BEITRÄGE ZU UNSEREN KENNTNISSEN ÜBER DIE ELEKTROLYSE MIT WECHSELSTRÖMEN.

Zweiter Teil.

Von *André Brochet* und *Joseph Petit*.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie, École de Physique et de Chimie industrielles de Paris.)

In einer ersten ¹⁾ Notiz haben wir einen Teil unserer Untersuchungen über Wechselstromelektrolyse zusammengestellt, liessen aber aus Rücksicht der Homogenität alles das bei Seite, was sich nicht auf Cyanide bezog. Wir geben hier neben Ergänzungen zu dieser Frage die Resultate unserer anderen Arbeiten wieder. Unsere erste Veröffentlichung zog einige kritische Bemerkungen von den Herren Le Blanc und Ruer nach sich. Wir haben daraufhin ein bibliographisches Versehen berichtigt ²⁾ und werden auf dieses nicht wieder zurückkommen.

A) Elektrolyse von *KCN*.

Die Bemerkungen von Le Blanc ³⁾ beziehen sich auf drei Hauptpunkte, die wir nacheinander besprechen werden.

a) Richards erhielt bei der Elektrolyse einer Natriumhyposulfitlösung mit Kadmiumelektroden und Wechselstrom Kadmiumsulfid ⁴⁾. Er nahm mit Röpper zusammen darauf ein Patent. Er veröffentlichte ausserdem Untersuchungen über die Darstellung von Bleiweiss. Richards benutzte einen industriellen Strom, über dessen Wechselzahl er nichts sagt.

Le Blanc und Schick nahmen diese Versuche wieder auf, nicht mit Sinusstrom, sondern mit einem Strom, den sie erhielten, indem sie einen Rotationskommutator im Gleichstrom einschalteten. Sie erhielten nur Spuren von Sulfid.

Es war nun möglich, dass die Verschiedenheit der Resultate zwischen Richards einerseits und Le Blanc und Schick andererseits verursacht waren durch die Verschiedenheit des benutzten Stromes, worauf wir bereits hingewiesen haben ⁵⁾: „Wegen der Art des Stromes, den Le Blanc und Schick anwendeten . . . scheinen uns ihre Herleitungen nicht beweiskräftig zu sein und wir haben deshalb ihre Versuche wieder aufgenommen.“

Le Blanc fasst diese Bemerkung als eine sich auf seine ganze Arbeit beziehende Kritik auf und lässt nicht gelten, dass Sinusstrom

beweiskräftigere Resultate liefern kann als er sie mit dem Rotationskommutator erhalten hat. Da aber die Versuche von Richards mit Sinusstrom gemacht waren, konnte man sie a priori nur widerlegen mit Versuchen mit Strom gleichen Charakters, denn bis dahin konnte man nichts darüber voraussehen, ob beide Arten von Strom dieselben Resultate geben.

Wir haben Grund, zu glauben, dass Richards Strom von kleiner Wechselzahl benutzt hat, wie man ihn in Amerika meist für motorische Zwecke benutzt. Das würde seine Resultate erklären.

Wie wir später sehen werden, kann man mittels Wechselstroms Niederschläge bestimmter Zusammensetzung bekommen und entgegen der Meinung von Le Blanc ¹⁾ eignet sich der Wechselstrom sehr wohl zur Darstellung einer gewissen Anzahl von unlöslichen Verbindungen.

Ein anderer Punkt, über den wir uns nicht einig sind, ist die Bevorzugung des mit Rotationskommutator erhaltenen Stromes und die Vorzüge, die er gegenüber dem Sinusstrom haben soll. Ein solcher Apparat gibt nur sehr kleine Intensitäten her und selbst dann sind die Unterbrechungsfunken eine Ursache zur schnellen Verschmutzung des Kollektorstreifens. Das gibt einen unregelmässigen Kontakt der Bürsten und ändert die Dauer des Stromes besonders bei schneller Rotation. Man kann allerdings den Einfluss der Oeffnungsfunken durch Einschaltung von Kondensatoren verhindern, aber dieses vereinfacht nicht die Form des Stromes, sondern im Gegenteil.

Hat man schliesslich das Recht, wie beim Gleichstrom die Periode des Stromanstieges ausser acht zu lassen? Offenbar nein, denn bei einigermassen hoher Wechselzahl ist die Dauer des Stromanstieges von derselben Grössenordnung wie der Strom selbst. Man hat also nicht mehr eine Aufeinanderfolge von konstanten Stromstärken, sondern eine solche von Strömen mit variabler Intensität, deren Form viel komplizierter ist als die eines Sinusstromes, wie die Kurven zeigen, die man mit einem Registrierapparat erhält. Der mit der mit dem Rotationskommutator erhaltene Strom ist also in seiner Anwendung nicht einfacher als der Sinusstrom, besonders wenn man, wie wir, denjenigen eines

1) Diese Zeitschr. 10, 909 (1904).

2) ib. 11, 102 (1905).

3) ib. 11, 8 (1905).

4) Trans. Amer. Elch. Soc. 1, I (1902).

5) Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 911 (1904).

Sektors benutzt, d. h. einen Strom von sehr regelmässiger und wohlbekannter Form.

Berücksichtigt werden muss noch, dass die Einführung einer Elektrolysezelle in den Stromkreis eine erhebliche Störung verursacht, und dass man wahrscheinlich in den beiden Fällen eine Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungskurven hat. Nur die Benutzung eines Sektors erlaubt das Studium dieser Phasenverschiebung.

Nach dem, was wir bis jetzt von der Wechselstromelektrolyse kennen, halten wir es für besser, wenn man mit Strom von bekannten Konstanten arbeitet, anstatt einen Strom von sogen. konstanter Intensität zu benutzen, der in Wirklichkeit weniger einfach ist.

b) Der zweite Punkt, auf den sich unsere Erwiderung bezieht, ist wichtiger. Le Blanc nimmt an, dass die wahrscheinlichste Erklärung für die Auflösung des Cu in KCN die Bildung eines komplexen Ions ist, welches das Metall der kathodischen Abscheidung entzieht. Dies ist übrigens genau die Form, in welcher er seine Arbeit in seinem Lehrbuch der Elektrochemie zusammenfasst. Dies ist auch die Theorie, welche wir für unrichtig halten und gegen die alle Einzelheiten unserer Versuche Beweise liefern.

Die Lösung des Salzes $Cu_2(CN)_2 \cdot 6 KCN$ ist die stabile Form des Kupferkaliumcyanidkomplexes. Man erhält diese Verbindung direkt durch Auflösung von $CuCN$ in KCN oder, wie wir es gezeigt haben, indem man das KCN an Cu sättigt, entweder durch einfache Auflösung oder durch die Wirkung des Wechselstromes. Unter diesen Bedingungen gewonnen, enthält es eine entsprechende Menge Alkali:

Unterwirft man die Lösung des Doppelcyanides der Gleichstromelektrolyse mit löslicher Anode, so scheidet sich Cu quantitativ an der Kathode ab, auch bei einem geringen Ueberschuss von Cyanid. Dieser Vorgang wird übrigens industriell für die Verkupferung von Gegenständen aus Zn und Fe benutzt, die vergoldet werden sollen, und in Paris existiert hierfür eine bedeutende Industrie. Wenn man den Ueberschuss von KCN vergrössert, so wird die Kupferabscheidung schwieriger und schliesslich hört sie ganz auf; die Reaktion verläuft ebenso auch bei leichtem Cyanidüberschuss. Dies haben wir an zwei verschiedenen Stellen unserer Arbeit betont, ein Widerspruch findet sich darin nicht. Betreffs der Anwendung einer unlöslichen Anode existiert bekanntlich ein klassisches Verfahren der Kupferfällung in Gegenwart eines Ueberschusses von KCN .

Dies sind die Tatsachen, an die wir gedacht haben, als wir sagten, dass das Cu aus seinen

Cyanidlösungen ebenso gut mit löslicher wie mit unlöslicher Anode ausfällt.

Vergleichen wir jetzt die Elektrolyse der Cyanide mit denen der Sulfate. Wir wissen, dass das Zn sich aus seiner Sulfatlösung abscheidet, wenn sie neutral oder schwach sauer ist. Bei grösserer H -Ionenkonzentration ist auch die geringste Zn -Abscheidung unmöglich. Beim Cu dagegen erhält man Metall auch bei Gegenwart von viel H_2SO_4 . Es ist nicht nötig, zur Erklärung die Mitwirkung eines Komplexions anzunehmen.

Ferner verhält sich eine Lösung von $AgCN$ in KCN , aus welcher sich das Metall mit Gleichstrom selbst bei einem grossen Ueberschuss von KCN abscheidet, wie eine Lösung von $CuSO_4$ in Gegenwart einer grossen Menge von H_2SO_4 . Demgegenüber verhält sich eine Lösung von $CuCN$ in KCN und $CuSO_4$ in verdünnter H_2SO_4 wie diejenige von $ZnSO_4$, das Metall scheidet sich nicht ab, sondern man erhält Wasserstoff. Es ist evident, dass in den Doppelcyaniden der Vorgang der Abscheidung sekundärer Natur ist, während er bei den Sulfaten primär ist, aber die Abscheidung findet stets statt und man kann nicht sagen, dass der Eintritt des Cu in den Komplex dasselbe an der Ausfällung verhindert.

