Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma.

Von

F. FOERSTER und F. JORRE.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Einleitung.

Die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, da sie kaustisches Alkali und Chlor gesondert zu liefern vermag. Es ist daher selbstverständlich, daß die Technik seit Jahren diesen Vorgang mit großem Eifer und entsprechenden Erfolgen studiert hat; ob es ebenso selbstverständlich ist, daß aus den hierbei geleisteten großen Summen wissenschaftlicher Forschung die Wissenschaft selbst so wenig unmittelbaren oder mittelbaren Nutzen gezogen hat, wie es der Fall ist, muß dahingestellt bleiben.

Im Anschluß an die im Dresdener Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen ohne Diaphragma lag es viel zu nahe, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse an einem eingehenderen Studium des Diaphragmenprozesses zu prüfen, als daß wir an diesem hätten vorbeigehen können. Wir haben daher ein solches unternommen und wollen im Folgenden die dabei gewonnenen Ergebnisse mitteilen, so wenig diese auch den Anspruch machen, das von uns betretene Gebiet in abgeschlossener Behandlung vorzuführen, und so sehr wir uns dabei bewußt sind, den beteiligten Kreisen der Technik nicht viel Neues zu bringen.

2. Theoretischer Teil.

Wenn auch über die Grundzüge der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Diaphragma mancherlei Mitteilungen vorliegen, u. a. in den Untersuchungen von FOGH,¹ und auch die eine oder andere Erfahrung der Technik im Laufe der Zeit bekannt geworden ist, so ist doch eine eingehendere Theorie dieser Dinge unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden.

A. Die chemischen Vorgänge im Kathoden- und im Anodenraum.

Bei der Elektrolyse einer Alkalichloridlösung, bei welcher Kathoden- und Anodenraum durch ein poröses Diaphragma von einander getrennt sind, entsteht in jenem, der aufgewandten Strommenge entsprechend, Alkalihydrat und freier Wasserstoff, und dieser verteilt das Erstere rasch in der Kathodenlösung. So gelangt Alkalihydroxyd an das Diaphragma und dringt durch dieses in einem gewissen Betrage in den Anodenraum ein, und zwar teils auf dem Wege der Stromleitung, teils durch einfache Diffusionsvorgänge. Die Alkalichloridelektrolyse mit Diaphragma unterscheidet sich also von derjenigen ohne ein solches eigentlich nur graduell, und zwischen den Erscheinungen bei beiden Vorgängen müssen Zusammenhänge existieren. In einem Fall verschwindet sehr nahe alles an der Kathode gebildete Alkali und an der Anode frei werdende Chlor, und es entstehen als Produkte der Elektrolyse in der früher dargelegten Weise² Chlorsauerstoffverbindungen. Beim Diaphragmenprozess aber gehen nur gewisse Teile des kathodisch entstehenden Alkalis und des anodischen Chlors als solche verloren, und der von ihnen verbleibende Rest stellt den wertvollsten Teil der Stromausbeute dar. Wodurch diese Verluste beeinflusst werden, soll unten in Abschnitt B behandelt werden; hier soll nun zunächst das Schicksal der in den Anodenraum gelangenden Hydroxylionen verfolgt werden.

Es soll dabei, um die Betrachtungen und die später zu deren Prüfung vorzunehmenden Experimente möglichst einfach zu gestalten, davon ausgegangen werden, daß die Anoden völlig unangreifbar sind, aus Platiniridium bestehen. Ferner soll in dieser Arbeit die Erörterung des Temperatureinflusses auf die Vorgänge unterlassen, und es sollen diese als bei gewöhnlicher Temperatur, etwa bei 20°, sich abspielend allgemein angenommen werden.

¹ Dissertation. Jena 1889.

² *Z. anorg. Chem.* 22, 1.

Bei hoher Chloridkonzentration im Anfang der Elektrolyse wird im Anodenraum zunächst so gut wie ausschließlich vom Strom durch Entladen von Chlorionen freies Chlor gebildet. Dieses sättigt die Anodenlauge und entweicht dann aus der Anodenzelle, deren Inhalt dauernd durchmischend. Gleichzeitig wandern Alkaliionen durch das Diaphragma aus, und so verarmt die Anodenlösung im Verlauf der Elektrolyse verhältnismäßig schnell an Alkalichlorid. Anders ist es bei der diaphragmenlosen Elektrolyse, wo anfangs infolge der Hypochloritbildung die Hälfte, später durch die Chloratbildung $\frac{5}{6}$ des entladenen Chlors wieder in den Ionenzustand zurückkehren, die Chloridkonzentration also viel langsamer abnimmt.

Ein weiterer sehr wichtiger Unterschied beider Arbeitsweisen besteht darin, daß, da die Löslichkeit des freien Chlors in wässrigen Chloridlösungen eine nicht unerhebliche ist, die bei Beginn der Elektrolyse durch das Diaphragma in geringer Menge eindringenden Hydroxyle sich in der Anodenzelle einem Überschuß von Chlor gegenüber befinden. Alsdann erfolgt nach unseren früheren Angaben¹ im Sinne der Gleichung:

die Bildung von freier unterchloriger Säure. Dieser Reaktionsverlauf wurde bisher nur aus theoretischen Gründen gefordert; daß diese Vermutung aber der Wirklichkeit entspricht, zeigt der folgende Versuch: 50 ccm eines Chlorwassers, welche eine 0.0632 g Sauerstoff äquivalente Menge an freiem Chlor enthielten, wurden mit so viel Normalnatronlauge versetzt (4.0 ccm), daß der Gleichung (1) entsprechend auf zwei Äquivalente Chlor ein Äquivalent Alkali kam, und unmittelbar darauf 10 Minuten lang mit einem kräftigen Luftstrome behandelt. Dieser hätte alles etwa frei gebliebene Chlor austreiben müssen; nach der Behandlung mit Luft fand sich aber in der Lösung 0.0632 g Hypochloritsauerstoff, sie hatte also nach dem Alkalizusatz kein ungebundenes Chlor mehr enthalten, und der gesamte aktive Sauerstoff war in ihr als freie unterchlorige Säure vorhanden, wovon wir uns nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren überzeugen konnten.

Im weiteren Verlauf der Elektrolyse dringt nun immer mehr Alkali in die Anodenzelle, während in dieser die Lösung in dem Maße, als ihre Chloridkonzentration geringer wird, immer größere

¹ *Journ. pr. Chem.* 59, 88.

Chlormengen zu lösen vermag. Diese Zunahme der letzteren aber erfolgt langsamer als die der einwandernden Alkalimengen, so daß diese einem immer geringeren Chlorüberschuß entgegentreten können. Wenn nun hierbei der Punkt erreicht wird, an welchem die Menge der vom Diaphragma her einwandernden Hydroxyle so groß wird, daß je eines derselben weniger als zwei Äquivalente freien Chlors beim Eintritt in die Anodenlauge vorfindet, so beginnt auch unterchlorigsaures Salz in der Lösung zu entstehen. Dieses tritt nun aber einem inzwischen verhältnismäßig sehr groß gewordenen Überschuße von freier unterchloriger Säure gegenüber und diese oxydiert es schnell zu Chlorat.

Da der Vorgang nach der Gleichung

erfolgt, und die frei werdende Salzsäure wieder unterchlorige Säure abscheidet, so erreicht er sein Ende, wenn $\frac{1}{3}$ des Hypochlorits der Oxydation anheimgefallen ist. Die Menge der verbrauchten unterchlorigen Säure wird dabei wieder ersetzt, und das Endergebnis ist so, daß aller dann noch vorhandene Hypochloritsauerstoff als freie unterchlorige Säure vorliegt, und der anfangs in Form von unterchlorigsaurem Salz anwesende aktive Sauerstoff nachher als Chloratsauerstoff sich in der Lösung befindet.

Diese Verhältnisse werden durch folgenden Versuch beleuchtet: Eine nach BALARD hergestellte Lösung von freier unterchloriger Säure enthielt in 100 ccm neben 0.0352 g Chloratsauerstoff 0.4584 g Hypochloritsauerstoff, d. h. ungefähr soviel, wie sich in Gestalt von unterchloriger Säure bei der Elektrolyse von Chlorkalium mit Diaphragma und Platinanoden in 100 ccm der Anodenlauge ansammelt. Diese Lösung wurde mit Chlor gesättigt, und nahm soviel davon auf, als 0.1104 g Sauerstoff äquivalent war. Von ihr wurden 50 ccm, welche also enthielten:

0.2292 g	Sauerstoff in Form von HOCl
0.0176 g	„ „ „ „ HO ₃ Cl
0.0552 g	„ äquivalent dem gelösten Chlor
0.3020 g	insgesamt,

mit soviel Normalnatronlauge (6.9 ccm) versetzt, als gerade hinreicht, sämtliches gelöstes Chlor in unterchlorigsaures Salz zu verwandeln, und dann sofort eine Viertelstunde lang mit einem Luftstrom behandelt.

Hierauf enthielt die Lösung:

0.2294 g	Sauerstoff in Form von	HOCl
0.0687 g	„ „ „ „	RO ₂ Cl
0.0041 g	„ „ „ „	ROCl
<hr/>		
0.3022 g	insgesamt.	

Es war also die Menge der unterchlorigen Säure unverändert geblieben, und das anfänglich aus der Einwirkung des Alkalis auf das freie Chlor hervorgegangene Hypochlorit hatte sich fast vollständig in Chlorat verwandelt. Nach 2 Stunden enthielt die Lösung gar kein unterchlorigsaures Salz mehr.

Wenn nun die im Laufe der Elektrolyse durch das Diaphragma gelangenden Alkalimengen immer größer werden, wird die unterchlorige Säure immer langsamer zunehmen, indem das eindringende Hydroxyd allmählich in größerem Umfange zur Bildung von Hypochlorit als zu derjenigen von unterchloriger Säure führt. Entsteht schließlich jenes ausschließlich, so hat damit die Konzentration der unterchlorigen Säure in der Anodenlauge ein Maximum erreicht; denn von nun an wird eine weitere Steigerung des eindringenden Hydroxyds auch gewisse Teile der vorher angehäuften unterchlorigen Säure neutralisieren und somit in die Chloratbildung mit hineinbeziehen; von jetzt ab wird die Menge der unterchlorigen Säure stetig sinken.

Es kann, wie man sieht, auch dann noch aller Hypochloritsauerstoff als unterchlorige Säure in der Anodenlösung bleiben, wenn alles eindringende Hydroxyl zur Bildung unterchlorigsauren Salzes verbraucht wird.

Soweit Letzteres der Fall ist, werden auf zwei in den Anodenraum einwandernde Hydroxylionen zwei Äquivalente des freigewordenen Chlors verschwinden, also die Chlorausbeute in gleichem Maße abnehmen wie die Alkaliausbeute. So lange aber noch freie unterchlorige Säure neu entsteht, müssen nach Gleichung (1) auf je ein in die Anodenlösung gelangendes Hydroxylion zwei Äquivalente Chlor verbraucht werden, und in dem hierdurch gegebenen Umfange muß die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Das wird nach dem eben Dargelegten besonders in der ersten Zeit der Elektrolyse der Fall sein, und später wird sich die Chlorausbeute der Alkaliausbeute immer mehr nähern.

Hierzu kommt, daß außer dem leicht und schnell oxydierbaren Hypochlorit auch das in der Anodenlösung vorhandene Chlorid mit

der Zeit und in geringem Umfange der Einwirkung der unterchlorigen Säure anheimfällt. Diese verläuft nach der Gleichung

und die hierbei freiwerdende Salzsäure giebt mit anderer unterchloriger Säure freies Chlor:

Dabei würden aber auf 12 verschwindende Äquivalente Hypochloritsauerstoff 6 Äquivalente Chlor frei, also gerade soviel, als vorher bei der Bildung jener zuviel verbraucht waren. Es wird also auch durch diese als sekundär zu bezeichnende Chorentwicklung die Chlorausbeute der Alkaliausbeute wieder genähert.

