ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 36.

8. März 1900.

VI. Jahrgang.

ZUR KOCHSALZZERLEGUNG.

Von *Richard Lorenz* und *H. Wehrlin*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich.)

(Schluss.)

Theorie des anodischen Vorganges.

Die Betrachtung unserer Untersuchungen zeigt folgendes:

Die Polarisation an der Anode (ϵ_A) beträgt — 1,66 bis — 1,53 in neutraler Lösung, im Anfang ist dieselbe stets näher dem ersten Wert, wenn mehr Hypochlorit vorhanden ist, näher am zweiten. Somit ist die Anode stets in ausgesprochenem Maasse bei allen Elektrolysen mit Chlor polarisiert, denn dies ist die Chlorpolarisation, wie die Versuche der Gasketten mit cirkulierendem Elektrolyten sie ergeben. Der reine Potentialwert $Cl_2/NaCl_2$ (mit Cl_2 gesättigt) = — 1,66 erniedrigt sich an der Anode (gegen Null zu) deswegen um ein kleines, weil erstens der Elektrolyt wegen der Cirkulation etc. niemals mit Chlor gesättigt ist, und weil zweitens das vorhandene Alkali depolarisierend wirkt und den Wert (gegen Null zu) hinabdrückt. Dass die anodische Polarisation nicht etwa derjenigen einer Hypochloritlösung entspricht, geht daraus hervor, dass das Potential einer solchen von — 1,4 Volt bis höchstens — 1,5 Volt hinaufgehen kann. In den hypochloritreichen Lösungen, wo bereits Wasserzersetzung eintritt, spielt der sich entwickelnde Sauerstoff an der Erniedrigung der anodischen Polarisation mit.

Der Wert der anodischen Polarisation beträgt in alkalischer Lösung, wie oben schon erwähnt, — 1,35 bis — 1,31. Dieser Wert ist ebenfalls weiter nichts, als eine (gegen Null zu) erniedrigte **Chlorpolarisation**, er entspricht ganz einfach dem vermehrten Alkaligehalt um die Anode, der demgemäss viel stärker depolarisierend auftritt, wie die Gasketten bewiesen. Wir befinden uns mit diesem Werte (siehe die Potential-Tabelle) gerade in dem Bereiche der Kette

Eine Sauerstoffpolarisation, — trotzdem bei unseren Versuchen ca. 50% Stromanteil auf

O-Entwicklung kam — herrscht nicht, da der Wert Pt/O_2 alkalisch bei — 0,56 liegt, in neutraler Lösung ca. — 0,96 beträgt und selbst in sauren Lösungen höchstens auf — 1,36 gelangt. Auch ist es nicht etwa das Hypochlorit- oder gar Chloratpotential, um welches es sich hier handelt. Dies geht daraus hervor, dass die oben erwähnte anodische Polarisation sofort nach Stromschluss bereits auftritt, wo also noch gar kein Hypochlorit oder Chlorat gebildet ist. Dementsprechend ändert sich diese Polarisation während der Versuchsdauer auch in keiner Weise und erweist sich überhaupt von dem Gehalt an Hypochlorit und Chlorat gänzlich unabhängig.

Hieraus scheint uns hervorzugehen, dass auch bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen von Kochsalz **primär Hypochlorit** gebildet wird, denn die anodische Polarisation entspricht auch hier diesem Vorgange, die Elektrode zeigt sich, auch in alkalischer Lösung, als mit Chlor beladen, trotzdem keine Spur dieses Gases entweicht.