Zur Stütze des Gesagten kann dienen, dass das reine Zn sich nicht in H_2SO_4 auflöst, wohl aber unter dem Einfluss von Wechselstrom, wie wir früher gezeigt haben¹⁾.

Le Blanc hat uns vorgeworfen, wir wären über die allgemein bekannte Tatsache erstaunt gewesen, dass die Komplexbildungskonstante bei den verschiedenen Metallen verschieden ist. Wir haben in unserer Arbeit vergebens nach der Ursache dieser Bemerkung gesucht, zumal Le Blanc die Metalle je nach ihrer Wirkung auf KCN in zwei Gruppen teilt: Solche, die sich in bemerkbarer Menge spontan unter H_2 -Entwicklung auflösen, und solche, die sich nicht so verhalten. Zur ersten Kategorie gehören Cu und Zn , zur zweiten Ag und Hg , die letzteren scheiden sich auf der Kathode ab, die ersteren tun das nicht. Wir werden nicht wieder auf diesen Punkt zurückkommen, auch nicht auf den Vergleich mit den Sulfaten; aber wir fragen uns, zu welcher dieser beiden Klassen das Co gehört, welches sich in KCN nur sehr schwach löst²⁾ und welches sich wie das Cu sowohl mit Gleichstrom wie auch mit Wechselstrom auflöst, aber sich selbst beim Ueberschuss von KCN nicht an der Kathode abscheidet. Wir sehen auch nicht, zu welcher Klasse das Fe gehört,

1) Bull. Soc. Chim. (3) 31, 359 (1904).

2) Siehe hierüber unsere Untersuchungen über die Auflösung der Metalle im Cyanid, die wir in unserer ersten Arbeit veröffentlicht haben: Ann. Chim. Physique (8), 3, 433 (1904).

welches sich wie *Co* verhält, da es anodisch unlöslich ist.

c) Wir haben in unserer früheren Arbeit gesehen, dass man bei der Wechselstromelektrolyse nur solche Versuche vergleichen darf, die in einer Serie gemacht sind, denn die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate sind wegen des grossen Einflusses der Stromdichte, der Temperatur und des verschiedenen physikalischen Zustandes, selbst bei demselben Versuch, sehr verschieden. Das bezieht sich nicht nur auf Nickel, sondern auf jede Wechselstromelektrolyse.

Was das Nickel anlangt, so stellen wir uns die Frage, ob die erhaltenen Versuche nicht etwa zufällig seien. Einige derselben wurden zweimal wiederholt und sie haben, wie zu erwarten war, zwar nicht dieselben Resultate gegeben, aber Resultate von derselben Grössenordnung; um Einwürfen zu begegnen, haben wir die Bedingungen dieser Versuche sehr genau festgehalten. Ferner haben wir unsere Versuche auf Drähte von sehr verschiedener Grösse und auf Platten ausgedehnt; das Aussehen der mit diesen vier Elektrodenarten, die aus verschiedenen Quellen stammen, erhaltenen Kurven lassen keinen Zweifel, dass unsere Resultate nicht zufällige sind, da man bei der Wiederholung zwar nicht identische, aber durchaus analoge Kurven erhält.

Ueber alle Punkte, welche Le Blanc kritisiert hat, können wir nur die Schlüsse unserer ersten Arbeit aufrecht erhalten und bestätigen, dass die Bildung eines Komplexions unnötig ist zur Erreichung von Wechselstromelektrolyse, der sich übrigens ebenso gut zur Erzeugung von Niederschlägen eignet wie von Gasen oder von löslichen Körpern.

B) Auflösung von Platin in Cyanid.

Wir haben in unserer vorigen Arbeit gezeigt, dass das *Pt* sich in Cyanid unter Einfluss von Wechselstrom auflöst infolge der Pulverisationen der Kathode, die eine Folge von Legierungsbildung mit Alkali- oder Erdalkalimetall ist. Diese Pulverisation hat die spontane Auflösung des *Pt* im Cyanid zur Folge. Das *Pt* bildet in der Lösung einen Komplex, der sich durch den Strom nicht zersetzen lässt, sondern in Lösung bleibt.

In einer neuen Notiz bemerkt Ruer¹⁾, dass die schwarze Färbung, die man bei der Elektrolyse von *KCN* mit Gleichstrom erhält, die man aber nicht beim Wechselstrom wiederfindet, vielleicht eine Zwischenstufe zu der Auflösung des *Pt* bildet. Wir haben jedoch die Ursache des verschiedenen Verhaltens ermittelt, nämlich dass die braune Färbung des *KCN*, die man

bei der Gleichstromelektrolyse erhält und die durch Polymerisation des Cyans verursacht ist, nicht entsteht, wenn man den Elektrolyten mittels *KOH* stark alkalisch macht. Bei der Elektrolyse mit Wechselstrom sind denn auch die anodisch erhaltenen Produkte mit Alkali in Berührung, welches kathodisch entsteht. Ausserdem setzt das Metall, welches sich an der Anode auflöst, eine äquivalente Menge Alkali in Freiheit, welches zur Verhinderung der Bildung von Polymerisationsprodukten beiträgt.

Wir haben auch in unserer Arbeit über die Darstellung von Baryumplatincyanoür gezeigt, dass ein kleiner Ueberschuss von Baryt vorteilhaft ist, dass bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Blausäure sich die Flüssigkeit vom Beginn der Reaktion ab schwarz färbt, eine Färbung, die verschwindet, wenn die Flüssigkeit alkalisch wird.

Gleichzeitig mit der Auflösung von *Pt* bilden sich erhebliche Mengen von Oxydationsprodukten des *Ba(CN)*₂, nämlich Karbonat und Nitrat. Wir haben die Zusammensetzung der neben diesen Reaktionen auftretenden Gase und ihr Verhältnis zu dem gelösten *Pt* untersucht. Zu bemerken ist, dass die entwickelte Menge *H*₂ ganz erheblich grösser ist, als der Reaktion (2) entspricht. Wir haben unter anderm einen Versuch unter folgenden Bedingungen gemacht:

Elektrolyt wie bei der Darstellung von Baryumplatincyanoür: 150 ccm.

Effektive Stromintensität: 4 Amp.

Stromdichte = 50 Amp (Mittel) pro Quadratdecimeter.

Dauer: 7½ Stunden.

Elektrizitätsmenge: 27 Amp.-Std.

Gelöstes Gesamt-*Pt*: 5,87 g.

Pro Amp.-Std. gelöstes *Pt*: 0,22 g.

Wir haben gesammelt:

1. 2940 ccm *H*₂ bei 0° und 760 mm.

2. Eine Mischung von 4630 ccm *H*₂ und 665 ccm *O*₂ bei 0° und 760 mm.

Wenn wir von den 7570 ccm *H*₂ 675 ccm abziehen, die der Auflösung von *Pt* nach Gleichung (2) entstammen, und 1350 ccm entsprechend dem entstandenen freien *O*₂, so bleiben 5565 ccm *H*₂ übrig, die demjenigen *O*₂ entsprechen, der zur Oxydation des Cyanids verbraucht ist. Diese Menge *H*₂, verglichen mit der theoretischen Menge für 27 Amp.-Std.

$$\frac{11150 \times 27}{26,8} = 11230 \text{ ccm}$$

würden einer Ausbeute gleichkommen nach folgenden beiden Reaktionen

*H*₂ aus der Wasserelektrolyse 11,8 %,

*H*₂ entstammend der Cyanidoxydation 48,8 %

1) Diese Zeitschr. II, 10 (1905).

Der dem *Pt* entsprechende H_2 repräsentiert nur 5,9 % des theoretischen H_2 . Wie wir bereits sagten¹⁾, kann diese Zahl nicht als eine elektrolytische Ausbeute betrachtet werden, da die Auflösung unabhängig vom Strom selbst ist. Sie kann nur als Erklärung dienen. Die hauptsächlichsten Reaktionen bei der elektrolytischen Oxydation des $Ba(CN)_2$ können wie folgt dargestellt werden:

Diese verschiedenen Produkte wurden nachgewiesen, aber die Analyse des Ganzen ist sehr schwierig, da man es mit der Anwesenheit erheblicher Mengen von Platincyankür, Baryumcyanid und Baryumhydroxyd zu tun hat. Die Ammoniakmenge ist sehr klein, entstammt vielleicht nicht unmittelbar der Reaktion (4).