Andererseits findet eine Verminderung der Chlorausbeute dadurch statt, daß $\text{Cl}\bar{\text{O}}$ -Ionen, so gering auch ihre Konzentration in der Lösung der freien unterchlorigen Säure ist, an den anodischen Entladungsvorgängen teilnehmen. Dadurch wird sonst zur Chlorabscheidung benutzte Stromarbeit zur Entwicklung von Sauerstoff und zur Rückbildung freier unterchloriger Säure aufgewandt, ohne daß dadurch die auch sonst stattfindende Bindung des in der Anodenlauge gelösten Chlors durch die einwandernden Hydroxyle eingeschränkt würde.

Die vorangehenden Betrachtungen haben solche Arbeitsbedingungen zur Voraussetzung, bei denen, dem praktischen Zweck des Diaphragmenprozesses zufolge, die Gewinnung von Alkalihydrat und Chlor noch einigermaßen erfolgreich betrieben werden kann. In je mehr überwiegendem Maße das im Kathodenraum entstehende Alkali in den Anodenraum dringt, um so weniger sind jene Vorbedingungen erfüllt. Es läßt sich aber ohne weiteres voraussagen, daß — unverminderte Chloridkonzentration vorausgesetzt — dann allmählich die freie unterchlorige Säure verschwinden und immer größere Anteile von ihrem Salz in der Lösung bleiben werden, wodurch hier die Konzentration der $\text{Cl}\bar{\text{O}}$ -Ionen eine starke Vermehrung erleidet. Die bei ihrer anodischen Entladung frei werdende unterchlorige Säure wird dann immer mehr an Stelle der anfänglich durch den Chlorüberschuß erzeugten bei der Chloratbildung treten. Bei unseren Versuchen sind wir diesen, offenbar den Uebergang zur diaphragmenlosen Alkalichloridelektrolyse bildenden Vorgängen fern geblieben.

Für die anodischen Entladungsvorgänge kommen nun aber neben den ClO^- -Ionen noch die Anionen des Wassers und, bei länger fortgesetzter Elektrolyse, auch diejenigen des dabei sich stetig anreichernden Chlorats in Betracht.

Auf der Entladung einer gewissen Menge von OH^- -Ionen beruht, wie HABER und GRINBERG¹ als sehr wahrscheinlich dargethan haben, die anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen. Sind diese noch reichlich konzentriert, so treten nur Spuren von Sauerstoff auf; erst bei etwa normaler Salzsäure wurde bei den Versuchen der genannten Forscher die Sauerstoffentwicklung so erheblich, daß sie praktisch in Betracht kommt. Ihre uns hier besonders interessierenden Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Konzentration, bezw. Sättigungsgrad der Salzsäure	Anteil der Hydroxylentladung an der anodischen Stromarbeit in %, bei der Stromdichte von	
	0.2 Amp./qcm	0.02 Amp./qcm
$\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure (3.65 g HCl in 100 ccm)	1.7	0.9
$\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure, zu $\frac{2}{3}$ mit Natrium gesättigt (1.22 g HCl + 3.90 g NaCl in 100 ccm)	5.6	4.4
$\frac{1}{3}$ -norm. Salzsäure (1.22 g HCl in 100 ccm)	16.9	9.8
$\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure (0.365 g HCl in 100 ccm)	33.5	34.8

Diese Versuche zeigen, wie die anodische Sauerstoffentladung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure ihrem Umfange nach bestimmt ist durch das Anodenpotential und das Konzentrationsverhältnis der Cl^- - und der OH^- -Ionen in der Lösung.

In einer neutralen Alkalichloridlösung ist nun die Gelegenheit zur Sauerstoffentladung günstiger als in einer äquivalenten Salzsäurelösung. Die Konzentration der Chlorionen ist zwar in beiden Fällen sehr nahe gleich. Dagegen ist in der Salzsäure die Konzentration der Hydroxylionen durch die große Menge der H^+ -Ionen gegenüber derjenigen in reinem Wasser und in neutralen Lösungen außerordentlich vermindert

¹ Z. anorg. Chem. 16, 198 u. 329.

In einer neutralen Alkalichloridlösung wird daher bei höherer Molekularkonzentration als in einer Salzsäurelösung bei der Elektrolyse an der Anode Hydroxylentladung eintreten. Ihr entgegen vermag die Anwesenheit von unterchloriger Säure zu wirken, und zwar sowohl durch die verhältnismäßig leichte Entladbarkeit ihrer Anionen als auch durch die von ihr der Lösung erteilte geringe Wasserstoffionenkonzentration. Sofern aber Hydroxylionen des Wassers anodisch entladen werden, bleiben Wasserstoffionen in entsprechender Menge in der Lösung und zwar Chlorionen gegenüber; es entsteht also in der ursprünglich neutralen Flüssigkeit freie Salzsäure, während die äquivalente Menge Sauerstoff entweicht.

Eine solche anodische Salzsäurebildung muß natürlich in gewissem, freilich wohl nur sehr geringem Umfange auch bei der diaphragmenlosen Elektrolyse von Alkalichloridlösungen vor sich gehen. Dabei aber wird die Salzsäure aus dem vorhandenen Hypochlorit alsbald unterchlorige Säure abscheiden, es wird also auf 1 entladenes Hydroxyl 1 Äquivalent unterchlorige Säure frei werden, d. h. genau dasselbe eintreten, was geschehen wäre, wenn statt einem OH^- ein ClO^- entladen worden wäre. Auf den Verlauf des Vorganges wird daher eine etwaige Salzsäurebildung ohne nennenswerten Einfluß sein, und sie konnte bei der Betrachtung der diaphragmenlosen Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen ganz vernachlässigt werden.

Etwas anderes ist es aber in dem hier zur Erörterung stehenden Falle; denn hier findet die Salzsäure nur freie unterchlorige Säure in der Lösung vor; mit dieser muß sie alsbald nach Gleichung (4) wieder freies Chlor liefern. Es wird dabei aus 1 Mol. HOCl die bei ihrer Bildung verbrauchte Menge Chlor, also 1 Mol. Cl_2 , wieder abgeschieden, während an der Anode statt eines Cl^- ein OH^- entladen wird. Auf die Chlorausbeute hat also die anodische Salzsäurebildung dieselbe Wirkung, als wenn das zur Entstehung von 1 Mol. HOCl erforderliche Hydroxylion gar nicht mit Chlor reagierte, sondern von einem an der Anode entstandenen Molekül HCl sofort neutralisiert worden wäre. Durch etwa eintretende Salzsäurebildung wird also der durch die Entstehung freier unterchloriger Säure hervorgerufene besondere Chlorverlust verkleinert, die Chlorausbeute der Alkaliausbeute genähert. Die auf der Entladung von OH^- -ionen beruhende anodische Sauerstoffentwicklung hat also im vorliegenden Falle, zum Unterschiede von der durch

die ClO^- -Ionenentladung hervorgerufenen, keinen besonderen Mehrverlust an der Chlorausbeute zur Folge.

Wird die Chloridmenge in der Anodenzelle bei langer Fortsetzung der Elektrolyse sehr gering, während das Chlorat inzwischen, zuletzt gleichzeitig mit dem Auftreten reichlicherer Salzsäuremengen wohl auch durch primäre Bildung, sich immer stärker angereichert hat, so kann auch die Abscheidung der schwerst entladbaren Anionen, derjenigen der Chlorate, möglich werden. Sie kehren aber, während Sauerstoff entweicht, wieder in die Lösung zurück, und diese erhält dabei in entsprechendem Maße einen Gehalt an freien Wasserstoffionen. So lange noch in einer dieser äquivalenten Menge Chlorionen vorhanden sind, ist die Wirkung dieses Vorganges keine andere, als wenn statt der ClO_3^- -Ionen OH^- -Ionen des Wassers entladen worden wären. Wird die Chloridmenge gar zu gering, so bleibt freie Chlorsäure in der Anodenlösung, wir haben dann keine Chlorid-, sondern eine Chloratelektrolyse. Das dürfte aber nur dann eintreten, wenn vom Kathodenraum die Zuwanderung der Chlorionen fast ganz durch diejenige von Hydroxylionen verdrängt ist. Denn als wir 500 ccm einer bei 20° gesättigter Kaliumchloratlösung in einer als Anodenraum dienenden Thonzelle einer 20%igen Kaliumchloridlösung gegenüber mit 5 Amp. elektrolysierten, enthielt das aus der Anodenzelle entweichende Gas schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde 50% Chlor; so leicht kann schon eine kleine zuwandernde Chloridmenge die Entladung von Chlorationen zurückdrängen.

Wie immer nun diese verwickelten Verhältnisse zusammenwirken werden, so ist doch klar, daß die Chlorausbeute bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen mit der Alkaliausbeute nicht übereinzustimmen braucht, daß sie im allgemeinen etwas niedriger sein wird als diese, wofern überhaupt Hypochloritsauerstoff in der Anodenlauge sich zu halten vermag. Würde man aber während der Elektrolyse von außen dauernd freie Salzsäure zufügen, so würde sie die aus dem Kathodenraum eindringende Hydroxyle neutralisieren, ohne daß diesen ein Chlorverlust zu entsprechen hätte. Alsdann könnte man höhere Chlorausbeuten als Alkaliausbeuten erzielen. Jene werden am größten sein, wenn an der Anode so viel Äquivalente Salzsäure in einer bestimmten Zeit zugeführt werden, als in dieser Hydroxyle in die Anodenzelle einwandern, und wenn hier die Konzentration der Chlorionen immer so groß ist, daß eine Entladung von Hydroxylen des Wassers dadurch möglichst verhindert wird.

In der That macht die Technik hiervon, soviel bekannt ist, gelegentlichen Gebrauch.¹

Die bisher erörterten Vorgänge in den Anodenzellen müssen nun gewisse Abänderungen erfahren, wenn statt der unangreifbaren Anoden aus Platiniridium solche von Kohle benutzt werden. Ehe aber diese für die Praxis des Diaphragmenprozesses so wichtigen Verhältnisse besprochen werden können, muß zunächst durch Versuche an Platiniridiumanoden entschieden werden, ob wirklich, unserer Vermutung nach, die anodische Salzsäurebildung in neutralen Chloridlösungen so gering ist, daß sie das Verbleiben von Chlorsauerstoffsalzen in der Anodenlauge erlaubt.

B. Die Wirkungsweise des Diaphragmas.

Die Trennung der Kathoden- und der Anodenlösung, welche für die Herstellung von Alkalihydrat und Chlor durch Elektrolyse von Alkalichlorid notwendig ist, erfolgt bei dem hier in Rede stehenden technischen Prozeß durch ein poröses Diaphragma, welches heute im Großbetriebe wohl zumeist aus Cement besteht, dem man künstlich eine gewisse Porosität erteilt.

Um die Wirkungsart einer solchen porösen Zwischenwand etwas näher zu betrachten, soll sie zunächst als unendlich dünn angenommen werden, und ihre Poren sollen gestatten, daß der Strom die Ionen, welche er in der Lösung vorfindet, herüber und hinüber nach den betreffenden Elektroden befördert; sie seien aber zunächst als so fein gedacht, daß bei der herrschenden Stromstärke ein anderweitiger Austausch der Kathoden- und Anodenlösung nicht stattfindet.

