Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide.

Von

H. VON HAYEK.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist: 1. Die eingehende Untersuchung der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium. 2. Die Untersuchung der Vorgänge bei der Elektrolyse anderer Kaliumdoppelcyanide mit besonderer Berücksichtigung der Analogien ihres Verhaltens mit dem der entsprechenden Eisenverbindungen. Schon in den Jahren 1843 und 1844 haben SMEE und DANIELL-MILLER Untersuchungen über die Elektrolyse des Ferrocyankaliums gemacht und sind zu dem Resultat gekommen, daß an der Kathode K_4 , an der Anode das komplexe Anion $FeCy_6$ abgeschieden wird. Unter gewissen Bedingungen beobachteten sie das Auftreten freier Ferrocyanwasserstoffsäure und ihrer Zersetzungsprodukte und gaben für diese Erscheinung verschiedene Erklärungen, auf die ich aber wegen Raummangel nicht näher eingehen will. Nach DANIELL-MILLER würde die Elektrolyse des K_4FeCy_6 folgendes schematische Bild geben:

Die elektrolytische Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium ist demnach eine Additionsreaktion, indem sich ein Anion $FeCy_6$ an 3 Moleküle K_4FeCy_6 unter Bildung von 4 Molekülen K_3FeCy_6 anlagert. Sind an der Anode keine verfügbaren K_4FeCy_6 -Moleküle mehr vorhanden, so treten sekundäre Prozesse ein, auf

Übersicht über das elektrolytische Verhalten der in der Arbeit behandelten Kaliumdoppelcyanide.

	Elektro- lytische Dissoziation	Die Beständigkeit der Anionen ist so groß, daß sie in d. Zersetzungsprodukt. als Ganzes erhalten bleiben	Die Anionen sind unbeständig und erleiden eine Spaltung	Die Beständigkeit der Anionen ist so gering, daß ein vollständiger Zufall eintritt	Reduktions- produkte an der Kathode	Zersetzungs- produkte an der Anode
Eisen- verbindungen	$K_4 FeCy_6$ $K_3 FeCy_6$	$FeCy_6$	~	~	$2 K_4 FeCy_6 + 2 KOH + H_2 = 2 K_4 FeCy_6 + 2 H_2O$	Verbindungen, welche das Anion $FeCy_6$ unzersetzt enthalten
Mangan- verbindungen	$K_4 MnCy_6$ $K_3 MnCy_6$	~	$Mn Cy_6$	$Mn Cy_6$	$KMnCy_6 + 2 KOH =$ $= Mn \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} + 3 KCN$	Manganhydroxyde und $C N$ $\swarrow \quad \searrow$ $CO_2 \quad NH_3$
Nickel- verbindungen	$K_2 NiCy_4$	~	$NiCy_2 Cy_2$	—	Rote, sehr unbe- ständige Ver- bindung der Form $Ni_3X'_2$	$NiCy_2$ und $C N$ $\swarrow \quad \searrow$ $CO_2 \quad NH_3$
Kobalt- verbindungen	$K_4 CoCy_6$ $K_3 CoCy_6$	~	$Co Cy_6$	$Co Cy_6$	Teilweise Reduktion: $2 K_3 CoCy_6 + 2 KOH + H_2$ $\rightleftharpoons$ $2 K_4 CoCy_6 + 2 H_2O$	Co_2O_3 und $C N$ $\swarrow \quad \searrow$ CO_2 u. O_3 Stickoxyde

die ich später noch näher zurückkommen werde. Der hauptsächlichste dieser sekundären Prozesse ist die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure, indem die Anionen unter Sauerstoffentwicklung das Wasser zersetzen: $\text{FeCy}_6 + 2\text{HOH} = \text{H}_4\text{FeCy}_6 + \text{O}_2$. Aus den Arbeiten SMEES und DANIELL-MILLERS standen mir demnach folgende Anhaltspunkte zu Gebote:

1. Anoden- und Kathodenflüssigkeit müssen getrennt sein, sonst tritt an der Kathode wieder eine Reduktion des gebildeten K_3FeCy_6 ein.
2. Störend ist die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure an der Anode.
3. Die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure tritt dann ein, wenn an der Anode kein verfügbares K_4FeCy_6 mehr vorhanden ist.