Das Baryumkarbonat ist das einzige Oxydationsprodukt, das sich genau bestimmen lässt. Wir hatten 3,5 g gefunden und dieses schloss noch ungefähr 0,26 g *Pt*-Staub ein. Diese Menge ist viel zu klein, und es müssen in der Lösung noch andere Verbindungen existieren, die der Oxydation des Cyanids entstammen und die wir nicht ermitteln konnten. Wir glauben, dass ausser anderen sich darunter auch Baryumcyanat befindet. In der Tat gab auch die elektrolysierte Lösung, nachdem sie sich in der Wärme des Ueberschusses an $Ba(OH)_2$ und $Ba(CN)_2$ entledigt hatte, beim Kochen noch während längerer Zeit Karbonat. Das Baryumcyanat würde sich nach folgender Gleichung gebildet haben:

Diese würde eine Zwischenreaktion für Gleichung (3) bilden. Abgesehen von diesem letzten noch nicht aufgeklärten Punkt scheint uns der Mechanismus der Elektrolyse einer $Ba(CN)_2$ -Lösung mittels *Pt*-Elektroden und mit Wechselstrom vollkommen erklärt zu sein. Es ist interessant, die erhebliche Oxydation des Cyanids zu konstatieren, welche im übrigen vollständig unabhängig von der Auflösung des *Pt* zu sein scheint.

C) Auflösung von *Fe* in *KCN*.

Wir haben früher gezeigt, dass das *Fe* sich mit grosser Ausbeute in *KCN* löst, und dass sich das Metall quantitativ entsprechend folgender Gleichung auflösen kann:

Das *Fe* löst sich spontan in *KCN* nur spurenweise und verhält sich ebenso, wenn es als Anode

dient. Die Erforschung der Ursache der Auflösung mittels Wechselstroms scheint uns ein interessantes Thema zu sein. Wir haben deshalb, wie beim *Pt*, die Gase analysiert und unter Benutzung elektrolytischer Ventile elektrolysiert. Das Baryumsalz kann man hier nicht verwenden, weil Ferrobaryumcyanid unlöslich ist.

Für die Analyse der Gase benutzten wir einen Apparat, der 150 ccm einer Lösung von vier molekularen *KCN* enthielt. Sie wurde mit fünf effektiven Ampères, entsprechend einer Stromdichte von 20 Amp(Mittel)/qdm elektrolysiert; der Versuch dauerte 30 Minuten und die in Lösung gegangene Eisenmenge betrug 1,53 g, entsprechend einer Ausbeute von 65 %. Wir haben 333 ccm Gas bei 0° 760 mm Druck gesammelt.

Dieses Gasgemisch enthielt weder O_2 noch CO_2 , sondern bestand aus H_2 und Kohlenwasserstoffen, besonders CH_4 . Der in Freiheit gesetzte wie auch der gebundene H_2 entsprechen etwa 40 % des theoretischen Wertes, wie er sich aus der Elektrizitätsmenge berechnet. In Bezug auf das gelöste Eisen ist er also nur $\frac{2}{3}$ des theoretischen Volumens, berechnet nach Gleichung (6). Es ist möglich, dass der Rest niedergeschlagenes Carbid ist, das in dem dabei entstehenden Teer enthalten ist.

Der den gasförmigen Carbiden entstammende Kohlenstoff entspricht 1,5 bis 2 % des gelösten *Fe*. Diese hohe Zahl, zu der noch der im Zustande nicht flüchtiger Carbide vorhandene Kohlenstoff kommt, scheint darauf hinzuweisen, dass diese Produkte komplizierten Reaktionen entstammen, an denen der Kohlenstoff der Elektroden und derjenige des Cyanids teilnimmt.

Die Anwendung eines Ventils hat uns keine sehr guten Resultate gegeben. Wenn man auch eine stärkere anodische Auflösung wie bei Gleichstrom beobachtet, so steht diese Auflösung doch nicht in quantitativer Beziehung zu derjenigen, die man mit Wechselstrom erhält, zumal man noch eine Abnahme der Kathode findet. Wenn man einen von einem Wehneltunterbrecher gelieferten Strom benutzt, bekommt man eine sehr deutliche anodische Auflösung, die allerdings nicht sehr stark ist, aber ohne Verlust an der Kathode.

Diese Versuchsreihe gestattet noch nicht, den Grund der Eisenauflösung mit Sicherheit aufzufinden, aber es scheint sicher, dass es sich nur um eine anodische Auflösung handeln kann, denn wenn man auch gleichzeitig kathodische Auflösung hätte, so würde man, wie beim *Pt*, eine erhebliche H_2 -Entwicklung beobachten müssen und ausserdem eine anodische Oxydation des Cyanids, die aber nicht vorhanden sein kann, da die Bildung von Ferrocyanid fast quantitativ ist.

1) Ann. d. Chim. Phys. (8), 3, 465 (1904).

D) Auflösung von Pt in H_2SO_4 .

Margules beweist qualitativ, dass bei der Elektrolyse von H_2SO_4 die Pt -Elektroden unter gewissen Umständen an Gewicht verlieren können, und Ruer hat gezeigt, dass dieser Verlust bei Wechselstrom relativ erheblich ist, wenn man dem Elektrolyten ein Oxydationsmittel hinzufügt oder dem Wechselstrom die anodische Wirkung eines Gleichstroms überlagert.

In seiner Arbeit nimmt Ruer¹⁾ an, dass die Lösung des Pt anodisch ist, und der Bildung eines hypothetischen Ueberzuges mit einem ebenfalls hypothetischen Pt -Superoxyd zuzuschreiben sei, welches durch die gleichzeitige Wirkung von Gleichstrom mit Oxydationsmittel oder Gleichstrom mit der anodischen Komponente des Wechselstroms verursacht ist. Dieses Superoxyd, unlöslich in den Säuren, wird löslich, wenn es infolge der kathodischen Komponente des Wechselstroms zu Platinoxid oder -oxydul wird. Die anodischen und kathodischen Wirkungen können nicht getrennt werden; der Gleichstrom gäbe absolut nichts und der Wechselstrom müsse eine spezifische Wirkung haben.

Wir haben gezeigt, wie man weiter unten sehen wird, dass der Gleichstrom nicht nur keine Lösung der Anode erzeugt, sondern auch keine Pulverisation der Kathode. Indessen konnten wir keine spezifische Wirkung des Wechselstroms annehmen und haben geglaubt, dass die Aenderung der Stromdichte allein die Ursache der Zerstörung der Elektroden sei. Wir dachten, dass die Benutzung des Stromes eines elektrolytischen Ventiles ähnlich wie die Aenderung beim Sinusstrom uns für diesen Fall die Lösung des Problems vermitteln und ergeben würde, ob man es mit einer anodischen Auflösung oder mit einer kathodischen Pulverisation zu tun hat. Unsere Versuche waren beweisend. Die Kathode wurde schwarz, nahm aber an Gewicht zu, während die Anode sich auflöste. Die Auflösung ist also wohl anodisch, wie Ruer angibt, aber es existiert wenigstens in diesem Falle keine spezifische Wirkung des Wechselstromes und der Rest seiner Theorie, der sich auf Bildung eines hypothetischen Ueberzuges aus Pt -Superoxyd bezieht, welches unlöslich in den Säuren ist, ist unexakt, wie wir jetzt zeigen werden.

Ventil. Es war von vier Klappen gebildet, von denen jede aus einem Becher von 1500 ccm bestand, in welcher sich ein Bleicylinder von 8 cm Durchmesser befand, der in den aus einer gesättigten Ammoniumphosphatlösung bestehenden Elektrolyten 15 cm weit eintauchte. In der Mitte befand sich ein Aluminiumstab von 2 cm

Durchmesser, der ebenfalls 15 cm eintauchte. Die vier Klappen sind nach der Angabe von Leo Graetz¹⁾ zusammenmontiert. Der Wechselstrom wurde von unserem Transformator mit 28 oder 35 Volt geliefert²⁾. Wenn das thermische Ampèremeter 100 anzeigte, so gab das in denselben Stromkreis geschaltete elektromagnetische Ampèremeter je nach der Dauer der Periode, während der der Ventilstrom nicht unterbrochen war, 85 bis 90. Der von dem Ventil zurückgegebene Strom ist vollkommen analog dem Wechselstrom, aus dem er entstanden ist. Aber während mit dem letzteren jede Elektrode 42 Stromstöße in jeder Richtung erhält, erhält mit dem ersteren eine der Elektroden 84 negative Stromstöße und die andere 84 positive (vergl. Fig. 134).

Fig. 134.

Schematische Beziehung zwischen Ventilstrom und Wechselstrom.

Apparat und Elektrolyt. Der Elektrolyseapparat bestand aus einem Reagenzrohr von 3 cm Durchmesser und 40 ccm Inhalt, und wurde durch fließendes Wasser gekühlt. Die Elektroden waren zwei Pt -Bänder von 9 qcm wirksamer Oberfläche. Die Versuche wurden ausgeführt mit einer Stromintensität von 5 Amp. im Falle des Wechselstroms und des Ventils und mit 4,2 Amp. bei Gleichstrom. Zu allen Messungen diente dasselbe thermische Ampèremeter. Als Elektrolyt benutzten wir H_2SO_4 von 50 Gewichtsprozenten ($D = 1,41$), entweder allein, oder unter Zusatz gewisser Verbindungen, wie Chromsäure, Ammoniumpersulfat u. s. w. Die Versuchsreihen a, b und c wurden mit einer Flüssigkeit durchgeführt, die variable Mengen von Ueberschwefelsäure enthielt. Das Oxydationsmittel wurde in den beiden letzten Fällen

1) Diese Zeitschr. 9, 235 (1903) und Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 81 (1903).