Bei Anwendung von plattinierten Elektroden in den Versuchen im Oettelschen Apparate ergibt sich während der ganzen Versuchsdauer (bis 67 Coulomb/ccm elektrolysiert) eine grosse Konstanz der anodischen Polarisation (ϵ_A), die bei vier Versuchen im Maximum nur von — 1,63 bis — 1,60 schwankt. Gleichzeitig ist aber bei plattinierten Elektroden die Sauerstoffentwicklung auf ein Minimum herabgesetzt, und auch die Chloratbildung sinkt bis auf einen unbedeutenden Rest herab, was auch Foerster mit seinen Schülern gefunden hat. Infolge dieser chemischen Verhältnisse findet keine Störung des nur durch Alkali depolarisierten Chlorpotentials statt, und wir erhalten also hier die Chlorpolarisation gegen äusserst verdünnte Natronlauge in cirkulierender Flüssigkeit in voller Reinheit ausgeprägt und unabhängig von dem lebhaften Fortschritt der

Reaktion durch Bildung grosser Mengen von Hypochlorit (bei 15 g NaClO im Liter). Durch diese Versuche ist anderseits auch wieder der Beweis geliefert, dass eine Depolarisation der Chlorelektrode durch Hypochlorit (infolge von Chloratbildung aus diesem und Chlor) **nicht** stattfindet.

Die anodische Polarisation wird von uns nach diesen Versuchen, sowohl in neutraler, wie in alkalischer Lösung, als eine Chlorpolarisation angesprochen, und unserer Auffassung nach findet **stets** sowohl in neutraler, wie in alkalischer Lösung Hypochloritbildung (aus Natronlauge und Chlor) als der primäre Vorgang statt. In dieser Beziehung befinden wir uns also in völligem Einklang mit den Untersuchungen von Wohlwill (siehe die Potential-Tabelle). Nach seinen Untersuchungen findet in dem Bereiche der anodischen Gegenspannung 1,2 bis 1,3 Volt eine primäre Hypochloritbildung statt durch gleichzeitige Entladung von Cl und O -Ionen unter Bildung des ClO -Ions. Oberhalb der Spannung 1,13 Volt findet Wohlwill eine Bildung von Hypochlorit durch Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf das vorhandene Alkali. Wie aus der Potential-Tabelle ersichtlich ist und wie soeben hervorgehoben, steht dieser Befund von Wohlwill in bestem Einklang mit dem unseren. Das von ihm bezeichnete Bereich fällt völlig mit unserem Bereich der Polarisation der Anode sowohl in alkalischer wie neutraler Lösung zusammen und mit unseren Versuchen an der Chlorelektrode in der Gaskette. Die Anode ist demgemäss, wie wir schon hervorgehoben, mit Chlor beladen und polarisiert.

Wir gehen nunmehr zu der Besprechung der anodischen elektrolytischen Gegenspannung über (e_A), die wir ja, soweit uns dies unsere Methode erlaubte und so gut es damit möglich ist, ebenfalls beobachtet haben. Diese Gegenspannung erwies sich, wie schon erwähnt, von Stromdichte und dem Gehalt des Elektrolyten an Hypochlorit und Natronlauge unabhängig und ergab sich bei allen Versuchen, trotz der so unendlich verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse, auch der Strömungsgeschwindigkeit, zwischen $-0,228$ bis $-2,41$ Volt. In noch engeren Grenzen, aber auf derselben Stufe, ist

sie in alkalischer Lösung vorhanden ($-2,26$ bis $-2,3$). Sie ist also auch unabhängig davon, ob der Elektrolyt alkalisch oder neutral ist. Wie dieser hohe elektrolytische Gegenspannungswert an der Anode zu stande kommt, ist nach der von uns eingeschlagenen Versuchsmethodik nicht aufzuklären. Das eine lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass nicht etwa eine Uebersättigungserscheinung der Elektrode mit Chlor daran schuld sein kann, wir konnten wenigstens bei den Versuchen an den Gaselementen keine derartige Erscheinung wahrnehmen, trotz mehrfacher Bemühungen sie, wie an den Wasserstoffelektroden zu erhalten. Würde ferner hier eine durch Chlor bedingte Gegenspannung vorliegen, so müsste doch dieselbe in alkalischer Lösung eine Herabdrückung erfahren, was, wie gesagt, nicht der Fall ist. Einen weiteren kleinen Anhaltspunkt zur Deutung dieser hohen Gegenspannung können wir aus unseren Versuchen mit platinirten Elektroden gewinnen. Bei zwei Versuchen, bei welchen die Anode platinirt war, während die Kathode blank blieb (und mit denen im übrigen vollkommen analoge und vergleichbare Versuche mit beiderseits blanken Elektroden korrespondierten), wurde die gesamte Gegenspannung gegen letztere um 0,6, resp. 0,4 Volt herabgesetzt.