Meine Untersuchungen habe ich von folgenden Gesichtspunkten aus ausgeführt:

1. Feststellung der Bedingungen, unter denen bei Vermeidung von sekundären Prozessen eine möglichst vollständige Oxydation des K_4FeCy_6 zu K_3FeCy_6 eintritt.
2. Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration auf die Stromausbeute.
3. Untersuchungen über den Einfluß der Stromdichte an der Anode auf die Stromausbeute.
4. Untersuchungen über Auftreten, Ursache und Wirkungen der sekundären Prozesse.

Die günstigsten Arbeitsbedingungen.

Aus einer Reihe von Versuchen, deren Beschreibung hier zu viel Raum einnehmen würde, haben sich folgende Arbeitsbedingungen als notwendig oder vorteilhaft ergeben, um die möglichst rasche Oxydation des K_4FeCy_6 zu K_3FeCy_6 zu bewirken und die sekundären Prozesse möglichst lange zu verhindern:

1. Die Anodenflüssigkeit muß durch ein Rührwerk in steter Bewegung gehalten werden, damit solange als möglich neue Ferrocyankaliummoleküle an der Anode zur Verfügung stehen.
2. Die Anodenflüssigkeit muß während der ganzen Dauer der Elektrolyse alkalisch bleiben, um die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure zu verhindern.

3. Der Anodenraum soll ungefähr doppelt so groß sein als der Kathodenraum, sonst muß im Anodenraum frühzeitig Mangel an K_4FeCy_6 eintreten. So oft nämlich infolge der Ionenwanderung in einer bestimmten Zeit n Anionen vom Kathodenraum in den Anodenraum wandern, also auch n Anionen an die Anode gelangen, werden im Anodenraum außerdem $3n$ mal soviel Äquivalente $FeCy_6$ zur Bildung von K_3FeCy_6 durch die Anlagerung der Anionen verbraucht. Ist demnach, bei gleich großem Kathoden- und Anodenraum, sowohl in der Kathoden- als auch Anodenflüssigkeit die ursprüngliche Menge der Anionen C gewesen, so wird nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Menge der Anionen im Kathodenraum $C - n$, im Anodenraum $C + n - 3n = C - 2n$ werden. Es nimmt also theoretisch die Zahl der Anionen im Anodenraum doppelt so schnell ab als im Kathodenraum, und es ist demgemäß am rationellsten, bei ursprünglich gleicher Konzentration den Anodenraum doppelt so groß zu wählen als den Kathodenraum.

4. Die rotierende Anode soll eine möglichst große Oberfläche besitzen, und diese Oberfläche muß in allen ihren Teilen von gleicher Wirksamkeit sein. Um dies zu erreichen, ist es am vorteilhaftesten, der Kathode die Form eines Zylinders zu geben, der die Anode vollständig umschließt.

Ich gebe noch die kurze Beschreibung des Apparates:

Durch eine poröse Tonzelle ist die Zersetzungszelle in Kathoden- und Anodenraum geschieden; der Anodenraum wird durch das Innere der Tonzelle gebildet und hat ungefähr ein doppelt so großes Fassungsvermögen als der Kathodenraum. Anode ist ein Nickelblech von 1 qdm Gesamtoberfläche; mittelst eines Rührwerkes wird sie in rotierende Bewegung versetzt. Als Kathode wurde ein zylinderförmig zusammengebogenes Nickeldrahtnetz verwendet, das in den außenliegenden Kathodenraum gestellt, die Anode vollständig umschloß.

Arbeitsmethode.

Bei allen folgenden Untersuchungen wurde die Stromausbeute nach folgender Methode bestimmt und berechnet. Aus dem Schema

1. Bei Bildung von $4K_3FeCy_6$ werden $4K_4FeCy_6$ verarbeitet, nämlich $1K_4FeCy_6$ durch die Ionenwanderung und $3K_4FeCy_6$ durch die Anlagerungsreaktion an der Anode.