Im Anfange der Elektrolyse kommen allein die Alkali- und die Chlorionen für den Stromtransport in Betracht. Sei die Überführungszahl der letzteren n , die der ersteren also $1-n$, so werden, wenn 1 Mol. Alkalichlorid an den Elektroden vom Strome zerlegt wird, also 1 Äquivalent Chlor an der Anode frei wird, n Chlorionen aus der Kathoden- in die Anodenzelle und $(1-n)$ Alkaliionen in der entgegengesetzten Richtung durch das Diaphragma wandern. Dadurch wird sich die Alkalichloridmenge in der Anodenzelle um $1-n$ Äquivalente vermindern, und in der Kathodenzelle, wo gleichzeitig 1 Äquivalent Alkalihydrat entsteht, um n Äquivalente. Ist

¹ Z. B. bei dem Prozeß von LE SUEUR, *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 293.

wie bei Kaliumchlorid n nahezu 0.5, so verschwindet an der Kathode wie an der Anode fast je die Hälfte des zersetzten Chlorids; ist, wie bei Natriumchlorid, $n > 0.5$, so ist die Chloridverminderung in der Kathodenzelle gröfser als an der Anode.

Es tritt nun aber sehr schnell eine Änderung der Verhältnisse ein, da das an der Kathode entstehende Alkali von dem aufsteigenden Wasserstoff alsbald im ganzen Kathodenraum verteilt wird, an das Diaphragma gelangt und hier an der Stromleitung in die Anodenzelle hinein teilnimmt. Dadurch wird, ähnlich wie oben für das Chlorid dargethan, auch das Alkalihydrat im Kathodenraum an Menge abnehmen, und infolgedessen wird, wie erwähnt, nicht nur die Alkali-, sondern auch die Chlorausbeute vermindert.

Infolge des Auswanderns von Hydroxylionen aus dem Kathodenraum wird hier die Chloridmenge langsamer abnehmen, als es ohne Dazwischenkunft der Hydroxyle geschehen wäre.

In der Anodenzelle wird für jedes eindringende und alsbald ja wieder verschwindende Hydroxyl ein Chlorion in der Lösung erzeugt, sei es, dafs infolge der Bildung von unterchloriger Säure nach Gleichung (1) ein bereits abgeschiedenes Chloratom in den Ionenzustand zurückkehrt, sei es, dafs für ein sonst abgeschiedenes Chlorion ein Hydroxyl des Wassers entladen wird, und die entstehende Salzsäure das ankommende Hydroxyl neutralisiert. Es wird also für die Chloridkonzentration der Anodenzelle das Ergebnis dasselbe sein, als wenn statt der Hydroxylionen die gleiche Zahl von Chlorionen einwanderten. Da jene aber eine gröfsere Wanderungsgeschwindigkeit haben als diese, wird auch in der Anodenzelle die Chloridkonzentration langsamer abnehmen, als wenn die Hydroxylwanderung unterbliebe. Nur soweit ein Teil der Chlorionen in Chlorationen übergeht, mufs wiederum eine Steigerung in der Abnahme der Chloridmenge stattfinden.

Von grofser Wichtigkeit ist nun die Frage nach dem Anteil, mit welchem das an der Kathode entstandene Alkalihydrat dem im Elektrolyten vorhandenen Alkalichlorid die Stromleitung abnimmt. Nach HITTORF beteiligen sich zwei gleichzeitig in einer Lösung vorhandene Elektrolyte an der Stromüberführung nach Mafsgabe ihrer Leitvermögen. Sei ursprünglich, ehe Alkalihydrat an das Diaphragma herankam, zur Überführung einer gewissen Elektrizitätsmenge 1 Äquivalent Alkalichlorid notwendig gewesen, so werden nun, wenn Alkali dem Chlorid sich beimischt, x Äquivalente desselben an der Stromleitung teilnehmen und ebensoviel Chloridäquivalente ver-

drängen, so daß von diesen nur noch $(1-x)$ Äquivalente die Stromleitung besorgen; es haben sich also Chlorid und Hydroxyd in dem Verhältnis $\frac{1-x}{x}$ in die Stromleitung geteilt.

Bezeichnen wir mit L_1 das Leitvermögen, welches das Chlorid aufweisen würde, wenn es unter den gegebenen Bedingungen allein in der Lösung wäre, und mit L_2 die entsprechende Gröfse für das Hydroxyd, so ist:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Seien die Molekularkonzentrationen des Chlorids und Hydroxyds c_1 bzw. c_2 , die Dissoziationsgrade α_1 und α_2 , so ist

$$L_1 = c_1 \alpha_1 \lambda'_{\infty} \quad \text{und} \quad L_2 = c_2 \alpha_2 \lambda''_{\infty},$$

wenn man mit λ'_{∞} bzw. λ''_{∞} die molekulare Leitfähigkeit von Chlorid bzw. Hydroxyd bei unendlicher Verdünnung bezeichnet. Daraus folgt:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \alpha_1 \lambda'_{\infty}}{c_2 \alpha_2 \lambda''_{\infty}}. \quad (a)$$

Die dieser Formel zu Grunde liegende Voraussetzung, daß die Elektrolyte in der Mischung das ihnen in reinem Zustande für die gleiche Konzentration zukommende Leitvermögen beibehalten, ist von SCHRADER¹ für verdünnte, und von HOPFGARTNER² auch für konzentriertere Lösungen, zumal von weitgehend dissoziierten Chloriden, als mit den Thatfachen genügend übereinstimmend gefunden worden. MAC GREGOR³ hat allerdings darauf hingewiesen, daß die Theorie hinsichtlich des elektrischen Leitvermögens ein rein additives Verhalten gemischter Elektrolyte niemals erlaubt, und hat eine strengere Berechnungsweise des Leitvermögens von Mischungen angegeben. Aber auch mit dieser gelangt man grade bei stark dissoziierten Chloriden zu theoretischen Schlusfolgerungen, welche mit HOPFGARTNER's Ergebnissen befriedigend übereinstimmen.⁴ In unserem Falle handelt es sich freilich um noch erheblich stärkere Lösungen, als die bei der letzteren Arbeit benutzten waren, aber man wird auch hier doch wohl in erster Annäherung die Formel (a) als gültig

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 498.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 115.

³ *Philos. Magaz.* 41, (1896), 276.

⁴ *Physical Review* 8, (1899), 129.

ansehen dürfen. Der Bruch $\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}}$ hat nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH für Kaliumlösungen bei 18° den Wert:

$$\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}} = \frac{123}{222} = 0.554$$

und für Natriumlösungen

$$\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}} = \frac{103}{201} = 0.512.$$

Wir erhalten dann für Kaliumlösungen:

$$\frac{1-x'}{x'} = 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}, \text{ also } x' = \frac{1}{1 + 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}},$$

und für Natriumlösungen:

$$\frac{1-x''}{x''} = 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}, \text{ also } x'' = \frac{1}{1 + 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}.$$

Das Verhältnis, in welchem sich der Strom zwischen Chlorid und Hydroxyd teilt, ändert sich, wie man sieht, schneller zu Gunsten des letzteren als dasjenige der Konzentrationen der Chlor- und Hydroxylionen.

Wollen wir nun hieraus die Stromausbeute an Alkali finden, so führt dazu folgende Überlegung: Würde die Stromleitung nur durch das Hydroxyd erfolgen, so würden, wenn wir die Überföhrungszahl des Hydroxyds mit n' bezeichnen, in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Alkalihydrat an der Kathode neu entsteht, n' Hydroxyde durch das Diaphragma auswandern; die in dieser Zeit herrschende Alkalistromausbeute A betrüge also

$$A = 100(1-n')\% . \quad (b^1)$$

Beteiligt sich nun statt eines Äquivalents des Hydroxyds von diesem nur der Bruchteil x an der Stromleitung, so wandern nur $x.n'$ Äquivalente Alkalihydrat aus, d. h. es wird

$$A = 100(1-xn')\% . \quad (b_1)$$

Die Überföhrungszahl des Hydroxyds dürfte bei den Alkalisalzlösungen wie diejenige anderer Anionen derselben² von deren Konzentration so wenig abhängig sein, daß wir sie als nahezu konstant betrachten und hier ihre bei großer Verdünnung gültigen Werte einsetzen können. Diese betragen nach KOHLRAUSCH für

¹ Praktisch ist diese Formel nicht zu bewahrheiten, wegen der weiter unten noch zu erörternden, niemals auszuschließenden Vorgänge der freiwilligen Diffusion.

² Vgl. auch W. BEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 1.

Kalihydrat 0.74 und für Natriumhydrat 0.84. Führen wir diese Zahlen, sowie die oben gefundenen Werte von x in die Formel (b₁) ein, so ergibt sich:

$$\text{für Kaliumlösungen} \quad A_K = 100 \left(1 - \frac{0.74}{1 + 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}} \right) \% \quad (b_2)$$

$$\text{und für Natriumlösungen} \quad A_{Na} = 100 \left(1 - \frac{0.84}{1 + 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}} \right) \% \quad (b_3)$$

Diese Gleichungen geben die Stromausbeuten an für den Augenblick, in welchem das durch Analyse zu findende Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Will man die während einer ganzen Elektrolyse herrschende Gesamtstromausbeute bestimmen so kann man dies nach einem für ähnliche Verhältnisse von OETTEL¹ angegebenen Verfahren thun. Dazu zeichnet man eine Kurve, für welche man die Zeiten, zu denen die jeweiligen Ausbeuten nach einer der obigen Formeln gefunden wurden, als Abscissen, die Ausbeuten selbst als Ordinaten auf Millimeterpapier aufträgt, schneidet aus diesem ein Rechteck heraus, dessen eine Seite die Ordinate im Anfangspunkt und dessen andere Seite die Abscissenachse bis zum letzten Bestimmungspunkt ist, wägt dieses, zerschneidet es dann längs der aufgezeichneten Ausbeutekurve und wägt den von dieser und der Abscissenachse begrenzten Teil des Papiers. Das Verhältniss beider Gewichte mit 100 multipliziert giebt die gesuchte Gesamtstromausbeute in Hundertteilen.

Soweit die für obige Gleichungen notwendigen Werte von α_1 und α_2 für unseren Fall von Interesse sind, wurden sie nach der Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ aus den vorliegenden Leitfähigkeitsbestimmungen von KOHLRAUCH² berechnet und sind im folgenden zusammengestellt; die Werte von c_1 und c_2 beziehen sich auf 100 ccm:

c_1	α_1 für KCl	α_1 für NaCl
0.40	—	0.447
0.35	0.655	0.490
0.30	0.672	0.512
0.25	0.686	0.548
0.20	0.701	0.587
0.15	0.720	0.631
0.10	0.741	0.677

¹ Zeitschr. Elektrochem. 1, 355.

² OSTWALD'S Allgem. Chem. II. (1), 731 u. 741.

c_2	α_2 für KOH	α_2 für NaOH
0.20	0.677	0.609
0.10	0.775	0.740
0.05	0.836	0.811
0.01	0.900	0.841

Man sieht, der Bruch $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ wird um so mehr unter 1 liegen, je mehr c_2 gegenüber c_1 zurücktritt, je größer also der Bruch $\frac{c_1}{c_2}$ ist. Die Änderungen des Wertes von $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ sind aber viel geringer als diejenigen des letzteren Bruches; es wird also nach obigen Formeln das Verhältnis der Konzentration des Alkalihydrates zu derjenigen des Alkalichlorids in erster Linie die Stromausbeute bestimmen, diese also immer mehr abnehmen, je mehr im Verlauf der Elektrolyse das Alkalihydrat steigt und das Chlorid sich vermindert. Bei gleichen Werten von $\frac{c_1}{c_2}$ wird, wie man sieht, die Stromausbeute für Natriumchloridlösungen niedriger liegen als für Kaliumchloridlösungen.