Sieht man von einer ganz geringen Erniedrigung der kathodischen Gegenspannung in diesen Fällen ab (verursacht durch stärkere Reduktion), so ist diese Erniedrigung fast ganz dem Einfluss der Platinierung der Anode zuzuschreiben. Die Verschiedenheit der beiden Werte untereinander ist wiederum der Verschiedenheit der beiden anodischen Platinierungen zuzuschreiben, welche von grossem Einfluss ist, wie auch Foerster und seine Schüler hervorheben. Durch zahllose Versuche haben wir uns ebenfalls davon überzeugt. Ganz frische und sehr schwarz platinirte Elektroden geben die grösste Erniedrigung der gesamten elektrolytischen Gegenspannung. Bei den von uns hierzu ausgeführten Versuchen (Methode von Oettel) konnten wir nicht den Widerstand des Apparates ermitteln, und dementsprechend können wir auch in diesen Fällen die einzelne anodische Gegenspannung nicht bestimmen, sondern höchstens ungefähr abschätzen.

Erniedrigen wir den Wert der vorhin erwähnten, im Wehrlinschen Apparat gefundenen anodischen Gegenspannung (ϵ_A) von $-2,28$ bis $-2,41$ Volt um denjenigen, um welchen die Gesamtspannung erniedrigt ist, so gelangen wir für den ersten der erwähnten Versuche mit platinierter Anode zu $-1,66$ bis $-1,81$, d. h. im Mittel zu $-1,75$ Volt. Bei dem anderen Versuche (mit schlechter Platinierung) ergibt sich $-1,86$ bis $-2,01$ Volt, im Mittel $-1,93$ Volt, gleichzeitig sinkt im ersten Falle (wie schon erwähnt) die Wasserzersetzung bis auf $1,0$, höchstens $1,9\%$ Stromanteil herab, und die **Chloratbildung verschwindet**, im zweiten Falle betrug die Wasserzersetzung bis 4% Stromanteil, die Chloratbildung war schon vorhanden, und endlich schliessen sich hieran die ganz blanken Anoden mit ihrer noch höheren Gegenspannung und 4 bis 10% Wasserzersetzung und ihrer gleichzeitigen Chloratbildung. Es wird also bei immer höherer und höherer Gegenspannung immer mehr und mehr Wasser zersetzt. Bei vollkommen platinieren Elektroden liegt die elektrolytische Gegenspannung der Anode kaum über der Polarisierung, wie obiger Wert $-1,66$ bis $-1,81$ (Mittel $-1,75$) zeigt.

Da die anodische Polarisierung (und mit ihr die Sauerstoffentladung), wie oben von uns gezeigt worden ist, nicht chloratbildend ist, so glauben wir uns der Ansicht Wohlwills anschliessen zu sollen, dass die Chloratbildung durch die Hydroxylentladung zu Wege kommt, der wohl auch die anodische Gegenspannung entspricht. Wir berechnen deren Wert in der hier gewählten Bezeichnungsweise unter Berücksichtigung, dass an der Anode Sauerstoffsalze vorhanden sind, die Kathode aber alkalisch ist, zu etwa $-1,91$ bis $-0,95$ Volt. Jedenfalls wird bei diesen anodischen Spannungen, wie wir nachgewiesen haben, Chlorat gebildet.

Andererseits darf nicht verkannt werden, dass die anodischen Spannungen bei vielen Versuchen noch höher liegen, wir glauben dies auf die beginnende Perchloratbildung schieben zu sollen, welche vermutlich durch die Entladung der Chlorationen oder irgend eines komplexen Ions zu stande kommt. Sehr interessant im Lichte unserer Anschauungen

gestaltet sich ein im Oettelschen Apparat ausgeführter Versuch der Kochsalzzerlegung zwischen blanken Elektroden unter Zusatz von Na_2SO_4 . Dieses Salz erhöht den Zersetzungspunkt der Hydroxylionen, dementsprechend wird (unter sonst gleichen Umständen) jetzt Hypochlorit und fast gar kein Chlorat gebildet, auch diese Wasserzersetzung tritt zurück, und die Chlorpolarisation tritt (trotz der Anwesenheit eines Sauerstoffsalzes) an der Anode in den Vordergrund.