1) Diese Zeitschrift 4, 67 (1897).

2) Diese Zeitschrift 10, 911 (1904).

Tabelle 1.
Auflösung von Platin.

	Elektrolyt	Gleichstrom			Ventil			Wechselstrom	
		Dauer Minuten	Anoden- verlust mg	Kathoden- zunahme mg	Dauer Minuten	Anoden- verlust mg	Kathoden- zunahme mg	Dauer Minuten	Gesamt- verlust mg
1	SO_4H_2 50% $D = 1,41$.	120	0	0	60	71	39	—	—
2	HCl	60	1,6	0	60	4,5	0	—	—
3	NO_3H $D = 1,41$	60	0	0	60	3,6	0	20	7,3
4	NO_3H (2 Vol) + H_2O (1 Vol)	—	—	—	60	64,7	18	15	4
5	SO_4H_2 50% + CrO_3	90	0	0	60	16,3	0	60	158
6	SO_4H_2 50% + SO_4Fe	—	—	—	30	9,5	1	30	1,5
7	SO_4H_2 + $S_2O_8Am^2$ (a)	—	—	—	60	82	24	30	19,8
8	SO_4H_2 + $S_2O_8Am^2$ { 1	—	—	—	30	9,5	0	30	31,5
9	200 g pro Liter $S_2O_8H_2$ { 2	—	—	—	30	46,5	6,5	30	9
10	(b) { 3	—	—	—	30	37,5	16,5	—	—
11	SO_4H_2 + $S_2O_8Am^2$ { 1	30	0	0	30	5	0	30	46
12	250 g pro Liter $S_2O_8H_2$ { 2	30	0	0	—	—	—	30	10,5
13	(c) { 3	—	—	—	—	—	—	30	6,5

mittels Ferrosulfat und Permanganat dosiert. Der Elektrolyt b enthielt 200 g und der Elektrolyt c 250 g Ueberschwefelsäure pro Liter. Einige Versuche machten wir auch mit konzentrierter oder verdünnter HNO_3 oder mit HCl . Die erhaltenen Resultate zeigt die Tabelle 1.

Gleichstrom. Abgesehen von HCl erhielten wir nirgends eine Lösung des Pt , noch einen Niederschlag von Pt -Schwarz an der Kathode, Tatsachen, die aber wohl bekannt sind.

Ventilstrom. Mit dem Strom aus dem Ventil haben wir im Gegenteil in allen Fällen eine mehr oder weniger erhebliche Auflösung der Anoden, und einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag auf der Kathode bekommen. Bei einer Lösung von nur H_2SO_4 wurde unter unseren Versuchsbedingungen mehr als die Hälfte des an der Anode aufgelösten Pt auf der Kathode niedergeschlagen. Zunächst ist die Menge des niedergeschlagenen Metalles relativ klein und wird nach und nach grösser. Das Metall in der Lösung strebt in Bezug auf seine Menge einem Grenzwerte zu, der nach den Bedingungen eines jeden Versuches verschieden ist. Die Lösung färbt sich braun durch Bildung von Pt -Sulfat.

HCl und HNO_3 , beide konzentriert, geben nur eine relativ schwache Auflösung. In mit gleichem Volumen Wasser verdünnten HNO_3 ist sie fast so gross als mit H_2SO_4 , aber die kathodische Abscheidung ist viel weniger reichlich. Es ist da zu beachten, dass bei Gleichstrom und bei Ventilstrom im Falle konzentrierter HNO_3 keine H_2 -Entwicklung stattfindet. Es bildet sich salpetrige Säure, die die Lösung blaugrün färbt. Bei verdünnter Säure ist die H_2 -Entwicklung reichlich, aber die blaue Färbung tritt nicht auf, sondern der Elektrolyt wird wie bei H_2SO_4 nur gelblich braun.

Die mit Chromsäure gesättigte H_2SO_4 gibt eine geringere Auflösung, als die Säure allein. Die interessantesten Resultate erhält man, wenn man der H_2SO_4 Ammoniumpersulfat zufügt. Die Versuchsreihen a und b wurden, ohne während des Versuchs zu analysieren, gemacht, und wir bemerkten nur, wie erheblich die Zerstörung des Oxydationsmittels war. Der Versuch a, verglichen mit der Wirkung der Säure allein zeigt, dass die Auflösung der Anode ein wenig erheblicher ist, die Abscheidung an der Kathode aber viel schwächer. Ausserdem sieht man, dass die Auflösung mit steigender Menge des Oxydationsmittels wächst, bei weiterer Steigerung ein Maximum durchläuft, um dann wieder zu fallen. So ist die Auflösung beim Versuch b_2 recht erheblich, während sie bei b_1 und besonders bei c_1 kaum merklich ist. An der Kathode ist in allen diesen Fällen die Abscheidung kleiner als mit H_2SO_4 allein. Die allmähliche Vernichtung des Oxydationsmittels gibt Resultate, die sich denjenigen mit nur H_2SO_4 nähern, wie der Versuch b_3 zeigt.

Zusammenfassend kann man aus diesen gut zusammenpassenden Versuchen entnehmen:

1. Der Ventilstrom hat eine spezifische Wirkung, verschieden von der des Gleichstroms, und erzeugt eine anodische Auflösung des Pt .

2. Die anodische Auflösung des Pt in H_2SO_4 , die durch kleine Mengen von Oxydationsmitteln erleichtert wird, wird durch einen stärkeren Zusatz verhindert.

3. Die Abscheidung des Pt wird durch das Oxydationsmittel, welches zerstört wird, gehindert. Diese Wirkung ist übrigens allgemein und zeigt sich auch bei Gleichstrom in einer grossen Menge von Fällen.

Wechselstrom. Wie Ruer gezeigt hat, begünstigt Anwesenheit eines Oxydationsmittels die Auflösung des Pt in H_2SO_4 . Doch vermindert die Zerstörung des Oxydationsmittels

die auflösende Kraft. Wie unsere Versuche mit dem Ventilstrom zeigen, handelt es sich einfach um eine Lösung des Metalles zu Pt -Sulfat, während die Elektrode Anode ist, und es zeigt sich kein höheres Oxyd des Pt , welches in den Säuren unlöslich ist und der Wirkung des Oxydationsmittels zuzuschreiben wäre. Die Anode bleibt im Gegenteil blank, und das Oxydationsmittel verhindert die Auflösung des Pt , wenn es in grosser Menge vorhanden ist. Es handelt sich also nicht um eine spezifische Wirkung des Wechselstromes, sondern um eine besondere Wirkung desjenigen Stromes, dessen Intensität variabel ist. Das gelöste Pt , welches im Falle der reinen H_2SO_4 sofort ausgefällt wird, bleibt hier in Lösung, denn die kathodische Stromarbeit wird durch die Reduktion des Oxydationsmittels verbraucht. Aber wenn der Gehalt an Oxydationsmittel kleiner wird, so überträgt sich die Reduktion zum Teil auf das Pt -Salz, welches teilweise gefällt wird. Daher die Verminderung der Auflösung, und die Entstehung des schwarzen Niederschlages, welcher um so mehr wächst, je öfter man denselben Elektrolyten benutzt.

Tabelle 2.
Reduktion von Ueberschwefelsäure.

Dauer des Versuches Minuten	Gehalt des Elektrolyten Gramm pro Liter	Mittlere Ausbeute Prozent	Natur des Stromes
Beginn	248	71	Gleichstrom
30	111		
30	78	16,7	
Beginn	248	71,6	Ventil
30	110		
Beginn	248	72,3	Wechselstrom
30	100		
30	65,6	17,1	
30	44,2	10,4	

Zerstörung der Ueberschwefelsäure.
Wie wir früher oben angedeutet haben, wurde in der Versuchsreihe c bei jedem Versuch die Zerstörung der Ueberschwefelsäure bestimmt. Man sieht aus den Resultaten der Tabelle 2, dass die Ausbeute erheblich erhöht wird und im Mittel 72% erreicht, für eine Konzentrationsabnahme von 250 auf 100 g/Liter. Ausserdem sieht man, dass die Ausbeute dieselbe für die drei Stromarten ist, aber während man mit Gleichstrom und Ventilstrom eine Mischung von O_2 und H_2 bekommt, gibt der Wechselstrom reinen, stark ozonisierten O_2 .