Da nur immer ein Teil des an der Kathode entstehenden Alkalihydrats durch das Diaphragma dringt, so ergibt sich, daß die Anbringung zweier, einen Mittelraum vom Kathoden- und Anodenraum abgrenzender Diaphragmen die Stromausbeute steigern muß; sie wird dies um so besser thun, je größer das Volumen des Mittelraumes ist, einen je geringeren Wert für c_2 hier eine bestimmte, aus dem Kathodenraum einwandernde Hydroxylmenge giebt. Einige Versuche WINTERLER'S¹ bestätigen diese Überlegung. Da aber eine auf diesem Wege herbeigeführte Steigerung der Stromausbeute durch eine Erhöhung der Spannung erkauft werden muß, ist es fraglich, ob es auf diesem Wege gelingen kann, die Energieausbeute an Alkali und Chlor beim Diaphragmenprozeß zu erhöhen.

Die bisherigen Ausführungen bedürfen streng genommen insofern einer kleinen Einschränkung, als die ihnen zu Grunde liegende Voraussetzung, daß vom Anodenraum her nur die Alkaliionen den Stromtransport besorgen, nicht genau richtig ist, sondern die hier auftretende freie Säure auch Wasserstoffionen dem Strome bietet. Diese müssen sich wieder mit den Alkaliionen in die Stromleitung teilen, und zwar in dem Maße, wie es durch das Verhältnis der Konzentrationen und Dissoziationsgrade der beiden in Frage kommenden Leiter und ihrer

¹ Zeitschr. Elektrochem. 5, 15 u. 49.

Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung gegeben ist. So lange aber in der Anodenlösung Hypochloritsauerstoff vorhanden ist, dessen Anwesenheit die Erörterungen des vorigen Abschnittes schon sehr wahrscheinlich machen, bleibt die Konzentration der Wasserstoffionen eine so geringe, daß ihre Beteiligung an der Stromleitung vernachlässigt werden darf. Sobald allerdings freie Salzsäure in irgend erheblicher Menge in der Anodenlösung verharren könnte, würde sie sich allmählich auch anreichern und schliesslich nach dem Kathodenraum dringen, und infolge der besonders grossen Wanderungsgeschwindigkeiten der H^+ -Ionen hier die Alkalistromausbeute stärker vermindern, als es durch das Auswandern der OH^- -Ionen der Fall gewesen wäre.

Ein Diaphragma muß nun aber eine nicht geringe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse besitzen. In Wirklichkeit kann also unsere obige Voraussetzung von einem unendlich dünnen Diaphragma niemals zutreffen, sondern ein solches wird stets eine endliche und zwar meist nicht unbeträchtliche Wandstärke besitzen. Als dann aber wird auch der Gesamtquerschnitt aller Poren nicht mehr so klein sein, wie er bei unserem idealen Diaphragma vorausgesetzt war, daß durch ihn bei einer bestimmten Stromstärke eben nur die den Stromtransport bewirkenden Ionen hindurch können.

Wie in dieser Hinsicht die Dinge bei der praktisch benutzten Diaphragmen liegen, kann man leicht durch folgende des Beispiels wegen durchgeführte Rechnung erfahren, bei der wir die bei unseren späteren Versuchen meist innegehaltenen Versuchsbedingungen voraussetzen wollen. Es fließen dabei durch 100 qcm Diaphragmenfläche bei 0.4 cm Wandstärke des Diaphragmas 1.6 Amp., und wir kommen der Wahrheit nahe, wenn wir annehmen, daß das Spannungsgefälle zwischen beiden Grenzflächen des Diaphragmas 1 Volt beträgt. Fließt ein Coulomb durch einen Querschnitt einer Chlorkaliumlösung, so müssen dazu die Ionen von 0.77 mg KCl diesen Querschnitt durchwandern; bei einer Stromstärke von 1,6 Ampère gehen also in jeder Sekunde 1.6×0.77 mg KCl durch jeden Querschnitt. Bei 1 Volt Spannungsgefälle über 1 cm ist die Wanderungsgeschwindigkeit:

des Chlorions = 0.00069 cm/Sek.

„ Kaliumions = 0.00067 „

Herrscht der Spannungsabfall von 1 Volt über 0.4 cm, so sind diese Geschwindigkeiten:

für das Chlorion = 0.00172 cm/Sek.

„ „ Kaliumion = 0.00168 „

d. h. die Ionen des Chlorkaliums können insgesamt unter diesen Bedingungen 0.0034 cm in einer Sekunde zurücklegen. Damit nun 1.6×0.77 mg KCl in jeder Sekunde durch 2 um 0.4 cm voneinander entfernte Querschnitte hindurchwandern können, müssen zwischen diesen Querschnitten:

$$\frac{0.4}{0.0034} \times 1.6 \times 0.77 \text{ mg KCl} = 0.145 \text{ g KCl}$$

auf der Wanderung, d. h. an der Stromleitung beteiligt sein.

Da nun das Porenvolumen der von uns benutzten PUKALL'schen Thonmasse durch Wägen der absorbierten Wassermenge zu etwa 20% bestimmt wurde, so sind in einem Diaphragmenabschnitt von $100 \text{ qcm} \times 0.4 \text{ cm} = 40 \text{ ccm}$ Volumen 8 ccm der Lösung absorbiert. Ist diese, wie bei unseren Versuchen, anfangs etwa 20-prozentig, so sind 1.6 g KCl in dem betrachteten Diaphragmenabschnitt vorhanden, von denen im vorliegenden Falle etwa 67 v. H. dissoziiert sind, d. h. es sind insgesamt 1.07 g Kalium- und Chlorionen vorhanden, von denen aber nur 0.145 g, also 13.5%, zur Stromleitung benutzt werden.

Diese Rechnung hat zur Voraussetzung, daß die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in einem porösen Diaphragma denen in der Lösung gleich sind. Das wird aber wohl kaum der Fall sein, sondern dort werden der Fortbewegung der Ionen jedenfalls auch größere Reibungswiderstände im Wege stehen als hier. Dazu kommt, daß die Wege der Ionen im allgemeinen eine größere Länge besitzen dürften, als der Wandstärke des Diaphragmas entspricht, da ja die Porenkanäle wohl nur zum geringsten Teil senkrecht, zumeist wohl schräg gegen die Grenzfläche des Diaphragmas gerichtet und in ihrem Lauf auch vielfach gewunden sein werden. Dadurch erscheint der oben berechnete Bruchteil der die Stromleitung bei unseren Versuchen bewirkenden Ionen als ein unterer Grenzwert.

In jedem Falle befinden sich im Diaphragma, und natürlicherweise auch im freien Elektrolyten Ionen, welche an der Stromleitung unbeteiligt sind, und sich unabhängig von dieser bewegen können. Sobald einmal die Poren des Diaphragmas sich mit Unterstützung der Kapillarität mit dem Elektrolyten gefüllt haben, so

werden neben den Überführungserscheinungen durch den Strom auch die Vorgänge der gewöhnlichen Diffusion zwischen Kathodenraum und Diaphragma einerseits und diesem und dem Anodenraum andererseits Platz greifen können.

Die auf diesem Wege durch einen Querschnitt hindurchdringenden Salzmengen sind gegeben:

1. Durch die Größe dieses Querschnittes selbst;
2. durch den zwischen beiden Seiten des Querschnitts herrschenden Unterschied in der Konzentration des betreffenden Salzes, durch das Konzentrationsgefälle;
3. durch den Diffusionskoeffizienten des betreffenden Salzes; und
4. durch die für den Vorgang zur Verfügung stehende Zeit.

Es entsteht nun zunächst die Frage, ob und inwieweit etwa zwischen den im Kathodenraum auftretenden verschiedenen Stoffen bei derselben Elektrolyse Unterschiede hinsichtlich ihrer Beteiligung an den Diffusionsvorgängen zu erwarten sind. Die Anodenlösung mag hier wieder als reine Chloridlösung betrachtet werden, da die Diffusion der Chlorsauerstoffsalze jedenfalls kaum von wesentlicher Bedeutung für das Ergebnis der Elektrolyse sein wird. Haben wir es mit einem gegebenen Diaphragma, also einem konstanten Querschnitt zu thun, so sind während desselben Zeitabschnittes für den Verlauf der Diffusion gemischter Lösungen die unter Nr. 2 und 3 genannten Faktoren maßgebend, von deren letzterem NERNST ja nachgewiesen hat, daß der bei Elektrolyten mit deren Wanderungserscheinungen in engstem Zusammenhange steht. Daher besitzen Alkalihydrate wegen der größeren Beweglichkeit des Hydroxylions einen höheren Diffusionskoeffizienten als die entsprechenden Chloride. Dieser Unterschied kommt hier aber verhältnismäßig wenig in Betracht, in Anbetracht der folgenden Umstände.

Zwischen den Chloridkonzentrationen im Kathoden und Anodenraum läßt man beim Diaphragmenprozeß nicht gern sehr große Differenzen bestehen; hier ist das Konzentrationsgefälle im allgemeinen nicht erheblich und wirkt dahin, im Diaphragma eine Chloridkonzentration zu erhalten, welche zwischen der im Kathoden- und im Anodenraum jeweilig herrschenden etwa in der Mitte liegt.

Ganz anders aber ist es mit dem vom Kathodenraum durch das Diaphragma nach der Anodenzelle herüberdiffundierenden Alkali-

hydrat. Da hier jedes eindringende Hydroxyd sofort verschwindet, besteht auch hier kein der weiteren Diffusion entgegenwirkender osmotischer Druck; es wird also hier mit Zunahme des Alkalis im Kathodenraum und entsprechend reichlicherem Einwandern desselben in die Poren des Diaphragmas zwischen diesem und dem Anodenraum ein immer größeres Konzentrationsgefälle für das Alkali sich herausstellen, und demgemäß seine freie Diffusion in die Anodenlösung hinein immer umfangreicher werden.

Werden also nicht nur durch die Stromleitung, sondern auch durch Diffusionsvorgänge die Verminderungen der Alkali- und der Chlorausbeute herbeigeführt, so entsteht die weitere Frage, in welchem Umfange jeder dieser Faktoren an den auftretenden Verlusten beteiligt ist. Hierüber läßt sich Bestimmtes nicht sagen, sondern nur soviel, daß ein stärkeres Hervortreten der im allgemeinen nur geringfügigen Diffusion wesentlich durch zwei Dinge begünstigt werden wird: Sie wird, wie es aus der oben angeführten Rechnung ohne weiteres folgt, einerseits umsomehr Bedeutung erlangen, je mehr Ionen für die Vorgänge der Diffusion zur Verfügung stehen, d. h. je größer das relative Porenvolumen verschiedener Diaphragmen¹ oder aber je größer bei gleichem relativen Porenvolumen die von einem Strome von gegebener Stärke durchflossene Diaphragmenfläche, je geringer also die auf das Diaphragma bezogene Stromdichte ist. Andererseits aber werden die Diffusionsvorgänge umsomehr hervortreten, in je längerer Zeit mit demselben Diaphragma eine bestimmte Alkalikonzentration im Kathodenraum erreicht werden soll, je größer also z. B. das Volumen der Kathodenflüssigkeit ist, oder mit je geringerer Stromstärke, also wiederum mit je kleinerer, auf das Diaphragma bezogener Stromdichte man arbeitet. Die letztere GröÙe ist also für die Ergebnisse des in Rede stehenden elektrolytischen Prozesses von besonderem Interesse, während die kathodische Stromdichte hierfür von gar keinem, die anodische, wie wir sahen, von nur geringfügigem Einfluß ist.

Die oben für die Alkalistromausbeute gegebene Formel (b) kann, wie man sieht, da sie nur einem Teile der Alkaliverluste Rechnung trägt,

¹ Dasselbe wurde bei gewöhnlichen Thonzellen zu 35–40% gefunden.