Es wurde zur gesättigten NaCl -Lösung ein Zusatz von $25 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ H}_2\text{O}$ per Liter gemacht. Eine so bereitete Lösung besitzt dann eine Zersetzungsspannung von $2,08$ Volt, nach der Methode von Le Blanc gemessen.

Es zeigte sich nun in der That bei der Elektrolyse (siehe Versuch XXVI und XXVII), wenn auch nicht so auffallend, wie bei den Versuchen mit platinierter Anode, so doch deutlich eine geringere O -Entwicklung bei gleicher Klemmenspannung E ($E=3,10$ und $4,17$), und im Endprodukt ein hoher Hypochloritgehalt von $14,66$ und $16,85 \text{ g Cl}$ als NaClO im Liter.

Versuche im Oettelschen Apparat,
200 ccm gesättigte, neutrale NaCl -Lösung
mit einem Gehalt von $25 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ H}_2\text{O}$
per Liter. — $J=15$ Ampère. — Temperatur der
Lösung $= 17^\circ$. Elektroden: 2 Platinbleche
 $60 \times 25 \text{ mm}$, blank.

XXVII.

nach Minuten	Reduktion	Wasser- zersetzung
25	13,5	—
45	25,2	3,2
65	33,1	4,2
85	40,4	5,0
105	43,8	5,0
128	48,4	3,5
Elektrolyse 12 Stunden unterbrochen		
145	51,1	6,4
165	55,4	7,2
185	57,5	7,5

Dauer: 190 Minuten.
Analyse der Lösung:
 $14,66 \text{ g NaClO}$ per Liter
 $= 47,05\%$ Ausbeute.
 $2,81 \text{ g NaClO}_3$ per Liter
 $= 9,0\%$ Ausbeute.
 $E=4,18$ (zieml. konstant),
 $\epsilon = 0,83$ ($0,85$ bis $0,79$),
 $\epsilon_A = -1,63$ bis $-1,55$,
 $\epsilon_K = -0,76$ bis $-0,86$.

XXVIII.

nach Minuten	Reduktion	Wasser- zersetzung
35	16,6	2,2
45	25,1	2,7
65	33,7	3,9
125	50,4	5,8
145	52,9	6,6
165	55,6	7,1
185	56,7	7,2
205	58,7	7,7
225	59,0	8,3
245	59,9	8,3
265	60,6	8,5
285	61,6	8,8

Dauer: 300 Minuten.
Analyse der Lösung:
 $16,85 \text{ g NaClO}$ per Liter
 $= 33,8\%$ Ausbeute.
 $6,60 \text{ g NaClO}_3$ per Liter
 $= 13,25\%$ Ausbeute.
 $E=4,17$ (zieml. konstant),
 $\epsilon = 0,78$ bis $0,82$,
 $\epsilon_A = -1,63$ bis $-1,55$,
 $\epsilon_K = -0,81$ bis $-0,82$.

Wir fassen unsere Ansicht über die anodischen Vorgänge zusammen.

1. Der primäre anodische Vorgang der Kochsalzzerlegung, sowohl in neutraler, wie alkalischer Lösung ist immer die Hypochloritbildung aus Chlor- und Natronlauge, ihm entspricht die stets vorhandene Chlorpolarisation an der Anode.

2. Solange bei irgend einer Kochsalzzerlegung die elektrolytische Gegenspannung der Anode die Polarisationsspannung derselben nicht wesentlich überschreitet, wird auch nicht wesentlich Chlorat gebildet.