Verwendung der verdünnten H_2SO_4 .
Wenn man eine Lösung verdünnterer H_2SO_4 benutzt, als diejenige, die wir beim Ventilstrom benutzt hatten und eine durch einen Rotations-

kommutator erzeugten, diskontinuierlichen Strom verwendet, indem man einfach den Strom unterbricht, aber seine Richtung nicht ändert oder auch dem Wechselstrom einen Gleichstrom überlagert, so bemerkt man in den beiden ersten Fällen an der Anode, im dritten an beiden Elektroden ein Häutchen von kolloidalem Aussehen, von rötlichbrauner Farbe, welches sich von Zeit zu Zeit löst und unlöslich im Elektrolyten zu sein scheint. In konzentrierterer Säure ist dieses Häutchen löslich. Wir konnten nicht genug davon zur Analyse sammeln, aber wir glauben, dass es eine Modifikation von Pt -Hydroxyd ist oder ein basisches Pt -Sulfat. In konzentrierterem Elektrolyt kann sich diese Verbindung nicht mehr bilden, wegen seiner Löslichkeit, und man erhält direkt Pt -Sulfat.

Beziehung zwischen Ventilstrom und Wechselstrom. Es bleibt noch zu erörtern, warum man grosse Verschiedenheit in der Ausbeute beim Ventilstrom und beim Wechselstrom bekommt. Wie wir gesehen haben, hat der Wechselstrom keine besondere durch seine Natur hervorgebrachte Wirkung, sondern verhält sich so, wie Ventilstrom, und seine Wirkung erklärt sich so, wie wir es gezeigt haben. Aber grosse Verschiedenheiten finden sich zwischen beiden, was die Natur des Elektrolyten und seine Veränderung anlangt. Beim Gleichstrom und beim Ventilstrom sind die beiden Flüssigkeiten vollkommen getrennt, und wenn die Produkte der einen Elektrode mit der anderen in Berührung kommen, so geschieht das nur nach verhältnismässig langer Zeit. Beim Wechselstrom dagegen befindet sich der anodisch gebildete Stoff gleich darauf an der Kathode. Wenn man qualitativ die Uebereinstimmung zwischen der Wirkung des Ventilstroms und des Wechselstroms feststellen kann, so folgt daraus noch nicht, dass die Wirkung auch quantitativ dieselbe ist. Einige Faktoren, wie Stromdichte, Temperatur, Zustand der Elektroden, Alkalität des Elektrolyten u. s. w., wirken, wie man weiss, auf jede Elektrolyse ein, und die Ausbeute, die man erhält, ist die Resultante der Wirkungen aller dieser Faktoren. Bei Gleichstrom ist man im stande, dieselben nach Bedarf zu ändern, und man kann so Kurvenscharen bekommen, die die Aenderung der Erscheinung mit der Aenderung der Faktoren darstellen. Dasselbe kann man mit Wechselstrom erreichen, aber aus Gründen, die wir oben genannt haben, nämlich wegen der schnellen Aufeinanderfolge anodischer und kathodischer Vorgänge an der Elektrode, kann man gewisse Faktoren nicht beliebig festlegen, speziell nicht die Natur des Elektrolyten, die immer an beiden Elektroden gleich ist; die Ausbeutekurven, ebenso wie ihre Maxima, werden deshalb verschieden sein, je nach der Natur des Stromes.

E) Ueberlagerung von Wechselstrom durch Gleichstrom.

Fussend auf der Tatsache, dass das *Pt* sich in H_2SO_4 bei der Wechselstromelektrolyse auflöst, wenn man ein Oxydationsmittel hinzusetzt oder wenn man einen Gleichstrom überlagert, entnimmt Ruer aus seinen Versuchen, dass der

Fig. 135.

Anordnung für die Ueberlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom.

Gleichstrom eine rein oxydierende Wirkung ausübt. Das hat nichts Ueberraschendes, da er die beiden Elektroden abwechselnd als Anoden benutzt; wenn er sie als Kathoden benutzt hätte, so würde er im Gegenteil bemerkt haben, dass

Fig. 136.

Ueberlagerung von Wechselstrom durch Gleichstrom.

der Gleichstrom unter dieser Bedingung eine reduzierende Wirkung ausübt, und das *Pt* würde sich aus einer Sulfatlösung abgeschieden haben.

Wir haben nach dem Grunde der *Pt*-Auflösung in H_2SO_4 unter gemeinsamer Wirkung von Wechselstrom und Gleichstrom gesucht. Er ist sehr einfach. Sehen wir zunächst über die Wirkung selbst hinweg und betrachten wir

den Fall allgemein. Wir senden durch unseren Apparat (Fig. 135) einen Strom (Fig. 136), dessen Intensität J sich sinusförmig ändert: $mABCm'$. Wenn t die Dauer des Versuches ist, so ist die Elektrizitätsmenge

$$Q = J_{\text{mittel}} \times t.$$

Die drei Werte der Intensität stehen in der Beziehung

$$J_{\text{mittel}} = 0,9 J_{\text{eff}} = 0,64 J_{\text{maximum}}. \quad (7)$$

Diese drei J -Werte interessieren uns bei der Wechselstromelektrolyse. J_{maximum} gestattet, den grössten Wert der Stromdichte zu schätzen. J_{eff} wird durch den thermischen Apparat angezeigt. J_{mittel} gestattet die Berechnung der Ausbeute. Bei der folgenden Diskussion werden wir nur die mittlere Intensität in Betracht ziehen, die nach Gleichung 7 leicht zu berechnen ist.

Wenn wir unsere zwei Elektroden abwechselnd als eine der Elektroden des Gleichstroms benutzen, so wird sich dieser zwischen beiden verteilen und die Resultate der Ueberlagerung der beiden Ströme wird einer Sinuskurve (Fig. 136) entsprechen, deren Achse parallel gegenüber der Achse des ursprünglichen Stromes verschoben ist, darüber hinaus, wenn die Elektrode als Kathode, herunter, wenn sie als Anode benutzt wird.

Nehmen wir den letzten Fall an: Die Ueberlagerung eines schwachen Gleichstromes über den Wechselstrom wird das Resultat haben, die Achse mm' nach nn' hin zu verschieben. Wenn die Intensität des Gleichstromes wächst, so wird ein Augenblick eintreten, der leicht zu berechnen ist, wo die Achse bei oo' liegt, und unser Strom wird an den eines Ventils erinnern und wie Gleichstrom mit Wechselstrom wechselnder Intensität wirken. Er wird sich von dem Ventilstrom nur durch seine Frequenz, die die Hälfte von der mit dem Ventil erhaltenen Frequenz darstellt, und durch das Aussehen der Intensitätskurve. Wenn wir nun fortwährend das Verhältnis von Gleichstromintensität und Wechselstromintensität vergrössern, so wird man zuerst einen wellenförmigen Strom erhalten, so, als ob die Achse der Kurve bei pp' läge, und dann wird er mehr und mehr einem Gleichstrom ähnlich, wie er von einer

Dynamomaschine geliefert wird, deren Kollektorstreifen zu wenig zahlreich sind, um einen konstanten Gleichstrom zu erzeugen, wie man ihn z. B. durch einen Akkumulator erhalten würde.

Nimmt man *Cu*-Elektroden und H_2SO_4 als Elektrolyten, so wird man konstatieren, dass die beiden Anoden sich auflösen, entsprechend der Elektrizitätsmenge, die der Gleichstrom liefert,

während die Wirkung des Wechselstromes Null wird. Wenn dies festgestellt ist, so ist es leicht zu begreifen, in welcher Weise die Ueberlagerung des Wechselstromes durch Gleichstrom bei der Elektrolyse von H_2SO_4 mit *Pt*-Elektrode wirkt.

Die Anwendung des Gleichstromes gibt keine Auflösung des *Pt*. Ein Wechselstrom, der vergleichsweise schwach ist und ihm superponiert wird, gibt eine Auflösung, welche gleichzeitig mit der Intensitätsvergrößerung des Wechselstromes wächst, um dann ein Maximum zu durchlaufen, und darauf wieder abzunehmen und schliesslich Null zu werden, wie wenn man den Wechselstrom ganz allein benutzt.

Wenn der Wechselstrom vorherrscht, so bleiben die Elektroden nicht mehr glänzend, sondern werden infolge der Bildung von *Pt*-Schwarz schwarz.

Wenn wir, anstatt den Wechselstrom zu steigern, den Gleichstrom erhöhen, so finden wir eine Auflösung, die zuerst Null ist, nach und nach wächst, ein Maximum durchläuft, um dann wieder abzunehmen, und zwar auf Null, wenn die Intensität des Wechselstromes klein wird gegen diejenige des Gleichstromes.