„ „ „ einem techn. Cementdiaphragma zu 26% „
 „ „ „ PUKALL'scher Thonmasse zu 20% „

für die wirklich erzielte Stromausbeute nicht uneingeschränkt maßgebend sein. Ihre Anwendung wird noch dadurch erschwert, daß die in die Formel einzusetzenden Molekularkonzentrationen von Alkalichlorid und -hydrat bei einem Diaphragma von endlicher Dicke offenbar nicht mehr diejenigen sind, welche in der Kathodenzelle herrschen, sondern die, welche in der an den Anodenraum angrenzenden Diaphragmenschicht bestehen, denn nur die von hier in den Anodenraum eindringenden Hydroxylmengen entsprechen wirklich den Alkaliverlusten. Die Chloridkonzentration wird in diesen Schichten derjenigen, welche im Anodenraum herrscht, um so ähnlicher sein, je dicker das Diaphragma ist, und insofern könnte das Aufrechterhalten einer konzentrierten Anodenlösung auch die Alkaliausbeute günstig beeinflussen. Die durchschnittliche Hydroxydkonzentration im Diaphragma wird hinter derjenigen in der Kathodenzelle etwas zurückbleiben, da ja immer nur ein Teil ihrer hier durch den Strom bewirkten Konzentrationsvermehrung mittels Wanderung der im Diaphragma befindlichen Lösung sich mitteilt, und da es ja stets einige Zeit erfordert, bis das bei einer bestimmten im Kathodenraum herrschenden Alkalikonzentration in das Diaphragma eingedrungene Hydroxyd dieses auch durchwandert hat. Dieses Zurückbleiben der im Diaphragma vorhandenen Hydroxydkonzentration wird nun aber umsomehr ausgeglichen werden, je mehr Zeit für die freiwillige Diffusion zur Verfügung steht. Alle diese Verhältnisse sind so verwickelt, daß sie in ihrem Zusammenwirken kaum genügend übersehen werden können; es kann daher die Formel (b) weniger zur genauen Berechnung der Ausbeuten benutzt werden, als zur vergleichweisen Schätzung des Einflusses dieser oder jener Änderung in den Versuchsbedingungen auf unter bestimmten Verhältnissen gewonnene Ergebnisse.

Mit diesen Darlegungen ist nun aber die Bedeutung des Diaphragmas für elektrolytische Prozesse nicht erschöpft. Denn es gesellt sich zu den bisher betrachteten Erscheinungen noch diejenige der schon vor vielen Jahren von G. WIEDEMANN und von QUINCKE etwas näher untersuchten, sogenannten elektrischen Endosmose.¹ Es besteht die Thatsache, daß wenn die Bahn eines einen wässerigen Elektrolyten durchfließenden Stromes an einer Stelle kapillar verengt ist, dadurch in der Richtung des positiven Stromes, also von der Anoden- nach der Kathodenabteilung ein Strömen der Anoden-

¹ Vgl. WIEDEMANN, *Elektrizität*, 2. Aufl., 1, 993 ff.
Z. anorg. Chem. XXIII.

lösung erfolgt. Das gleiche tritt natürlich ein, wenn statt einer einzigen Kapillare ein ganzes System von solchen, wie es in einem porösen Diaphragma vorliegt, zwischen die Elektroden eingeführt wird. Diese Strömung der Anodenlösung wirkt also dem die Stromverluste bedingenden Übertritt von Teilen des Elektrolyten aus dem Kathodenraum nach dem Anodenraum entgegen, ist also geeignet, die Stromausbeute zu erhöhen.

Die elektrische Endosmose treibt so lange Teile des Elektrolyten in den Kathodenraum, bis das Niveau der Kathodenlösung so hoch über das der Anodenlösung gestiegen ist, daß der hydrostatische Druck dieser Flüssigkeitssäule ihr das Gleichgewicht hält. Der so erreichte Druckwert kann ein verschiedener sein, je nach dem Material des Diaphragmas; er ist proportional dessen Dicke und umgekehrt proportional dem Quadrat des Querschnittes jeder einzelnen Kapillare; er wird also auch bei Diaphragmen aus dem gleichen Material verschieden sein können. Ferner ist dieser Druck proportional der Stromstärke und umgekehrt proportional der Leitfähigkeit der Kathoden- wie der Anodenlauge, soweit die bisher für Kupfer- und Zinkvitriollösungen ausgeführten Versuche hierüber ein Urteil ermöglichen.

Wir haben also beim Diaphragmenprozeß in der Alkaliausbeute das Endresultat dreier neben- und gegeneinander wirkender Einflüsse, von denen jeder wieder von den Versuchsbedingungen in besonderer Weise abhängt. Die Chlorausbeute ist gegeben durch die Alkaliausbeute, und erfährt noch durch die im Anodenraum sich abspielenden rein chemischen, bzw. elektrochemischen Vorgänge besondere Veränderungen.

3. Experimenteller Teil.

Sollten die schon der Theorie nach sehr verwickelten Verhältnisse bei der Alkalichloridelektrolyse mit Diaphragma durch Versuche näher geprüft werden, so war dazu nötig, daß wir uns durch dieselben eine möglichst eingehende Kenntnis von dem zeitlichen Verlauf des in Rede stehenden Vorganges erwarben, und zwar durch analytische Feststellung der Konzentrations- und Mengenänderungen aller bei dem Vorgang in Betracht kommenden Stoffe. Wir haben unsere hierauf zielenden Versuchsreihen vorderhand auf die Verhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt; dabei

dienten zunächst Platiniridiumplatten als Anoden, wie solche auch bei den theoretischen Erwägungen vorausgesetzt waren, und erst in einer späteren Versuchsreihe wurde der besondere Einfluss von Kohlenanoden einer näheren Prüfung unterzogen. Bei allen Versuchen bestanden die Diaphragmen aus PUKALL'scher Thonmasse; unsere Ergebnisse dürfen also nicht ohne Vorsicht auf andere Diaphragmen, z. B. solche aus Cement, übertragen werden.

A) Versuche mit Platiniridiumanoden.

a) Die angewandten analytischen Verfahren.

1. Untersuchung der Kathodenlösung. In der Kathodenflüssigkeit waren Alkalihydrat und Alkalichlorid zu bestimmen, was durch Titration mit Normalschwefelsäure, bezw. mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung leicht geschehen konnte.

2. Untersuchung der Anodenlösung. Schwieriger gestaltete sich eine genaue Analyse der nach einer bestimmten Stromwirkung verbleibenden Anodenlauge. In dieser war aufser freiem Chlor zu erwarten: entweder Chlorid neben Salzsäure und vielleicht etwas Chlorat, oder Chlorid neben unterchloriger Säure (vielleicht etwas Hypochlorit) und Chlorat. Vorversuche entschieden für die letztere Möglichkeit.

Das freie Chlor läßt sich, wie vielfache Versuche dargethan haben, und es auch lange bekannt ist, aus seinen wässerigen Lösungen durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes in 15—20 Minuten vollständig verjagen; riecht eine Lösung auch nach dieser Behandlung noch nach Chlor, so entsteht dieses dauernd in ihr durch chemische Prozesse. Da das freie Chlor für uns nur insofern Wert hatte, als es zur Chlorausbeute hinzugehörte, so haben wir es stets, ehe wir die Analyse begannen, aus der Lösung vertrieben und in den zur Bestimmung der Chlorausbeute dienenden Vorlagen aufgefangen.

Die Bestimmung des Hypochloritsauerstoffes geschieht sehr genau und zuverlässig nach dem Verfahren von PENOT mittels arseniger Säure. In der bei dieser Operation erhaltenen Lösung kann man nun alsbald, nach Ansäuerung mit chlorfreier Salpetersäure, die Chloridtitration nach VOLHARD vornehmen. Man findet hierbei neben dem ursprünglich vorhandenen Chlorid auch dasjenige, welches aus dem Hypochlorit bei dessen Reduktion durch die arsenige Säure

entstanden ist. Stellt man letztere so ein, daß 1 ccm 0.1 mg-Äquivalent Sauerstoff entspricht, so hat man, da nach der Gleichung:

aus 2 Äquivalenten Hypochloritsauerstoff 1 Äquivalent Chloridchlor entsteht, von der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter 0.1-norm. Silberlösung die Hälfte der aufgewandten Kubikcentimeter Arsenigsäurelösung abzuziehen, um das wirklich vorhandene Chlorid finden zu können.

Die Chloratbestimmung geschieht mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit durch Destillation der Lösung mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors durch Jodkalium-

Fig. 1.

a) Zersetzungskolben; b) Absorptionsretorte; c) Trichter zur Aufnahme der für die Zersetzung notwendigen konz. HCl; d) Eingeschliffenes Ableitungsrohr.

lösung in dem durch nebenstehende Zeichnung (Fig. 1) wiedergegebenen Apparat. Durch Abzug des für die gleiche Lösungsmenge gefundenen Hypochloritsauerstoffes von dem dem ausgeschiedenen Jod äquivalenten Gesamtsauerstoff ergibt sich der Chloratsauerstoff.

Von großer Bedeutung war es für die Prüfung der Theorie, ein Verfahren zu besitzen, durch welches man unterchlorige Säure von ihren Salzen unterscheiden und eventuell neben ihnen bestimmen konnte, durch welches man also feststellen konnte, ob wirklich, wie die Theorie verlangt, aller Hypochloritsauerstoff als freie unterchlorige Säure in der Anodenlösung vorhanden war. Auf gewöhnlichem acidimetrischen Wege ist dies wegen der Zerstörung der Indikatoren durch die unterchlorige Säure nicht möglich. Leicht aber liefs sich das Ziel erreichen durch Benutzung

der bekannten, von LUNGE zur gasanalytischen Untersuchung des Chlorkalks benutzten Umsetzung, welche unterchlorige Säure oder ihre Salze mit Wasserstoffsuperoxyd geben. Dies vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur momentan und glatt nach folgenden Gleichungen:

Es ist dazu nur nötig, daß man einen Überschufs der etwa 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung des Handels schnell und unter lebhaftem Umrühren mit der Hypochloritlösung vermischt; in wenigen Augenblicken ist die Entwicklung des Sauerstoffes vollendet, den man auffangen und messen kann, wodurch man für die Bestimmung des Hypochloritsauerstoffes eine Kontrolle gewinnt.

War die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds neutral, bezw. vor der Benutzung neutralisiert, so erhält man nach der Umsetzung eine der ursprünglich vorhandenen unterchlorigen Säure genau äquivalente Menge von Salzsäure, welche durch 0.1-norm. Natronlauge zu messen ist. Da auf zwei als unterchlorige Säure vorhandene Äquivalente Hypochloritsauerstoff 1 Äquivalent Natronlauge verbraucht wird, so hat man nur die doppelte Zahl der von letzterer angewandten Kubikcentimeter von derjenigen abzuziehen, welche vorher an Arsenigsäurelösung der oben erwähnten Konzentration nötig gewesen, um zu wissen, wieviel des Hypochloritsauerstoffes etwa in Gestalt von neutralem Hypochlorit vorlag.

Die folgenden Versuche lassen die Zuverlässigkeit des Verfahrens beurteilen. Dabei wurden je 5 ccm der zu untersuchenden Hypochloritlösung in ein kurzes Reagensglas gebracht, welches mit einem ein Gasableitungsrohr und eine kleine Hahnbürette tragenden Kork verschlossen war. Jenes mündete unter einem Gasmefsrohr; aus dieser liefs man jedesmal 2 ccm 3%iger neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung schnell und unter lebhaftem Schütteln in das Reagensglas einfliefsen. War die Gasentwicklung beendet, so wurde das Gas in einer HEMPEL'schen Bürette gemessen. Abzüglich der zugeflossenen 2 ccm entsprach nach obigen Gleichungen die Hälfte des entwickelten Gases dem vorhandenen Hypochloritsauerstoff.