2. Bei Bildung von $4K_3FeCy_6$ entwickeln sich an der Kathode $4K$ und es werden $4KOH$ gebildet.

Es entsprechen sich demnach:

$$\begin{array}{rcl} 329 \text{ g } K_3FeCy_6 & . & . & . & 368 \text{ g } K_4FeCy_6 \\ 329 \text{ g } K_3FeCy_6 & \left\{ & . & . & . & 39 \text{ g } K & . & . & 56 \text{ g } KOH \right. \\ 368 \text{ g } K_4FeCy_6 & \left. \right\} & . & . & . \end{array}$$

Zur quantitativen Bestimmung des Ferro- und Ferricyankaliums dienen die maßanalytischen Methoden von DE HAEN und GINTL. Das K_4FeCy_6 wird in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu K_3FeCy_6 oxydiert. Die Beendigung der Reaktion macht sich durch einen deutlichen Farbumschlag von Grün-Gelb in Rot-Gelb sichtbar. Das K_3FeCy_6 wird zuerst mit Natriumamalgam zu K_4FeCy_6 reduziert und dieses wieder mit Permanganat zurücktitriert. Die Berechnung der Stromausbeute wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Bestimmung des Gehaltes der Lösung an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse.

2. Bestimmung der zugeführten Elektrizitätsmenge durch ein Kupfervoltameter:

$$\text{Elektrizitätsmenge (in Ampèrestunden)} = \frac{\text{abgeschiedenes Cu}}{1.184} .$$

3. Bestimmung der bei 100% Stromausbeute gebildeten Menge K_3FeCy_6 :

- a) Menge des abgeschiedenen K = Elektrizitätsmenge $\cdot 1.463$;
- b) Menge des bei 100% Stromausbeute gebildeten

$$K_3FeCy_6 = \frac{\text{Menge des abgeschiedenen K} \cdot 329}{39} .$$

4. Bestimmung der Menge des verarbeiteten K_4FeCy_6 :

Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse

$$\frac{\text{—Gehalt der Lösung an } K_4FeCy_6 \text{ nach der Elektrolyse}}{\text{Menge des verarbeiteten } K_4FeCy_6} .$$

5. Kontrolle, ob die Gesamtmenge des verarbeiteten K_4FeCy_6 tatsächlich zu K_3FeCy_6 oxydiert wurde.

Gehalt der elektrolysierten Lösung an K_4FeCy_6 nach der Reduktion mit Na-Amalgam = Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse.

6. Bestimmung des wirklich gebildeten K_3FeCy_6 :

$$\text{Wirklich gebildetes } K_3FeCy_6 = \frac{\text{wirklich verarbeitetes } K_4FeCy_6 \cdot 329}{368}.$$

7. Berechnung der Stromausbeute:

$$\text{Stromausbeute in } \% = \frac{\text{wirklich gebildetes } K_3FeCy_6 \cdot 100}{\text{bei } 100\% \text{ Stromausbeute gebildetes } K_3FeCy_6}.$$

Einfluß der Konzentration auf die Stromausbeute.

Bei elektrochemischen Oxydationsprozessen ist es für die möglichst vollständige Ausnützung des elektrischen Stromes erfahrungsgemäß am vorteilhaftesten, mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, denn je konzentrierter der Elektrolyt ist, umso weniger ist die Gefahr vorhanden, daß sekundäre Prozesse eintreten, die einen Teil der elektrischen Energie für sich in Anspruch nehmen würden. Im vorliegenden Falle hatten schon die Vorversuche ergeben, daß der Anwendung konzentrierter Lösungen nichts im Wege stand. Es blieb noch die Beantwortung folgender Fragen übrig:

1. Welche ist die größte erreichbare Stromausbeute?
2. In welchem Maße ist die Stromausbeute von Konzentrationsänderungen abhängig?
3. Bei welcher Konzentration tritt die Abnahme der größten erreichbaren Stromausbeute ein?

Zur Beantwortung der beiden ersten Fragen führte ich eine Reihe von Versuchen nach der oben angegebenen Methode aus, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Stromstärke = 0.3 Amp. Stromdichte = 0.3 Amp. pro qdm
 Elektrolyt starkalkalisch, 620 ccm, davon: 440 ccm Anodenflüssigkeit.
 180 ccm Kathodenflüssigkeit.
 Versuchsdauer: 2 Stunden.

Tabelle I.