Wir haben noch eine interessante Tatsache zu betrachten. Wenn man die Menge des aufgelösten *Pt* vergleicht mit der Intensität des Gleichstromes, so findet man, dass für einen kleinen Wert des letzteren, besonders wenn gleichzeitig ein Wechselstrom hoher Intensität einwirkt, die Menge des gelösten *Pt* erheblich ist und 50% des theoretischen Wertes erreichen kann. In dem Maasse, wie man den Gleichstrom vermehrt, strebt dieses Verhältnis der Null zu.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die durch Ueberlagerung von Wechselstrom mit Gleichstrom erzeugte Wirkung dieselbe ist, wie diejenige eines Stromes mit wechselnder Intensität, und diesem Wechsel der Stromdichte verdankt man die Auflösung des *Pt* in H_2SO_4 . Gleichstrom löst kein *Pt* auf, Wechselstrom ebensowenig. Aber die Ueberlagerung der beiden liefert einen wellenförmigen Strom, welcher es auflöst, und die Auflösung durchschreitet ein Maximum bei einem bestimmten Verhältnis zwischen den Intensitäten dieser beiden Ströme.

F) Auflösung von Blei in Säuren.

Wir haben gezeigt¹⁾, dass das Blei im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen sich in *KCN* unter dem Einfluss von Wechselstrom nicht löst. Dagegen in Säuren, wo die anderen

Metalle nichts geben, liefert Blei interessante Reaktionen.

Schwefelsäure. Die Elektrolyse durch Gleichstrom liefert an der Anode Bleisuperoxyd, an der Kathode mehr oder minder schwammiges Blei, und diese Zusammenstellung bildet den elektrischen Akkumulator. Derselbe gibt einen Teil der Energie, welche man für diese Formierung aufgewandt hat, wieder ab, und diese Umkehrung wird von der Bildung von $PbSO_4$ an beiden Elektroden begleitet. Zusammengefasst lauten die Reaktionen:

nach der bekannten Sulfattheorie von Gladstone und Tribe.

Der Wechselstrom verursacht einen Angriff des Bleis durch die Säure unter Bildung von $PbSO_4$ und H_2 . Das sehr dichte $PbSO_4$ löst sich leicht von den Elektroden ab und fällt auf den Boden der Elektrolysezelle. Die Elektroden werden blank, und man bemerkt, dass der Angriff an gewissen Punkten besonders stark ist. Diese Tatsache ist bereits von Wilson angegeben worden.

In einer ersten Versuchsreihe haben wir einen geschlossenen Elektrolyseur benutzt, um den Vorgang an der entwickelten Menge H_2 zu verfolgen. Zu Beginn des Versuches ist die H_2 -Entwicklung um so erheblicher, je grösser die Stromdichte ist, und nimmt um so mehr ab, je kleiner diese wird, nimmt mit der Zeit ab, um nach mehr oder weniger langer Zeit Null zu werden. So haben wir für einen gegebenen Apparat gefunden, dass die Gasentwicklung bei einer Stromdichte von 20 Amp/qdm nach 50 Minuten aufhört, bei einer Stromdichte von 30 Amp/qdm nach 30 Minuten. Im ersten Falle betrug die Temperatur schliesslich 48°, im zweiten Falle 55°. Da wir gefunden hatten, dass die Ausbeute direkt von der Temperatur abhängig zu sein scheint, haben wir einen zweiten Versuch mit einem innen und aussen durch fliessendes Wasser gekühlten Apparat gemacht. Wenn bei einem Versuch Temperaturgleichgewicht erreicht ist, so erhält die Ausbeute einen den übrigen Bedingungen entsprechenden konstanten Wert. Die Versuche der Tabelle 3 sind mit einer Schwefelsäure der Dichte 1,21 ausgeführt (Akkumulatorsäure).

Bei Betrachtung dieser Tabelle sieht man den grossen Einfluss der Stromdichte, aber jenseits 50 Amp/qdm findet keine merkliche Erhöhung der Ausbeute mit der Stromdichte mehr statt, man kann dann allerdings die Temperaturerhöhung schwer vermeiden. Mit 5 Amp/qdm wird die Gasentwicklung unbedeutend, und das gebildete Sulfat ist mit reduziertem Blei verunreinigt. Bei 1 Amp/qdm bildet sich eine Kruste, die an der Elektrode festhaftet.

1) Ann. Chim. Phys. (8), 3, 473 (1904).

Tabelle 3.
Auflösung von Blei in Schwefelsäure.

Temperatur zum Schluss Grad	Intensität		Elektroden- fläche qcm	Stromdichte Amp/qcm	Dauer Minuten	Blei			Ausbeute Prozent
	eff.	Mittel				gelöst %	theoretisch %	pro Amp.- Stunde g	
13	5,4	4,9	50	9,8	105	11,7	33,0	1,37	36
15	11,6	10,5	50	21	60	17,7	40,5	1,68	44
18	15,0	13,5	50	27	60	24,5	53,9	1,82	47
15	12,4	11,2	24	47	30	12,9	21,6	2,30	60
17	10,8	9,7	10	97	15	5,9	9,4	2,43	63
25	19,3	17,4	10	174	10	7,2	11,2	2,44	64

Wegen der besonderen Wirkung der Temperatur und der Stromdichte haben wir die Ansicht ausgesprochen, dass die Bleisulfatbildung auf Bildung von Ueberschwefelsäure zurückzuführen ist. Da sich diese Hypothese nicht experimentell bestätigen liess, sind wir durch eine Versuchsreihe zu einer Erklärung gekommen, die auf der Akkumulatortheorie von Gladstone und Tribe fusst¹⁾.

Chromsäure. Unter der Voraussetzung, dass die Unlöslichkeit von $PbSO_4$ in der verdünnten Säure eine der Ursachen für diese leichtere Bildung bei der Wechselstromelektrolyse ausmacht, haben wir versucht, andre Säuren zu benutzen, mit denen Blei unlösliche Salze bildet. Chromsäure mit 200 g/Liter wurde in einem gut gekühlten Apparat mittels zwei Pb -Elektroden von 50 qcm mit einer Stromstärke von 15 Amp. elektrolysiert. Unter diesen Bedingungen werden die Elektroden nicht angegriffen, aber die Chromsäure wird reduziert, und gleichzeitig entwickelt sich reichlich ozonisierter Sauerstoff. Wenn der Apparat unter diesen Bedingungen 2,5 Stunden funktionierte, so wurden 11,5 g Chromsäure reduziert, was einer Ausbeute von ungefähr 27 % entspricht.

Wenn man statt der Chromsäure eine Mischung von Bichromat und H_2SO_4 benutzt, so erhält man Reduktion, aber gleichzeitig einen Angriff der Elektroden unter Bildung von $PbSO_4$. Die Bichromate allein geben nichts.

Verschiedene Säuren. In Phosphorsäure ist der Angriff des Bleis ebenfalls erheblich, aber im Gegensatz zu H_2SO_4 findet die Reduktion in der Kälte und in der Wärme statt. Arsensäure verhält sich ähnlich. Die Auflösung ist weniger stark, und das gebildete Arseniat ist mit einer grossen Menge reduzierten Bleis gemischt. Der H_2 , welcher sich entwickelt, enthält reichlich Arsenwasserstoff.

Theorie der Bleiauflösung. Wie wir gezeigt haben, kann die Auflösung des Pb in H_2SO_4 und H_3PO_4 mit der Theorie der doppelten Sulfatbildung erklärt werden. Es existiert keine

Beziehung zwischen der Auflösung von Pb und derjenigen von Pt in H_2SO_4 , denn das Pb verhält sich gleichartig beim Gleichstrom und beim Strom eines Ventils. An der Anode bildet sich PbO_2 , an der Kathode H_2 , und anscheinend hat die Aenderung der Stromdichte keine merkliche Wirkung. Wenn man den Gleichstrom, nachdem er eine ganze Zeit lang in einer Richtung hindurchgegangen ist, umkehrt, so findet man, dass das während der ersten Phase gebildete PbO_2 zu schwammigem Pb reduziert wird.

Diese Reduktion geschieht nicht direkt, sondern erfolgt so, dass erst das PbO_2 in $PbSO_4$ und dann dieses in Pb umgewandelt wird. Das Salz, welches sich als Zwischenprodukt bildet, lässt sich recht schwer reduzieren, und wenn man das Experiment mit wachsender Stromdichte durchführt, so bildet sich zuerst eine Mischung von $PbSO_4$ mit reduziertem Blei, dann reines Sulfat bei gleichzeitigem Blankwerden der Elektroden. Dieser Versuch lässt sich ebenso gut durchführen mit einem Quecksilberkommutator, der mit der Hand bedient wird, und Akkumulatorstrom, als mit dem Strom eines elektrolytischen Ventiles.

Die Stromfrequenz hat einen gewissen Einfluss, und wenn die Dauer der Stromperiode lange genug ist, so bildet sich erst eine dünne Schicht von PbO_2 und dann O_2 . Wenn man die Dauer vermindert, so bildet die Schicht sich ebenfalls, aber die Entwicklung von O_2 wird klein. Die Ausbeute des gelösten Bleis muss also grösser werden, dann ein Maximum durchlaufen, um schliesslich wieder abzunehmen, wie es die Regel bei der Wechselstromelektrolyse ist.

Wir haben somit die Kurven erklärt, die in unserer vorigen Veröffentlichung mitgeteilt waren¹⁾.

