibe von 6 cm Durchmesser ersetzt; dadurch war mit dem Platinverlust gleichzeitig auch die spezielle Einwage des Quecksilbersalzes bei der Amalgam-Methode beseitigt; als Anode diente eine durchlochete Platinelektrode; an Stelle der ammoniakalischen oder Ammoniumoxalat-lösung wurde ein saures Bad benutzt.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

25 ccm einer Zinksulfatlösung ($ZnSO_4 + 7 aq$)
von bekanntem Gehalt.

1 ccm = 0,006824 g *Zn*.

1 paar Tropfen konz. Schwefelsäure.

Gesamtvolumen: 200 ccm,

Abstand der Elektroden: 2 cm,

Stromstärke: 0,2 A.,

Badspannung: 4,0 V.,

Dauer der Fällung: 4 1/2 Stunden,

Analysenergebnis:

	gefunden	berechnet
Pro 1 ccm d. Zink-		
sulfatlösung .	0,00770 g <i>Zn</i>	0,007824 g <i>Zn</i>
Im ganzen .	0,168 " "	0,1706 " "
	22,40 %	22,68 %

Analysenergebnis bei Anwendung der amalgamierten Kupferplatte unter sonst gleichen Bedingungen:

0,333 g *Zn* oder 22,30 % gegen 22,68 % *Zn*.

Bei einigen Versuchen war das Amalgam silberhell, meistens setzte sich am Rande der Scheibe feines, graues Pulver ab, das leicht gewegwaschen werden konnte.

Es wurden noch Scheiben mit verschiedenen Quecksilbermengen, Bäder mit verschiedenem Säure- und Zinkgehalt angewendet, ohne dass ein besseres Ziel erreicht worden wäre; namentlich wirkten die grossen Gasblasen störend, welche sich an der unteren Fläche der Kathode ansammelten.

1) Chem. Berichte 24, 2753.