Nr.	Konzentr. (<i>n</i> g $K_4FeCy_6 + 3aq$ in 100 ccm H_2O)	Gehalt der Lösung (620 ccm) an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse in g	Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 nach der Elektrolyse in g	Verarbeitete Menge K_4FeCy_6 in g	Umgerechnet auf K_3FeCy_6 in g	Nach dem Cu-Volta- meter berechnete Menge des bei 100% Stromausbeute ge- bildeten K_3FeCy_6 in g	Stromaus- beute in % (abgerundet)
1	gesättigt bei 17°	105.276	95.852	9.424	8.425	8.402	100
2	20 : 100	97.309	87.792	9.517	8.508	8.427	100
3	15 : 100	74.400	63.798	10.602	9.478	8.883	100
4	10 : 100	51.801	42.098	9.703	8.675	8.689	100
5	5 : 100	26.858	16.827	10.031	8.967	8.950	100
6	3 : 100	16.647	8.773	7.874	7.040	8.394	84

Tabelle II.

Nr.	Konzentration (<i>n</i> g $K_4FeCy_6 + 3aq$ in 100 ccm H_2O)	Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse in g	Verbrauchte Elektrizitäts- menge in Ampèrestunden	Berechnete Menge des bei 100 % Stromaus- beute verarbeiteten K_4FeCy_6 in g	Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 nach der Elektrolyse in g	Konzent. der Lösung, bei der die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt (<i>n</i> g in 100 ccm) g
1	gesättigt bei 20°	125.736	6.460	89.179	36.557	5.896
2	20 : 100	98.456	5.006	69.109	29.347	4.733
3	15 : 100	74.586	3.785	52.231	22.355	3.606
4	10 : 100	51.088	2.219	30.629	20.459	3.300
5	5 : 100	26.691	0.938	12.946	13.745	2.217

Vorstehende Tabelle I zeigt, daß unter Einhaltung der früher erwähnten günstigen Arbeitsbedingungen die größte mögliche Ausnützung des elektrischen Stromes erreicht wird und demnach die Oxydation glatt ohne störende sekundäre Prozesse vor sich geht. Ferner zeigt die Tabelle, daß Konzentrationsverminderungen innerhalb sehr weiter Grenzen keinen Einfluß auf die Stromausbeute ausüben. Erst zwischen den Werten 16.8 g und 8.7 g K_4FeCy_6 pro 620 ccm liegt diejenige Konzentration, bei der eine Verminderung der Stromausbeute eintritt. Wie zu erwarten war, äußerte sich das Vorhandensein eines sekundären Prozesses durch eine Sauerstoffentwicklung an der Anode. Es tritt demnach diese Sauerstoffentwicklung gleichzeitig mit dem Sinken der Stromausbeute ein. Diese Tatsache bot bei der Beantwortung der dritten Frage, nämlich bei welcher Konzentration das Sinken der Stromausbeute beginnt, einen wertvollen Indikator. Es war nur nötig, die Elektrolyse bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung an der Anode fortzuführen, sobald eine solche zu bemerken war, den Versuch zu unterbrechen und den Gehalt der elektrolysierten Lösung an K_4FeCy_6 zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der ersten Versuchsreihe, nur wurde, um die Versuchsdauer abzukürzen, die Stromdichte auf 0.6 Amp. erhöht.

Aus der Tabelle II ergibt sich: Je größer die ursprüngliche Konzentration war, desto mehr steigt auch der Gehalt des gesamten Elektrolyten an K_4FeCy_6 , bei welchem die Sauerstoffentwicklung und mit ihr die Abnahme der Stromausbeute eintritt. Diese Erscheinung kann auf zweierlei Weise verursacht werden, und zwar:

1. Die Verschiedenheit des Gehaltes an K_4FeCy_6 , bei dem die Sauerstoffentwicklung eintritt, erstreckt sich sowohl auf Anoden- als auch Kathodenflüssigkeit. Ist dies der Fall, so müßte man daraus den Schluß ziehen, daß das Eintreten der sekundären Sauerstoffentwicklung nicht nur von der im Anodenraum vorhandenen Menge K_4FeCy_6 , sondern auch von der im Anodenraum gebildeten Menge K_3FeCy_6 abhängt, und zwar nach den Ergebnissen der Versuche in Tabelle II: je mehr gebildetes K_3FeCy_6 an der Anode vorhanden ist, desto früher tritt der sekundäre Prozeß ein.

2. Die Verschiedenheit des Gehaltes an K_4FeCy_6 , bei welchem die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt, bezieht sich nur auf die Kathodenflüssigkeit, und die Menge des im Anodenraum gebildeten K_3FeCy_6 hat keinen Einfluß auf das Eintreten des sekundären Prozesses.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden Versuche ausgeführt, deren Resultate ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt habe.