3. Sobald die elektrolytische Gegenspannung der Anode über ihre Polarisationsspannung ansteigt, bildet sich, diesem Vorgange genau folgend, Chlorat aus dem vorhandenen Hypochlorit. Insbesondere diese Tatsache veranlasst uns, der Meinung von Wohlwill uns anzuschließen, wonach das Chlorat durch die Entladung der Hydroxylionen gebildet wird.

4. Die Chloratbildung schwankt völlig mit dem Steigen und Fallen der anodischen Spannung

ebenfalls auf und ab (vergl. 2. und 3.), diese Vorgänge sind zusammengehörig.

Wir möchten diese Ausführungen nicht schliessen, ohne nochmals darauf hingewiesen zu haben, dass wir glauben, dass dieselben die Brücke zwischen den Untersuchungen von Wohlwill und denen von Foerster bilden. Wir bedienen uns, wie ersterer, ebenfalls galvanometrischer Methoden und wie letzterer einer den technischen Prozessen mit endlichen Stromdichten angepassten Versuchsanordnung. Aus diesem Grunde glaubten wir unsere Resultate mitteilen zu sollen, wir glaubten dabei jedoch im Hinblick auf die schönen chemischen Untersuchungen Foersters auf die Wiedergabe unseres sehr ausführlichen, rein chemischen Tabellenmaterials, sowie der zahllosen gewonnenen Kurventabellen in extenso verzichten zu sollen. Wir begnügten uns mit der Anführung unserer Resultate, ohne dieselben, was vielleicht nötig gewesen wäre, eingehend mit dem vorhandenen Zahlenmaterial anderer Forscher, besonders der ausführlichen Arbeiten Foersters, zu vergleichen, um nicht unseren Ausführungen einen noch grösseren Umfang zu verleihen, als sie ohnehin leider schon erhalten mussten.

REP E R T O R I U M.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber Elektrolyse der Jodide. N. Lewin. Inaug.-Diss. 1898, Berlin. Die Chloride sind in zahlreichen Arbeiten, die Bromide von Pauli in Bezug auf die Bildung halogensaurer Salze untersucht. Schönbein hat nachgewiesen, dass die bisher allgemeine Ansicht der direkten Bildung von Jodat aus Jod und Alkalilauge unrichtig sei, und dass die Reaktion unter intermediärer Bildung von Hypojodid vor sich geht, was durch die Reaktion dieses Produktes auf Stärke (Blaufärbung) bestätigt wird. Da sich das Jod durch seine erheblich geringere Elektroaffinität sehr von den anderen Halogenen unterscheidet, schien dem Verf. eine Untersuchung über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Jodide von besonderem Interesse. Die Versuchsanordnung, die Verf. benutzte, ist der Oettelschen ganz ähnlich. Das wirksame Jod wurde am Schluss durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt und zum Vergleich die Ausbeute nach Oettels Vorgang aus den aufgefundenen und zu verschiedenen Zeiten analysierten Gasen graphisch ermittelt. In der

Tabelle auf S. 465 sind die Resultate des Verf. zusammengefasst. Die erste Kolumne enthält die Konzentration der Anfangslauge, 2. die Temperatur, 3. und 4. Stromdichte an Kathode und Anode, 5. und 6. Spannung und Versuchsdauer, 7. und 8. enthalten die durch Wasserzersetzung bedingten Verluste; sie sind durch den bei der Elektrolyse entweichenden Sauerstoff gemessen, der durch die elektrolytische Zersetzung des Hypojodits, des Jodats und der Kalilauge entwickelt wird. Die in Kolumne 9 und 10 stehenden Werte für die Reduktion (bald nach Beginn der Elektrolyse und am Schluss, analog der Wasserzersetzung) sind aus der zu geringen Wasserstoffausbeute berechnet, die ja nur durch Reduktion veranlasst sein kann. 11. enthält die mittlere Ausbeute an wirksamem Jod.

Bei den Reihen 11 und 12 differierte die titrimetrisch gemessene Gesamtausbeute mit der gasanalytisch bestimmten. Es kann nur durch die Entstehung der Ueberjodsäure erklärt werden, da letztere bei der Titration mit bestimmt wird. Es wurde die Untersuchung der Laugen auf das Vorhandensein dieser Verbin-