1. Eine durch Einleiten von Chlor in Natronlauge hergestellte und möglichst neutrale Hypochloritlösung, welche nach dem Ergebnis der Titration nach PENOT 0.3024 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm enthielt, gab bei der oben beschriebenen Analyse folgende Werte:

Versuch Nr.	I	II	III	IV
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.3062	0.3182	0.3117	0.3103

Die erhaltene Lösung war genau neutral.

2. Eine nach BALARD hergestellte Lösung von freier unterchloriger Säure, welche nach der Titration 0.350 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm enthielt und demnach zur Neutralisation von 5 ccm 1.09 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge brauchen würde, gab folgende Ergebnisse:

Versuch Nr.	V	VI	VII
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.345	0.347	0.325
ccm $n/10$ -NaOH verbraucht auf 5 ccm der Lösung	1.10	1.09	1.12

Liefs man das Wasserstoffsuperoxyd nicht schnell, sondern nur langsam einfließen, so wurde zu wenig Sauerstoff gefunden und zu wenig Natronlauge verbraucht:

Versuch Nr.	VIII	IX	X
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.27	0.30	0.25
ccm $n/10$ -NaOH verbraucht auf 5 ccm der Lösung	0.85	0.95	—

Der Grund dafür liegt darin, daß bei zu langsamem Zufluß von Wasserstoffsuperoxyd die entstehende Salzsäure Zeit und Gelegenheit hat, mit noch vorhandener unterchloriger Säure nach der Gleichung $\text{HCl} + \text{HOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ freies Chlor zu bilden. In der That roch bei den fehlerhaften Analysen das aufgesammelte Gas stets nach Chlor, und hierin hat man ein Kriterium für die Richtigkeit der Analyse. Bei neutralen oder alkalischen Hypochloritlösungen spielt demnach, wie es auch der Versuch zeigt, die Geschwindigkeit, mit der das Wasserstoffsuperoxyd zufließt, für das Ergebnis keine Rolle.

3. Untersuchung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase. Unter den beim Diaphragmenprozeß auftretenden Gasen können diejenigen der Kathodenzelle untersucht bleiben, da kein Einfluß da ist, die Reinheit und die der Stromstärke entsprechende Menge des hier auftretenden Wasserstoffes zu stören. Dagegen besteht das aus der Anodenzelle sich entwickelnde Gas aus einem in der Zusammensetzung wechselnden Gemenge von Chlor und Sauerstoff. Wenn, wie die theoretischen Erörterungen in Abschnitt 2A

ohne weiteres erkennen lassen, dessen Analyse und der Vergleich seiner Menge mit dem gleichzeitig in einem Knallgasvoltameter entwickelten Sauerstoff auch nicht, wie in anderen Fällen, zur Bestimmung der jeweiligen Stromausbeute dienen kann, so ist dieselbe, wie sich zeigen wird, doch nach anderer Richtung nicht ohne Vorteil. Man führt sie mit einer einfachen HEMPEL'schen Gaspipette aus, welche mit starker Natronlauge beschickt ist. So lange diese noch nicht allzuweit mit Chlor gesättigt ist, sind die gewonnenen Ergebnisse sehr genau. Den im wesentlichen aus Sauerstoff bestehenden Gasrest führt man in die Kupferpipette über und bringt eine etwa verbleibende kleine Stickstoffmenge als Luft vom Gesamtgas in Abzug.

b) Die Versuchsanordnung.

Die in diesem Teil beschriebenen Versuche wurden ausschließlich mit Chlorkaliumlösungen ausgeführt. Als Gefäß zu ihrer Elektrolyse wurde ein 20 cm hoher, 13 cm breiter und 8 cm tiefer rechteckiger Glastrog benutzt, dessen innere Breitseiten von zwei gut anliegenden, die Kathode bildenden Eisenblechen bedeckt waren. Zwischen sie wurde eine schmale, rechteckige, 16 cm hohe, 11 cm breite und 4.5 cm tiefe Thonzelle von 4 mm Wandstärke eingestellt und in ihr die Anoden angebracht. Zum zeitweisen Umrühren der Kathodenlauge diente ein die Anodenzelle gabelförmig umfassender Glasstab.

Als Anoden wurden je zwei 4.5×12.0 cm große Bleche aus Platiniridium senkrecht nebeneinander in die Thonzelle eingehängt, und diese wurde durch ein eingepaßtes dickes Stück Gummi dicht verschlossen. Letzteres hatte vier Durchbohrungen: durch zwei derselben gingen die Glasröhren, in welche die Zuleitungen zur Anode eingeschmolzen waren, durch die dritte das Gasableitungsrohr und durch die vierte ein bis auf den Boden der Zelle reichendes Glasrohr, durch welches im erwünschten Augenblick zur Vertreibung des Chlors aus der Lösung ein Luftstrom in die Anodenzelle geblasen werden konnte.

Die so vorgerichtete Zelle wurde mit Kupfervoltameter, Strom- und Spannungsmesser in einen von einer Akkumulatorenbatterie gespeisten Stromkreis eingeschaltet.

Die aus der Zelle tretenden Gase gelangten, wenn die Chlorausbeute bestimmt werden sollte, in eine mit starker Natronlauge beschickte Vorlage, oder aber, wenn das nicht beabsichtigt wurde,

in eine Art von Chlorkalkkammer. Eine solche stellt man sich, wie es schon gelegentlich beschrieben ist, leicht her, wenn man einen Trichter oder den oberen abgesprengten Teil einer Flasche mit der weiten Öffnung nach unten, z. B. in einer geeignet groſsen Kiste, auf eine Unterlage von grob zerkleinerter Holzkohle stellt, am Stiel des Trichters oder im Hals der Flasche ein aus der Kiste herausragendes Glasrohr befestigt und im übrigen die Kiste mit abwechselnden Schichten von gelöschtem Kalk und Holzkohle anfüllt. Eine solche Einrichtung erlaubt, groſse Mengen Chlor ohne die geringste Belästigung zu beseitigen und machte bei unserer Arbeit die Benutzung des Abzuges völlig entbehrlich.

Diese Vorlage wurde benutzt, wenn das aus der Anodenzelle austretende Gas zur Analyse aufgefangen werden sollte. Sie wurde

Fig. 2.

mit der Anodenzelle durch ein gläsernes T-Stück *a* (in nebenstehender Fig. 2) verbunden, und zwar so, daß zwischen diesem und der Kalkvorlage ein starker, durch einen Quetschhahn zu schließender Gummischlauch oder, wie Herr stud. GRÄFE es bei seinen später zu beschreibenden Versuchen als zweckmäſsig fand, der Wasserverschluß *b* eingeschaltet war, welcher durch Heben und Senken des Niveaurohres *c* geschlossen und geöffnet werden kann und gleichzeitig den Gasdruck in der Anodenzelle anzeigt.

Das untere Ende des T-Stückes konnte mit dem zum Aufsammlen der Gase dienenden Apparat verbunden werden und trug dazu an einem kurzen, durch den Quetschhahn *d* zu schließenden

Gummischlauch ein kleines und enges Ansatzröhrchen, welches mit dem den Gassammelapparat durch den Quetschhahn *e* abschließenden Gummischlauchstück zu verbinden war. Jener Apparat bestand aus einer 500 ccm fassenden Glaskugel, an welche oben ein mit dem T-Stück zu verbindendes Kapillarrohr, unten ein weiteres, die Marke tragendes und ein Niveaugefäß führendes Glasrohr angeschmolzen war. Vor der Gasentnahme wurde der Apparat mit durch Chlor nahezu gesättigter Kochsalzlösung beschickt.

Zum Zweck der Gasentnahme wurde die Verbindung der Anoden- zelle mit der Kalkvorlage geschlossen und im nächsten Augenblick durch Öffnen der Hähne *d* und *e* diejenige nach dem Gassammel- gefäß geöffnet; durch langsames Senken des Niveaugefäßes wurde dafür gesorgt, daß während der Gasentnahme der Druck in der Anoden- zelle möglichst konstant blieb. War die Operation beendet, so wurden die Hähne *d* und *e* schnell geschlossen und sofort die Verbindung nach der Kalkvorlage wieder freigegeben.

Da mit dieser Versuchsanordnung ja, wie erwähnt, im wesent- lichen der zeitliche Verlauf des Diaphragmenprozesses festgestellt werden sollte, wurde fast ausschließlich mit einer bestimmten kon- stanten Stromstärke gearbeitet. Als solche wurde 5 Amp. gewählt, wodurch eine Stromdichte von 0.023 Amp./qcm an der Anode und von 0.016 Amp./qcm, bezogen auf die wirksame Diaphragmenfläche, gegeben war. Die Spannung betrug dabei gewöhnlich 3.6 Volt, konnte aber, wenn die Anodenlösung stark erschöpft war, auf 4.0 bis 4.5 Volt ansteigen.

In der Anoden- zelle wurde, um die Versuche möglichst lange fortsetzen zu können, von einer bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigten Chlorkaliumlösung ausgegangen; die Konzentration der Kathodenlösung wurde so gewählt, daß diese die gleiche Menge Chlorkalium enthalten sollte, wie die Anodenlösung. Demgemäß wurde jede Elektrolyse, bei der nicht gerade der Einfluß von Änderungen in der Chloridkonzentration untersucht werden sollte, begonnen mit

500 ccm Anodenlösung, welche in 100 ccm 28 g KCl enthielt, und 700 ccm Kathodenlösung, welche in 100 ccm 20 g KCl enthielt.

c) Die Ausführung der Versuche und ihre Ergebnisse.

Es bestand ursprünglich die Absicht, während einer Elektrolyse in bestimmten Zeitabschnitten, womöglich von Stunde zu Stunde, Bestimmungen aller bei der Elektrolyse entstehender Stoffe vorzu-

nehmen. Doch erwies es sich als eine, zumal bei längeren Versuchen, äußerst anstrengende Arbeit, die nötige Zahl von Werten mit wünschenswerter Genauigkeit zu erhalten. Besonders erschwert wurde dies durch die infolge der elektrischen Endosmose dauernd sich vollziehende Vermehrung der Kathoden- und Verminderung der Anodenlauge. Beider Volumina mußten in jedem Augenblick aber bekannt sein, um die mit aliquoten Teilen der Lösung gewonnenen Titrationsergebnisse auf das Gesamtvolumen umrechnen zu können. Während eine Aichung des Kathodengefäßes die Ausdehnung der Kathodenlauge ungefähr zu verfolgen gestattete, entzog sich die Volumenänderung der Anodenlauge der Wahrnehmung.

Nach den Vorversuchen wurde daher bei der ersten endgültigen Versuchsreihe, der Reihe A, so verfahren, daß von Zeit zu Zeit die Kathodenlauge untersucht wurde. Tauschte man jedesmal im Augenblick der Probenahme die Kathode im Kupfervoltameter gegen eine neue aus, und geschah das gleiche mit einer zur Aufsammlung des entweichenden Chlors bestimmten, mit Natronlauge beschickten Vorlage, so konnte die in jedem Zeitabschnitt erhalten Alkali- und der Chlorausbeute bestimmt werden. Die Zusammensetzung der Anodenlauge konnte dann freilich erst am Schluß jedes der Versuche festgestellt werden. Ließ man diese aber verschieden lange Zeiten dauern, so konnte damit doch auch die Frage nach dem zeitlichen Verlauf der Änderungen in der Anodenlauge beantwortet werden. Die so gewonnenen Ergebnisse zeigen die folgenden Zusammenstellungen.