Tabelle III.

Nr.	Konzentration der Lösung an $K_4FeCy_6 + 3aq$ vor der Elektrolyse (n g in 100 ccm)	Konzentration der Anodenflüssigkeit, bei der die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintrat (n g in 100 ccm)
1	gesättigt bei 18 °	1.695
2	20 : 100	1.750
3	15 : 100	1.785
4	10 : 100	1.775
5	5 : 100	1.715

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß der Gehalt der Anodenflüssigkeit an K_4FeCy_6 , bei welchem die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt, konstant bleibt und demnach von der ursprünglichen Konzentration unabhängig ist und daß infolgedessen nur bei der Kathodenflüssigkeit eine Abhängigkeit des für die Sauerstoffentwicklung kritischen Gehaltes an K_4FeCy_6 von der ursprünglichen Konzentration vorhanden ist.

In übersichtlicher Zusammenstellung ist demnach der Einfluß der Konzentration auf die Stromausbeute folgender:

1. Unter Anwendung der besprochenen Vorsichtsmaßregeln kann eine Stromausbeute von 100 % erreicht werden.

2. Die Konzentration des Elektrolyten übt innerhalb sehr weiter Grenzen (gesättigte Lösung — ca. 2 g in 100 ccm) keinen Einfluß auf die Stromausbeute aus.

3. Die Grenze der zulässigen Konzentrationsverminderung im gesamten Elektrolyten steigt mit wachsender ursprünglicher Konzentration.

4. Die Grenze der zulässigen Konzentrationsverminderung in der Anodenflüssigkeit ist von der ursprünglichen Konzentration und der Menge des gebildeten K_3FeCy_6 unabhängig und bleibt konstant, nämlich 1.75 g pro 100 ccm (durchschnittlich).

Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute.

Bei elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsprozessen sind in der Regel nur niedrige Stromdichten anwendbar, und sobald eine

gewisse Grenze der Stromdichte überschritten wird, pflegen sich sekundäre Prozesse einzustellen. In der Ionentheorie finden wir dafür folgende Erklärung. Je mehr elektrische Energie auf einem bestimmten Teil der Elektrodenoberfläche vorhanden ist, desto mehr Ionen müssen auch an dieser Fläche und auf dem ganzen Weg zur anderen Elektrode vorhanden sein, wenn sie allein den Transport der gesamten elektrischen Energie übernehmen wollen. Wird aber nun die Elektrizitätsmenge so groß, daß die betreffenden Ionen zum Transport derselben nicht mehr ausreichen, so müssen notwendig sekundäre Prozesse entstehen. Es ergibt sich daraus, daß bei konstanter Stromausbeute zwischen Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten eine Beziehung bestehen muß, und zwar muß für stärker konzentrierte Lösungen eine größere Stromdichte zulässig sein als für weniger konzentrierte Lösungen. Durch die Versuche, deren Ergebnisse ich in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt habe, soll daher untersucht werden:

1. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte bei konstanter Konzentration.

2. Die Beziehungen zwischen Stromdichte und Konzentration bei konstanter Stromausbeute.

Aus den vielen möglichen Versuchskombinationen wurde die ausgewählt, daß Lösungen von 5 g K_4FeCy_6 + 3 aq. in 100 ccm mit gesättigten Lösungen verglichen wurden. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Versuchsdauer: 2 Stunden.

(Siehe Tabelle IV u. V, S. 250.)

Wie die Tabellen zeigen, trat bei den Versuchen 2 und 3 der Tab. IV eine sekundäre Sauerstoffentwicklung auf. Beim Versuch 2 trat die Sauerstoffentwicklung ungefähr 25 Minuten, beim Versuch 3 ungefähr eine Stunde vor der Beendigung des Versuches ein. Es ergibt sich daraus, daß die Stromausbeute bei konstanter Konzentration von der Stromdichte in hohem Maße beeinflusst wird; tatsächlich sank ja auch der Durchschnittswert der Stromausbeute bei Versuch 2 auf 90%, bei Versuch 3 sogar auf 54%. Aus dem Vergleich der Tabelle IV mit Tabelle V ergibt sich ferner, daß bei konstanter Stromausbeute von 100% der Einfluß der Konzentration auf den maximalen Grenzwert der Stromdichte ebenfalls ein sehr bedeutender ist; denn während bei den Versuchen mit gesättigten

Tabelle IV.