Diese Theorie, die auf der verhältnismässig schwierigen Reduktion des $PbSO_4$ fusst, wird durch folgende Tatsachen geschützt.

1. Wir haben gesehen, dass in allen Fällen, also bei Gleichstrom oder dem Strome des regelmässig funktionierenden Ventilstromes oder Wechselstrom die Ausbeute für kleine Stromdichten Null ist, dann grösser wird, indem ein Produkt entsteht, welches weniger und weniger reduziertes Blei enthält, um schliesslich in guter Ausbeute das rein weisse Salz zu geben.

2. In allen drei Fällen strebt die Ausbeute nach Null zu, wenn man die Temperatur erhöht, da das $PbSO_4$ in der Wärme leichter reduziert wird, als in der Kälte.

3. Mit den anderen Säuren sind die Resultate ähnlich, H_3PO_4 gibt bei niedrigen Stromdichten ein Produkt, gemischt mit Blei, wohingegen die Wirkung der Temperatur so gut wie Null ist.

1) Compt. rend. 138, 419 (1904).

1) Diese Zeitschrift 10, 918.

Das leicht reduzierbare Bleiarseniat scheint man nicht mit Wechselstrom bekommen zu können, wenigstens nicht unter den von uns innegehaltenen Bedingungen und mit der Wechselzahl 42. Man erhält nur Reduktionsprodukte der Arsensäuren und Wasserstoff, welcher Arsenwasserstoff enthält.

Zusammenfassend findet man, dass der Wechselstrom in Bezug auf die Auflösung von Blei in Säuren eine spezifische Wirkung hat, in dem Sinne, dass Reduktion und Oxydation fortwährend an derselben Elektrode aufeinander folgen, die zur Bildung des erhaltenen Produktes nötig sind. Dies ist der einzige derartige Fall, den wir in unseren Versuchen beobachtet haben. Man kann an die Bildung von Harnstoff durch Wasserentziehung des Ammoniumkarbonats erinnern, die von Drechsel¹⁾ beobachtet wurde, wobei berücksichtigt werden muss, dass in diesem Falle die gebildeten Stoffe löslich sind und von einer zur anderen Elektrode übergeführt werden können. Harnstoff wurde von Millot²⁾ bei der Elektrolyse von Ammoniak mit Kohlenelektrode und mit Gleichstrom erhalten, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Ammoniumkarbonat.

G) Elektrolyse organischer Säuren.

Abgesehen von der allen Sauerstoffsäuren gemeinsamen Reaktion, bei welcher das Anion auf das Wasser unter Rückbildung der Säure und Bildung von O_2 wirkt, erleiden die meisten organischen Säuren spezielle Reaktionen, von denen die meisten nicht reversibel sind; ihre Salze verhalten sich ähnlich.

Wir glaubten, dass die eine oder die andere dieser Säuren mit Wechselstrom interessante Resultate geben würde.

Versuchsanordnung. Der Apparat, den wir für diese Versuchsreihe benutzten, bestand aus einem Probierrohr von 150 ccm Inhalt, zwei Pt-Streifen von 0,4 cm Breite und 11 cm Länge dienten als Elektroden, ihre wirksame Oberfläche betrug 9 qcm, was einer Stromdichte von 1 Amp (Mittel) pro Quadratcentimeter entspricht, wenn man mit 10 Amp (eff.) arbeitet. Unter diesen Bedingungen erwärmt sich der Elektrolyt beträchtlich von 60 bis 70°, trotzdem der Apparat in einem Strom von fliessendem Wasser stand. Auf diese Weise wurden alle unsere Versuche durchgeführt. Wenn wir eine kleinere Stromdichte wählten, so werden wir das bei den einzelnen Versuchen erwähnen.

Die bei allen Versuchsreihen erhaltenen Gasvolumina sind beträchtlich, die Ausbeute ist berechnet nach der H_2 -Entwicklung.

Ameisensäure und ihre Salze. Bei Gleichstrom werden diese Stoffe nach folgenden Gleichungen zersetzt.

Diese Reaktionen wurden von vielen Forschern bestätigt. Der Sinusstrom von 42 Perioden pro Sekunde ergibt dieselben Produkte in hoher Ausbeute unter den oben genannten Bedingungen. Als Elektrolyt benutzten wir eine Lösung mit ungefähr 250 g Ameisensäure und 10 ccm H_2SO_4 pro Liter, ferner eine Lösung mit 336 g $KCOOH$ pro Liter und schliesslich eine in der Kälte gesättigte Lösung von $Ba(HCOO)_2$.

Mit Ameisensäure erhielten wir im Mittel einer Versuchsreihe ungefähr 60 ccm Gas Mischung pro Minute. Nach der vorgenommenen Analyse sind ungefähr 55% Wasserstoff, von der nach dem Faradayschen Gesetz aus der Elektrizitätsmenge berechneten entstanden, und 9% O_2 . Letzterer entstammt der sekundären Elektrolyse des Wassers. Die Zerstörung des Formiats geschieht also mit 46% der Theorie.

Wenn der Versuch eine gewisse Zeit dauert, so werden die Elektroden rauh und die Ausbeute nimmt ab. So betrug in einem Versuch die pro Minute entwickelte Gasmenge nach $\frac{1}{2}$ Stunde nur noch ungefähr die Hälfte von der beim Anfang entwickelten.

Wenn man die Stromdichte erniedrigt, so nimmt die Ausbeute schnell ab. Mit 0,5 Amp.-qcm erhält man nur 10 bis 12%, mit 0,25 Amp.-qcm nur 5% Ausbeute.

Mit Kaliumformiat sind die Resultate äusserst wechselnd; die Elektroden bedecken sich schnell mit einer schwachen Lage von Kohlenstoff, die Ausbeute nimmt schnell ab, und man muss daher vor jedem Versuch die Elektroden ausglühen, was ihnen ihre ursprünglichen Eigenschaften wiedergibt. Innerhalb 30 Versuchen blieb die Ausbeute stets in derselben Grössenordnung. Der abgeschiedene Kohlenstoff haftet nicht an der Elektrode, sondern verbreitet sich durch die ganze Flüssigkeit und setzt sich schliesslich am Boden ab. Das entwickelte Gas ist fast reiner H_2 , mit sehr kleinen Mengen O_2 und CO_2 .

Die prozentuale Zerstörung der Ameisensäure, berechnet nach der H_2 -Entwicklung, ist bei verschiedenen Stromdichten folgende:

- 1 Amp (Mittel) pro Quadratcentimeter 80 bis 90%, 70 bis 80%,
- 0,5 Amp (Mittel) pro Quadratcentimeter 30 bis 40%, 50 bis 60%,
- 0,25 Amp (Mittel) pro Quadratcentimeter 10 bis 15%, 15 bis 20%.

Das Baryumformiat gibt pro Minute ungefähr 65 ccm einer Mischung von H_2 und CO_2 , die

1) Journ. prakt. Chemie (2), 22, 476 (1880).

2) Bull. Soc. Chim. (2), 46, 242 (1886).

aus dem H_2 berechnete Ausbeute beträgt 75 %. Die Flüssigkeit trübt sich gleich von Anfang an, und die Elektroden bedecken sich schnell mit einer Mischung von Kohle und Baryumkarbonat.

Bei den Formiaten ist die O_2 -Entwicklung unbedeutend und in allen Fällen ist die Bildung von CO_2 fast Null.

Oxalsäure. Die Lösung von 250 g und 10 ccm H_2SO_4 pro Liter, die in dem Apparat lauwarm war, da während des Stromdurchganges der Apparat nicht von fließendem Wasser umflossen war, gab in der Minute eine Gasmenge von ungefähr 135 ccm und die Zerstörung der Säure entsprach 80 % des theoretischen Wertes.

Essigsäure. Die Lösung von 40 % mit 2 % H_2SO_4 gibt nur wenig Gas, welches grösstenteils aus Knallgas besteht. Die Elektroden werden schnell rau und das Gasvolumen strebt der Null zu. Der Versuch ist also nicht interessant.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Elektrolyse von Ameisen- und Oxalsäure mit Wechselstrom leicht durchzuführen ist, die Resultate sind dieselben wie mit Gleichstrom und die Ausbeuten sind sehr hoch.

H) Verschiedene Reaktionen.

Abgesehen von der Auflösung der Metalle sind eine grosse Menge von Reaktionen durch Wechselstrom erzeugbar. Bei den stabilen Elektrolyten (Säuren, Salze und Alkalien) beobachtet man eine Entwicklung von Knallgas, aber die Ausbeute ist stets sehr schwach und strebt nach Null zu, infolge der Aenderung der Elektrodenoberfläche. Wenn der Elektrolyt oxydierbar oder reduzierbar ist, findet man Oxydation oder Reduktion. Diese Reaktionen können gleichzeitig oder nacheinander stattfinden und man hat einen Gleichgewichtszustand, der verschieden ist, je nach den Bedingungen der Temperatur, der Konzentration und der Stromdichte. Im Fall der Reduktion ist der sich entwickelnde Sauerstoff sehr oft ozonisiert.