Versuchsreihe A.

I. Untersuchungen in der Kathodenzelle.

a) Veränderungen im Chlorkaliumgehalt.

Versuch Nr.	Gesamtmenge des Chlorkaliums in der Kathodenlauge in g				Konzentration des Chlorkaliums in g auf 100 ccm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Vor dem Versuch	141.9	143.9	147.1	140.1	20.27	20.55	21.01	20.01
Nach 2 Std.	—	—	134.9	—	—	—	17.75	—
„ 4 „	128.8	122.8	125.9	123.0	16.2	16.2	16.57	16.18
„ 6 „	—	118.7	118.7	—	—	15.6	15.62	—
„ 8 „	—	—	116.9	113.9	—	—	15.39	14.99
„ 10 „	—	—	—	112.8	—	—	—	14.84

b) Der Zuwachs an Kalihydrat.

Versuch Nr.	Gesamtmenge des entstandenen Kalihydrats in g				Konzentration des Kali- hydrats in g auf 100 ccm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	19.62	—	17.8	—	2.58	—	2.34	—
„ 4 „	33.6	33.1	32.1	33.2	4.4	4.2	4.21	4.48
„ 6 „	—	47.0	45.7	—	—	6.1	6.09	—
„ 8 „	—	—	56.8	60.1	—	—	7.47	7.91
„ 10 „	—	—	—	70.6	—	—	—	9.29

c) Stromausbeute an Kalihydrat.

Versuch Nr.	Während der Bildung des Kalihydrats im Kupfervolta- meter abgeschiedene g Kupfer				Gesamtstromausbeute an Alkali in Hundertteilen der theoretischen			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	12.86	—	11.47	—	86.5	—	88.0	—
„ 4 „	23.99	24.13	23.18	23.60	79.5	78.3	76.5	79.7
„ 6 „	—	36.10	34.79	—	—	74.0	74.6	—
„ 8 „	—	—	46.64	46.49	—	—	69.1	73.4
„ 10 „	—	—	—	58.32	—	—	—	68.7

II. Untersuchungen über die Anodenzelle.

a) Stromausbeute an Chlor.

Versuch Nr.	Chlormenge, die in der Zelle entwickelt wurde in g				Gesamtchlorausbeute in Hundertteilen der theoretischen			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	11.71	—	9.35	—	81.6	—	73.0	—
„ 4 „	20.48	19.01	—	18.74	82.8?	70.5	—	71.1
„ 6 „	—	27.77	28.1	—	—	68.8	70.2	—
„ 8 „	—	—	35.05	36.4	—	—	67.3	70.2
„ 10 „	—	—	—	45.3	—	—	—	69.6

b) Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm)

Versuch Nr.	Zeitdauer des Versuchs	Chloridmenge vor dem Versuch in g	Chloridmenge nach dem Versuch in g	Chloratmenge nach dem Versuch in g	Menge der unterchlorigen Säure nach dem Versuch in g	Chloratsauerstoff in 100 ccm in g	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm in g
1	4 Std.	141.9	108.0	0.313	4.080	0.0243	0.252
2	6 „	143.9	91.14	1.206	5.788	0.0945	0.352
3	8 „	147.1	82.3	2.705	6.541	0.212	0.399
4	10 „	140.1	56.9	4.723	5.407	0.370	0.329

III. Zusammenstellung der Mittelwerte für die erhaltenen Ausbeuten.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Alkalikonzentration in g auf 100 ccm	Alkaliausbeute	Chlorausbeute
		in Hundertteilen der theoretischen	
2 Stunden	2.46	87.2	77.3
4 „	4.32	78.5	70.8
6 „	6.10	74.3	69.5
8 „	7.69	71.2	68.7
10 „	9.29	68.7	69.6

Diese Versuche waren insofern noch mangelhaft, als die wiederholte Entnahme von Proben aus dem Kathodenraum sowie die in einzelnen Abschnitten erfolgende Bestimmung der Chlorausbeute mancherlei Genauigkeitsstörungen im Gefolge hatte. Auch waren die Versuche, da sie mit etwas wechselnden Chloridkonzentrationen begonnen wurden, nicht ganz streng untereinander vergleichbar. Deshalb wurde eine neue Versuchsreihe eingeleitet, bei der auf jede Entnahme von Flüssigkeitsproben während der Elektrolyse verzichtet wurde. Es wurden die einzelnen Versuche verschieden lange Zeit fortgesetzt; nach Schluß jedes derselben wurde die Kathodenlauge gemessen, auf 1000 ccm aufgefüllt und analysiert, die Anodenlauge zunächst durch Einblasen von Luft während 20 Minuten von gelöstem Chlor befreit, dann auf 500 ccm aufgefüllt und genau analysiert. Hierbei wurde die Chlorausbeute durch Auffangen der während der Elektrolyse und dem nachherigen Lufteinblasen entweichenden Chlormenge in starker Natronlauge und Analyse eines aliquoten Teiles derselben bestimmt.

Ganz streng exakt sind auch diese Versuche nicht; denn wenn nur die Kathodenlauge und die Anodenlauge analysiert werden, so

bleiben die vom Diaphragma aufgenommenen Flüssigkeitsteile unberücksichtigt; diese sind aber nicht ganz gering, da das Porenvolumen des bei den folgenden Versuchen benutzten Diaphragmas durch Wägen des absorbierten Wassers zu etwa 40 ccm gefunden wurde. Die darin befindlichen Teile von Salzlösungen sind nur durch langes Auswässern zu entfernen, zum größten Teil freilich schon durch etwa 12stündige Behandlung mit großen Wassermengen. Daher haben wir, um stets dasselbe Diaphragma anwenden zu können, dieses stets nach Schlufs eines Versuches über Nacht möglichst ausgewaschen, aber die in jedem Falle sicher ungenaue Bestimmung der ausgezogenen Salzmengen unterlassen und die Waschflüssigkeit verworfen. Diese Arbeitsweise hat zur Folge, daß die beobachteten Alkaliverluste etwas größer sind, als die wirklich aufgetretenen, und daß zwischen der angewandten Chloridmenge einerseits und der am Schlufs jedes Versuches noch vorhandenen und der in seinem Verlauf zersetzten andererseits eine nahezu konstante kleine Differenz hervortritt. Für unsere Ergebnisse freilich waren diese Fehler ohne Bedeutung, und daher haben wir uns nicht bemüht, sie zu vermeiden.

Versuchsreihe B.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Kaliumchlorid		Kalihydrat		Im Kupfer-voltameter während des Versuches abgeschiedenes Kupfer in g	Alkali- ausbeute in Hundert- teilen der theoretischen
		zu Beginn des Versuchs in g	am Schlufs des Versuchs in g	Ent- standene Gesamt- menge in g	in 100 ccm ent- standenen Menge in g		
5	2 Std.	146.2	135.0	18.4	2.6	12.0	87.2
6	4 „	146.2	126.7	32.68	4.3	23.65	78.4
7	6 „	146.2	122.8	48.0	6.32	35.76	76.2
8	8 „	146.2	117.1	63.05	8.3	49.12	72.6
9	10 „	146.2	116.6	77.71	10.2	60.28	72.5
10	12 „	146.2	113.4	87.16	11.2	72.32	68.4
11	17 „	143.0	116.6	116.9	13.9	100.91	65.6

II. Untersuchungen über die Vorgänge in der Anodenzelle.

a) Chlorausbeute.

Versuch Nr.	5	6	7	8	9	10	11
Versuchsdauer	2 Std.	4 Std.	6 Std.	8 Std.	10 Std.	12 Std.	17 Std.
Menge des entwickelten Chlors in g	10.53	19.82	29.22	37.87	47.97	54.50	78.02
Stromausbeute an Chlor in Hundertteilen der theoretischen	78.7	75.2	73.2	69.1	71.4	69.3	69.3

b) Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm)

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Chlorkalium		Kaliumchlorat am Schluß des Versuches in g	Unterchlorige Säure am Schluß des Vers. in g	Chloratsauerstoff in g auf 100 ccm	Hypochloritsauerstoff in g auf 100 ccm
		zu Beginn des Versuchs in g	nach Schluß des Versuchs in g				
5	2 Std.	146.2	119.7	0.09	1.26	0.0067	0.0769
6	4 „	146.2	106.4	0.33	3.80	0.025	0.232
7	6 „	146.2	93.15	1.18	4.73	0.091	0.289
8	8 „	146.2	75.08	2.31	6.92	0.178	0.422
9	10 „	146.2	56.37	4.04	6.20	0.314	0.378
10	12 „	146.2	46.37	6.53	5.86	0.509	0.314
11	17 „	143.0	1.24	11.71	1.48	1.31	0.13

Bei den bisherigen Versuchen wurde zur Bestimmung der Chlorausbeute das aus der Anodenzelle austretende Gas in Natronlauge geleitet und dabei tauchte das Einleitungsrohr 4—5 cm in diese ein. Der Druck dieser Flüssigkeitssäule addierte sich zu dem ohnehin schon von der Anoden- nach der Kathodenzelle wirkenden Druck der elektrischen Endosmose. Um diese Störung auszuschalten, bzw. ihre Wirkung kennen zu lernen, wurden mehrere Versuche der Reihe B wiederholt, mit dem einzigen Unterschiede, daß das Chlor hier in der Kalkvorlage aufgefangen wurde. Bei dieser Reihe C wurde also auf die Bestimmung der Chlorausbeute verzichtet, dafür bot sich Gelegenheit, das aus der Anodenzelle entweichende Gas zur Analyse aufzufangen.

Versuchsreihe C.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Chlorkalium		Kalihydrat		Im Kupfer-voltameter während des Versuchs ab-geschiedenes Kupfer in g	Stromaus-beute an Alkali in Hundert-teilen der theoretischen
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g	ent-standene Gesamt-menge in g	in 100 ccm vor-handenen Menge in g		
12	10 Std.	144.6	111.8	74.06	9.87	59.9	69.9
13	17 „	143.0	104.2	114.8	15.3	101.49	64.0

II. Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm).

Versuch Nr.	Versuchs- dauer	Chlorkalium		Kalium- chlorat nach dem Versuch in g	Unter- chlorige Säure nach dem Versuche in g	Chlorat- sauerstoff in g auf 100 ccm	Hypo- chlorit- sauerstoff in g auf 100 ccm
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g				
12	10 Std.	144.6	65.0	5.68	5.85	0.442	0.357
13	17 „	143.0	20.0	13.41	5.13	1.358	0.313

III. Zusammensetzung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	2 Std.	4 Std.	7 Std.	9 Std.	9 ³ / ₄ Std.	14 Std.	15 Std.	16 Std.
% Sauerstoff	0.54	1.9	5.4	7.1	7.6	10.3	10.6	12.1
% Chlor	99.46	98.1	94.6	92.9	92.4	89.7	89.4	87.9

War durch die vorangehenden Versuchsreihen der zeitliche Verlauf des Diaphragmenprozesses bei gewöhnlicher Temperatur klargestellt, so war schließlic nur noch zu untersuchen, welchen Einfluß eine Abänderung der bei den vorigen Versuchen konstant gehaltenen Arbeitsbedingungen, der Chloridkonzentrationen im Kathoden- und im Anodenraum oder der Stromstärke, auf die Erscheinungen haben würde. Dies geschah durch die Versuche der Reihe D, welche im übrigen ganz so wie die der Reihe C durchgeführt wurden.