(5 g K_4FeCy_6 + 3 aq in 100 ccm)

Nr.	Stromdichte pro qdm in Amp.	Gehalt der Lösung (620 ccm) vor der Elektrolyse an K_4FeCy_6 in g	Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 nach der Elektrolyse in g	Menge des verarbeiteten K_4FeCy_6 in g	Umgerechnet auf K_3FeCy_6 in g	Menge des bei 100 % Stromausbeute ge- bildeten K_3FeCy_6 (nach dem Cu-Volta- meter berechnet) in g	Strom- ausbeute in %
1	0.3	26.858	16.827	10.031	8.967	8.950	100
2	0.6	26.858	11.808	15.050	13.455	15.024	90
3	1.2	26.858	9.241	17.617	15.750	23.298	54

Tabelle V.

(gesättigte Lösung)

Nr.	Stromdichte pro qdm in Amp.	Gehalt der Lösung (620 ccm) an K_4FeCy_6 vor der Elektrolyse in g	Gehalt der Lösung an K_4FeCy_6 nach der Elektrolyse in g	Menge des verarbeiteten K_4FeCy_6 in g	Umgerechnet auf K_3FeCy_6 in g	Menge des bei 100 % Stromausbeute ge- bildeten K_3FeCy_6 (nach dem Cu-Volta- meter berechnet) in g	Stromaus- beute in % (abgerundet)
1	0.3	105.276	95.852	9.424	8.425	8.402	100
2	0.6	105.276	88.970	16.306	14.578	14.231	100
3	1.2	105.276	69.502	35.774	31.983	32.030	100

Lösungen die Stromausbeute trotz steigender Stromdichte konstant 100% blieb, trat bei gleicher Steigerung der Stromdichte bei den Versuchen mit Lösungen von der Konzentration 5 : 100 die oben erwähnte bedeutende Abnahme der Stromausbeute ein. Vergleicht man ferner die Resultate des 2. Versuches der Tabelle IV mit den Resultaten des 5. Versuches der Tabelle II, so ergibt sich, daß bei einer Stromdichte von 0.6 Ampère pro qdm und einer ursprünglichen Konzentration von 5 : 100 das Sinken der Stromausbeute dann eintrat, wenn im Elektrolyten noch 13.7 g K_4FeCy_6 vorhanden waren. Wird die Elektrolyse, wie der 2. Versuch der Tabelle IV zeigt, dann nur noch so weit fortgesetzt, daß der Gehalt des Elektrolyten an K_4FeCy_6 auf 11.8 g sinkt, so geht die Stromausbeute schon auf den Durchschnittswert von 90% herab. Dieser schnellen Abnahme der Stromausbeute entspricht auch ein rapides Anwachsen der sekundären Sauerstoffentwicklung. Kurz zusammengefaßt ist demnach der Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute folgender:

1. Wird eine bestimmte Grenze der Stromdichte bei konstanter Konzentration überschritten, so treten sekundäre Prozesse ein.
2. Die Intensität der sekundären Prozesse steigert sich rasch und demgemäß tritt auch ein schnelles Sinken der Stromausbeute ein.
3. Der Maximalwert der zulässigen Stromdichte steigt mit wachsender Konzentration.

Die sekundären Prozesse.

Da eine ausführliche Besprechung der Untersuchungen über die sekundären Prozesse zu weitläufig wäre, will ich hier nur eine kurze Zusammenstellung der gefundenen Resultate geben. Im vorhergehenden habe ich bereits erwähnt, daß sich die sekundären Prozesse durch eine Sauerstoffentwicklung an der Anode äußerlich bemerkbar machen. Es kommen drei sekundäre Prozesse in Betracht:

1. Die Zersetzung des Wassers durch die Anionen $FeCy_6$.
2. Die elektrolytische Zersetzung des gebildeten K_3FeCy_6 .
3. Die elektrolytische Zersetzung der KOH, die bei allen Versuchen zum Elektrolyten zugesetzt wurde, um ihn alkalisch zu erhalten.

Nun eine kurze Übersicht über die Wirkung dieser sekundären Prozesse auf den primären Prozeß der elektrolytischen Oxydation des K_4FeCy_6 !