Von den Vorgängen, deren Anwendung sich lohnt, nennen wir die Oxydation von SO_2 , von Ferrocyanium, von $FeSO_4$ und der Chloride und des Manganhydroxyds und -chlorids. Als Reduktionen sind zu nennen diejenige der Salpetersäure, Chromsäure, Arsensäure, Chlorsäure, der Bromate, Jodate, Ferrocyanium, Ferrisulfat, Kaliumpermanganat, der Nitrate und Persulfate der Alkalien u. s. w. in saurer oder alkalischer Lösung. Bei den Wasserstoffsäuren oder ihren Salzen entwickelt sich das Metalloid, welches in letzterem Falle unter Bildung von Sauerstoffverbindungen absorbiert wird.

Als stabile Elektrolyte nennen wir Schwefelsäure, Sulfate, Chlorate, Perchlorate, Chromate, welche reine Knallgase geben.

Die meisten Reaktionen scheinen ohne technische Bedeutung zu sein wegen der hohen Stromdichte, deren sie selbst bei kleiner Ausbeute bedürfen. Indessen können gewisse Reaktionen mit einer hohen Ausbeute durchgeführt werden. Als solche haben wir die Reduktion der Chromsäure und diejenige der Ueberschwefelsäure gefunden. Wir haben diese Reaktionen bereits früher beschrieben und wollen nicht wieder darauf zurückkommen.

I) Schlüsse.

Im Verlauf unserer verschiedenen Untersuchungen haben wir gezeigt, dass der Wechselstrom sich verschieden verhält, je nach der Reaktion, zu welcher man ihn benutzt, und wir haben in dieser und der früheren Arbeit die Theorie seiner Wirkung in jedem einzelnen Fall besprochen. Wir werden jetzt ganz allgemein die Beziehungen anführen, die zwischen den verschiedenen Strömen vom Gesichtspunkt ihrer chemischen Reaktionswirkungen aus existieren.

1. Der unterbrochene Strom kann in gewissen Fällen eine andere Wirkung als gewöhnlicher Gleichstrom wegen der Verschiedenheit der Stromdichte haben. So z. B. erzeugt er anodische Auflösung von Pt in H_2SO_4 und verstärkt die Zerstäubung einer Pt -Kathode in alkalischer Lösung, sowie ihre Auflösung bei Gegenwart von Cyanid. Wahrscheinlich wirkt ein häufig unterbrochener Strom ebenso, wie wir es bei einem Strom beobachtet haben, in dessen Kreis sich ein Wehnelt-Unterbrecher befand. Ein mechanischer oder Quecksilberunterbrecher wird ebenfalls einen Strom von mehr oder weniger regelmässiger Form geben, wie der Inverter und wird ähnliche Reaktionen hervorrufen wie der unterbrochene Strom. Es ist anzunehmen, dass andere Reaktionen ebenfalls durch diese Aenderung der Stromdichte beeinflusst werden können.

2. Der Sinusstrom und der durch einen Inverter erzeugte Strom haben dieselbe elektrolytische Wirkung. Dasselbe gilt für den Sekundärstrom eines Transformators, in dessen Kreis sich ein Wehnelt-Unterbrecher befindet.

Wenn indessen im vorliegenden Fall die den beiden Teilen entstammenden Elektrizitätsmengen gleich sind, so haben die Intensitäten ihr Maximum, und die Dauer eines jeden Teiles einer Periode ist verschieden, so dass in den beiden Fällen die Form der Kurve nicht dieselbe ist.

So konstatiert man bei der Elektrolyse von Baryumcyanür, dass die Auflösung der beiden Pt -Elektroden verschieden ist.

3. Der Wechselstrom hat keine spezifische Wirkung. Allenfalls kann man so die Elektrolyse der H_2SO_4 mit Bleielektroden charakterisieren, dass man aufeinanderfolgend Oxydation und Reduktion der Zwischenprodukte erhält. Es ist schwieriger, in diesem Falle die Umwandlung von Ammoniumkarbonat in Harnstoff zu erklären, da die Zwischenprodukte löslich sind und dieselbe Reaktion auch mit Gleichstrom stattfinden kann, indem die Produkte von einer zur anderen Elektrode diffundieren.

Bei diesen Wirkungen des Wechselstromes scheint die Aenderung der Stromdichte keinen Einfluss zu haben, so weit es die Natur der Reaktion selbst betrifft.

4. In gewissen Fällen scheint die Aenderung der Stromdichte eine beträchtliche Wirkung auf die Elektrolyse zu haben. Aber dies ist keine spezielle Eigentümlichkeit des Wechselstromes, wie wir gesehen haben.

5. Allgemein gesprochen, sind die bei der Wechselstromelektrolyse gefundenen Vorgänge die Resultate der anodischen und kathodischen Wirkung, die an derselben Elektrode fortwährend aufeinander folgen. Die während einer Halbperiode abgeschiedenen Ionen finden sich in unmittelbarer Nähe von Ionen entgegengesetzten Zeichens, die das Bestreben haben, sich mit ersteren unter Entladung zu vereinigen und so den ursprünglichen Elektrolyten zurückzubilden. In dem Fall wird keine merkbare Wirkung eintreten. Wenn man eine neue Verbindung haben will, muss man Bedingungen wählen, dass die ersten Ionen bereits ihre Ladung abgegeben haben und sich so in Sicherheit befinden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten haben einen erheblichen Einfluss. Die Reaktionen verlaufen

desto vollständiger, je kleiner die Wechselzahl ist, wodurch den freien Ionen Zeit gelassen wird, sich zu entladen.

Eine erhöhte Stromdichte erleichtert ebenfalls die Entladung der freien Ionen und vermehrt ihre Menge pro Flächeneinheit.

Bei den Reaktionen ändert die Elektrode ihre Natur im Verlauf eines Versuches. Die Oberfläche hat das Bestreben, schwammig zu werden, so dass sich das System am Ende nicht mehr in demselben Zustand befindet wie am Anfang. Die Resultante der anodischen und kathodischen Wirkung ist nicht mehr dieselbe, sei es die Folge der katalytischen Wirkung, sei es die Folge der Verringerung der Stromdichte, hervorgerufen durch die schwammige Oberfläche des Metalles.

6. Was die Frage über die Nutzbarkeit der Wechselstromelektrolyse anlangt, so ist es noch verfrüht, sie zu beantworten; abgesehen von dem theoretischen Wert finden die meisten Reaktionen, die man bisher beobachtet hat, ausser der Darstellung von Platinbaryumcyanür keine Anwendung. Die lösende Wirkung auf *Pt* und *Pb* in H_2SO_4 und auf *Pt* und *Fe* in Cyanid und die Aenderung der Oberfläche der Elektroden sind das Interessanteste; wenn man sie auch mittels anderer Ströme erhalten kann, so sind sie am besten mit Hilfe von Wechselstrom erreichbar.

Wenn wir diesen Problemen das noch un-abgeschlossene Problem der elektrolytischen Gleichrichter zufügen, so wird man eine Anwendbarkeit dieser besonderen Art der Elektrolyse wohl voraussagen dürfen.

Paris, den 18. Mai 1905.

(Eingegangen: 20. Mai.)

BEITRAG ZU DER TITRIMETRISCHEN BESTIMMUNG VON $NaOH$ NEBEN Na_2CO_3 .

Von Dr. Karl Novotny.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

legentlich einer Arbeit über die Kaustizierung von Soda, über die demnächst berichtet werden wird, suchten wir nach einer Methode, die $NaOH$ und Na_2CO_3 nebeneinander zu bestimmen geeignet wäre.

Eine derartige titrimetrische Methode ist von Cl. Winkler angegeben worden. Derselben haben sich auch schon Lunge und Schmid bei einer ähnlichen Arbeit bedient. Sie wird in folgender Weise ausgeführt: Zunächst bestimmt man die Gesamtalkalität der $NaOH$ und Na_2CO_3 enthaltenden Lösung durch Titration mit einer Mineralsäure mit Methylorange als Indikator. Dann versetzt man eine andere Probe der genannten Lösung mit $BaCl_2$ und titriert

mit Oxalsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Nach Treadwell kann auch mit Salzsäure titriert werden. Durch den Zusatz von $BaCl_2$ werden die CO_3^{--} als $BaCO_3$ gefällt, und dieses soll von der tropfenweise zugefügten Säure nicht angegriffen werden, so dass nur die OH' in Reaktion treten. Da durch diesen Zusatz Ba^{++} in die Lösung kommen und mit den OH' des Aetznatrons die Dissoziationsprodukte des $Ba(OH)_2$ bilden, also eigentlich Actzbaryt sich in der Lösung befindet, trachtete ich anfangs danach, einen möglichst geringen Ueberschuss von $BaCl_2$ zuzufügen, da ich fürchtete, die Kohlensäure der Luft könnte den Actzbaryt als $BaCO_3$ fällen und somit einen Fehler in die Titration bringen. In diesem Falle konnte ich