Die Zersetzung des Wassers durch Anionen, die nicht mehr genug K_4FeCy_6 -Moleküle finden, an die sie sich unter Bildung von K_3FeCy_6 anlagern können, erfolgt unter Bildung von Ferrocyawasserstoffsäure und Sauerstoff: $FeCy_6 + 2H_2O = H_4FeCy_6 + O_2$, in alkalischer Lösung wird die freie Ferrocyawasserstoffsäure zu K_4FeCy_6 neutralisiert. Es wird also durch diesen sekundären Prozeß einerseits K_4FeCy_6 regeneriert, andererseits entwickelt sich Sauerstoff. Da aber durch naszierenden Sauerstoff K_4FeCy_6 zu K_3FeCy_6 oxydiert wird, heben sich diese beiden Wirkungen gegenseitig auf und der sekundäre Prozeß der Zersetzung des Wassers durch die Anionen übt daher auf den primären Prozeß keinen nennenswerten Einfluß aus, da die zur Anode gelangten Anionen, wenn auch nicht durch direkte Anlagerung, so doch durch einen sekundären, rein chemischen Prozeß zur Bildung von K_3FeCy_6 , dem Endprodukt des primären Prozesses, beitragen. Anders verhält es sich mit der elektrolytischen Zersetzung des schon gebildeten K_3FeCy_6 und der KOH. Versuche haben ergeben, daß bei der elektrolytischen Zersetzung von K_3FeCy_6 an der Anode einerseits K_3FeCy_6 regeneriert wird, andererseits Sauerstoff entwickelt wird: $2FeCy_6 + 6KOH = 2K_3FeCy_6 + 3H_2O + 3O$. Ebenso findet bei der Elektrolyse der KOH an der Anode eine Sauerstoffentwicklung statt. Diese beiden Prozesse entziehen also dem primären Prozeß einen Teil der elektrischen Energie und bewirken dadurch ein Sinken der Stromausbeute; der naszierende Sauerstoff hingegen oxydiert teilweise das in der Anodenflüssigkeit noch vorhandene K_4FeCy_6 und bewirkt dadurch ein rasches Zunehmen der sekundären Prozesse. Im Einklang mit dieser Erklärung steht auch die beobachtete rapide Zunahme der sekundären Sauerstoffentwicklung und das schnelle Sinken der Stromausbeute. Folgendes Schema enthält eine übersichtliche Zusammenstellung des primären und der sekundären Prozesse bei der Elektrolyse des K_4FeCy_6 in alkalischer Lösung:

(Siehe Schema, S. 253.)

Die Elektrolyse der Kaliumdoppelcyanide des Mn, Ni und Co.

Zur Untersuchung über das Verhalten bei der Elektrolyse gelangten ferner die Kaliumdoppelcyanide des Mn, Ni und Co. Da es nur in meiner Absicht lag, die Grundprinzipien zu erkennen, nach denen die genannten Körper durch den elektrischen Strom

zersetzt werden, werde ich mich hier darauf beschränken, ohne eine Beschreibung der Versuche eine Zusammenstellung der von mir gefundenen Ergebnisse zu geben. Von den untersuchten Körpern nimmt das Kaliumnickelcyanid K_2NiCy_4 eine gesonderte Stellung ein, indem es ein wirkliches Doppelsalz von $2KCN + NiCy_2$ ist, während sich die Kaliumdoppelcyanide des Fe, Mn und Co von Cyanwasserstoffsäuren der Zusammensetzung

ableiten. Eine Nickelcyanwasserstoffsäure ist weder im freiem Zustande noch in ihren Salzen bekannt. Die Kaliumcyanide des Mn und Co unterscheiden sich von den entsprechenden Eisenverbindungen hauptsächlich durch die sehr geringe Beständigkeit der Verbindungen niedrigerer Oxydationsstufe K_4MnCy_6 und K_4CoCy_6 . Es mußten deshalb auch zu den elektrolytischen Untersuchungen die Verbindungen höherer Oxydationsstufe K_3MnCy_6 und K_3CoCy_6 als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des K_3MnCy_6 waren:

1. Durch die elektrolytische Dissoziation wird das Molekül K_3MnCy_6 in die Ionen K_3 und $MnCy_6$ gespalten.

2. Das Endprodukt der Reduktionsvorgänge an der Kathode ist Manganoxydulhydrat. Diese Reduktionsvorgänge lassen sich in allen ihren Phasen verfolgen:

a) Der naszierende Wasserstoff an der Kathode reduziert das K_3MnCy_6 zu K_4MnCy_6 :

b) Das unbeständige K_4MnCy_6 zersetzt sich:

c) Der grüne Niederschlag von $KMnCy_3$ geht bei Anwesenheit von KOH rasch in weißes $Mn < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ über:

3. Die Beständigkeit des Anions $MnCy_6$ ist bedeutend geringer als die des $FeCy_6$. Es tritt infolgedessen nicht wie bei der Elektrolyse von K_3FeCy_6 in alkalischer Lösung eine Regeneration ein: $2FeCy_6 + 6KOH = 2K_3FeCy_6 + 3H_2O + 3O$, sondern $MnCy_6$ spaltet sich vollständig unter Bildung von einander unabhängigen Mangan- und Cyanverbindungen resp. Zersetzungsprodukten des Cyans. Als äußere Erscheinungen wurden an der Anode beobachtet: Sauerstoffentwicklung, schwache NH_3 -Entwicklung, Bildung verschiedener Manganhydroxyde. Bei Anwendung einer Nickelanode wird das Ni der Anode durch das naszierende Cy unter Bildung von grünem $NiCy_2$ angegriffen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des K_2NiCy_4 waren folgende:

1. Das Molekül K_2NiCy_4 wird durch die elektrolytische Dissoziation in die Ionen K_2 und $NiCy_4$ gespalten.

2. Das Endprodukt der Reduktionsvorgänge an der Kathode ist ein mit intensiv roter Farbe löslicher, sehr unbeständiger, nicht isolierbarer Körper, welcher schon durch bloßes Stehen an der Luft

rasch wieder zu K_2NiCy_4 oxydiert wird. (Interessante Beobachtungen über dieses Reduktionsprodukt des K_2NiCy_4 finden sich in einer Arbeit von Th. MOORE, Chemical News 68 [295].)

3. Die Beständigkeit des Anions $NiCy_4$ ist gering. Es tritt eine Spaltung in $NiCy_2$ und Cy_2 ein. Bei Anwendung einer Nickel-anode wird das Nickel der Anode vom naszierenden Cy stark angegriffen; an der Anode ist eine Sauerstoff- und NH_3 -Entwicklung zu beobachten. Die Vorgänge an der Anode dürften demnach folgendem Schema entsprechen:

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des K_3CoCy_6 waren:

1. Das Molekül K_3CoCy_6 wird durch die elektrolytische Dissoziation in die Ionen K_3 und $CoCy_6$ gespalten. (SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. f. Chemie 1863 [305].)

2. Das Endprodukt der Vorgänge an der Anode ist Co_2O_3 . (SCHLAGDENHAUFFEN.)

3. Die Beständigkeit des Anions $CoCy_6$ ist gering, und es tritt schon vor Bildung des Co_2O_3 ein teilweiser Zerfall der Anionen ein.

4. Die Oxydationserscheinungen an der Anode sind bedeutend energischer als bei den anderen untersuchten Verbindungen. Während bei den übrigen Anionen $MnCy_6$ und $NiCy_4$, welche eine Spaltung erleiden, das naszierende Cy im Sinne der Gleichungen

oder

zerlegt wird, sind die Oxydationserscheinungen bei der Elektrolyse des K_3CoCy_6 so kräftig, daß an der Anode eine Bildung von Stickoxyden und Ozon erfolgt. Diese energischen Oxydationserscheinungen

treten auch bei niederen Stromdichten ein, denn die Versuche wurden mit Stromdichten von

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ Amp.} \\ 1.2 \text{ „} \\ 0.6 \text{ „} \end{array} \right\} \text{ pro qdm}$$

ausgeführt.

5. Die Reduktionserscheinungen an der Kathode werden teilweise durch die hohe Oxydationsfähigkeit des K_4CoCy_6 aufgehoben; dieses geht nämlich durch freiwillige Abspaltung von K wieder in K_3CoCy_6 über:

In der vorstehenden Tabelle findet sich noch eine Zusammenstellung des Verhaltens der untersuchten Substanzen bei der Elektrolyse.

Berlin-Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1904.