Versuchsreihe D.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuch Nr.	Versuchs- bedingungen	Chlorkalium		Kalihydrat		Im Kupfer- voltamet. abge- schiedene Menge Cu in g	Stromaus- beute an Alkali in Hundert- teilen der theo- retischen
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g	ent- standene Gesamt- menge in g	in 100 ccm vor- handene Menge in g		
14	10 Std. mit 5 Amp. u. auf die Hälfte verminderter Kon- zentration der Ka- thodenlauge	72.3	41.9	67.11	9.4	60.23	63.1
15	10 Std. mit 5 Amp. u. auf die Hälfte verminderter Kon- zentration der Anodenlauge	144.6	109.3	71.32	9.5	60.03	67.2
16	50 Std. mit 1 Amp. u. den früher be- nutzten Konzen- trationsverhält- nissen	143.0	113.5	70.46	9.8	67.00	59.3

II. Zusammensetzung der Anodenlauge.

Versuch Nr.	Versuchs- bedingungen	Chlorkalium		Kalium- chlorat nach dem Vers. in g	Unter- chlorige Säure nach dem Vers. in g	Chlorat- sauer- stoff in g auf 100 ccm	Hypo- chlorit- sauerstoff in g auf 100 ccm
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g				
14	Mit halber Konzen- tration der Katho- denlauge	144.6	66.07	7.23	5.94	0.567	0.362
15	Mit halber Konzen- tration d. Anoden- lauge	72.3	3.24	6.02	1.26	0.472	0.077
16	Mit 1 Amp. wäh- rend 50 Std.	143.0	64.5	6.86	4.95	0.587	0.302

III. Sauerstoffgehalt des aus der Anodenzelle entweichenden Gases in $\frac{0}{100}$.

Versuch Nr.	Nach 2 Std.	Nach 4 Std.	Nach 7 Std.	Nach 9 Std.	Nach 9 $\frac{3}{4}$ Std.
14	0.66	3.24	7.00	8.10	—
15	0.90	3.32	8.3	14.4	16.3
				Nach 45 Std.	
16	—	—	—	12.3	—

a) Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die Betrachtung der in der Reihe A gewonnenen Zahlen, sowie ein Vergleich der entsprechenden der Reihe B zeigt, daß die unter gleichen Bedingungen gefundenen Werte nicht immer völlig miteinander übereinstimmen. Das darf aber bei Zahlen, welche von so mannigfachen Einflüssen gleichzeitig abhängen wie die obigen, und bei deren Bestimmung stets von kleinen Lösungsproben auf große Volumina gerechnet werden mußte, nicht Wunder nehmen. Die unter Weglassung offenbar fehlerhafter, in obigen Übersichten mit ? bezeichneter Zahlen gewonnenen Mittelwerte der Reihe A stimmen mit den Ergebnissen der Reihe B genügend überein, um gemeinsam für den Verlauf der hier in Rede stehenden Erscheinungen als maßgebend gelten zu können.

Die Alkaliausbeute

nimmt ihrem Gesamtwert nach immer mehr ab, je mehr im Kathodenraum die Konzentration des Alkalihydrats wächst. Diese von der Theorie vorausgesehene Thatsache, die auch die FOGH'schen wie die

WINTERER'schen Versuche bestätigen, ist ja, wie wohl allgemein bekannt, der grofse, dem Diaphragmenprozefs anhaftende Mangel.

Wie oben gezeigt, rührt diese Erscheinung daher, dafs die Einzelalkaliausbeuten in verschiedenen aufeinander folgenden Zeitabschnitten derselben Elektrolyse um so kleiner werden, je mehr vorher schon die Konzentration des Alkalihydrats in der Kathodenlösung gewachsen war. Die folgende Übersicht soll die bei Versuch 3 nacheinander betrachteten Einzelausbeuten an Alkalihydrat zeigen. Gleichzeitig enthält sie die Werte der Stromausbeute, welche nach der Formel (b_2) aus den am Ende eines jeden Zeitabschnitts in der Kathodenlauge herrschenden Konzentrationsverhältnissen eben für diesen Augenblick berechnet wurden. Die Werte von c_1 und α_1 beziehen sich auf das Chlorid, von c_2 und α_2 auf das Hydrat; sie haben die ihnen oben gegebene Bedeutung.

Zeitabschnitt des Versuches	Entstandene Alkalimenge in g	Gleichzeitig vom Strom niedergeschlag. Cu in g	Alkali-stromausbeute in dem betr. Zeitabschnitt	c_1	α_1^1	c_2	α_2^1	Berechnete Stromausbeute am Ende des Zeitabschnitts ²
die ersten 2 Std.	17.78	11.47	88.06	0.2382	0.69	0.0418	0.85	79.2 %
die zweit. 2 Std.	14.29	11.71	69.30	0.2224	0.69	0.0754	0.80	69.3 „
die dritten 2 Std.	13.60	11.61	66.50	0.2096	0.70	0.1071	0.78	62.6 „
die vierten 2 Std.	11.11	11.85	58.02	0.2066	0.70	0.1331	0.74	55.0 „

Gesamte Alkaliausbeute gefunden: 69.1 %.
berechnet: 70.0 „

Man bemerkt, wenn man von dem offenbar zu niedrig gefundenen Wert im zweiten Zeitabschnitt absieht, dafs die beobachteten Zahlen sich zwischen den Werten der Ausbeute halten, welche die Rechnung für den Anfang und das Ende des betreffenden Zeitabschnittes erwarten läfst.

Ähnliche Ergebnisse liefern andere Versuche der Reihe A. Man könnte daraus schliessen, dafs die der Formel (b) zu Grunde liegen-

¹ Die Werte von α_1 und α_2 wurden nach den oben angegebenen graphisch interpoliert.

² Setzt man willkürlich $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$, so berechnen sich die Stromausbeuten zu 81.3; 70.4; 62.6 bzw. 55.0 %.

den Überführungsverhältnisse doch nahezu ausschließlich bestimmend wären für die Alkaliausbeute und demnach den ganzen Verlauf des Diaphragmenprozesses.

Dennoch aber handelt es sich hier wohl nur um eine zufällige Übereinstimmung, indem unter den in den Reihen A und B erhaltenen Versuchsbedingungen die gegen einander wirkenden Einflüsse der freiwilligen Diffusion und der elektrischen Endosmose sich ungefähr aufgehoben haben. Wie die Theorie lehrt, wird aber mit abnehmender Stromstärke unter sonst gleichen Bedingungen der Einfluß der Diffusion besonders hervortreten, um so mehr als auch dann der Druck der elektrischen Endosmose sich vermindert.

Dies lehrt besonders auffallend ein Vergleich von Versuch 12 und 16. Am Schluß herrschte bei ihnen im Kathodenraum nahezu die gleiche Konzentration für Alkalichlorid und Alkalihydrat, und doch ist bei Versuch 12 die Alkaliausbeute 69.9%, bei Versuch 16 aber, wo nur mit $\frac{1}{5}$ der Stromstärke die gleiche Alkalimenge erreicht wurde, 59.3%¹.

Vergleicht man aber mit diesen Stromausbeuten die Spannungen, mit denen sie erhalten wurden, so ergibt sich, daß die Verbesserung jener durch Erhöhung der Stromstärke verhältnismäßig geringer war, als der dazu nötige Mehraufwand an Spannung.

Diese war bei Versuch 12 im Mittel = 3.7 Volt; 10 Wattstunden = 3.94 g KOH
und „ „ 16 „ „ = 2.85 „ 10 „ „ = 4.38 „ „

Man sieht also, daß es keineswegs günstig ist, den Diaphragmenprozeß mit sehr hoher Stromdichte am Diaphragma zu betreiben, und daß es nur gerechtfertigt ist, wenn die Technik, wie verlautet, diese Stromdichte auf 0.01 Amp./qcm herabsetzt. Da ja mit zunehmen-

¹ Um einen ungefähren Überschlagn über den Grad der Steigerung der durch die freiwillige Diffusion hervorgebrachten Alkaliverluste zu erhalten, wurde eine PUKALI'sche Thonzelle mit Normal-Kalilauge so beschickt, daß diese auch ihre Poren entfällte, und dann in eine große Mengen lebhaft bewegten Wassers eingestellt. Als dann verliefen durch jedes Quadratdezimeter der Oberfläche in der ersten Stunde 0.14 g KOH die Zelle. Würde man durch Elektrolyse eine Normal-Kalilauge erhalten haben, und würde diese sich während einer Stunde durch die weitere Elektrolyse nur unbedeutend weiter konzentrieren, so wurde bei 1.6 Amp./qdm. der durch Wanderung vor sich gehende Alkaliverlust nach der Formel (b_2) 1.17 g KOH betragen und die Diffusion würde das in der Kathodenzelle neu verbleibende Alkali um 7% vermindern. Bei 2-fach normaler Kalilauge ergaben sich die entsprechend bestimmten Werte zu 1.59 g Kaliverlust durch Wanderung und 0.24 g Kaliverlust durch Diffusion, was durch die Alkaliausbeute in der hier in Betracht gezogenen Stunde einen Verlust von 14% ihres Wertes erleidet. Beträgt dieser Verlust 100% der nach den Überführungsverhältnissen zu erwartenden Stromausbeute, so ist die wirkliche Alkaliausbeute gleich Null.

der Alkalität im Kathodenraum auch das den Diffusionsvorgang beherrschende Konzentrationsgefälle des Alkalis steigt, so wird, wenn man auf eine geringere Alkalikonzentration, als sie bei Versuch 12 und 16 erreicht wurde, hinarbeitet, der Einfluss der Diffusion und damit die Verminderung der Stromausbeute durch Anwendung kleinerer Stromstärken geringer als in obigem Beispiel. Andererseits wird bei immer weiter abnehmender Stromstärke die Verminderung der Spannung verhältnismäßig immer kleiner, indem diese sich dem Werte der Polarisierung der Zelle, 2.3 Volt in unserem Falle, immer mehr nähert. Alsdann werden die immer größer werdenden Stromverluste durch Diffusion schließlich auch die Energieausbeute herabsetzen; man wird also allzu niedrige Stromdichten am Diaphragma vermeiden, was für praktische Zwecke sich ja ohnedies von selbst versteht.

Dafs auch das im Kathodenraum herrschende Verhältnis der Chlorid- zur Hydratkonzentration nicht in dem Umfange maßgebend ist, wie es die Formel (b_2) verlangt, zeigen ferner die Versuche 12 und 14. Denn während dort am Schluss des Versuchs ist: $c_1 : c_2 = 0.2001 : 0.1762$ und danach eine Stromausbeute von 52.5% in den letzten Stadien des Versuchs noch herrschen mußte, ist hier, infolge der geringen anfänglichen Chloridkonzentration im Kathodenraum, schließlich $c_1 : c_2 = 0.054 : 0.168$, und danach dürfte die Endausbeute nur 28% betragen. Die beobachtete Verminderung der Gesamtalkaliausbeute von 69.9 auf 63.1% erscheint demgegenüber verhältnismäßig geringfügig; sie erklärt sich, wenn man bedenkt, dafs bei Versuch 14 am Schluss in der Anodenzone noch eine ziemlich hohe Chloridkonzentration herrschte, demgemäß auch im Diaphragma diese erheblich größer sein mußte, als im Kathodenraum. Man wird natürlich Ausbeuteverluste durch allzu starke Verminderung der kathodischen Chloridkonzentration möglichst vermeiden und letztere zu Anfang zweckmäßig so hoch wählen, dafs auch nach Erreichung der gewünschten Alkalikonzentration das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ immer noch größer ist als 1; geht man von 2—2.5fach normalen Chloridlösungen aus, so ist bei unserer Versuchsanordnung dieser Bedingung für die mit befriedigender Stromausbeute zu erzielenden Alkalikonzentrationen in jedem Falle genügt.

Wird, wie bei Versuch 15, die Chloridmenge in der Anodenzone von vornherein niedrig gewählt, so ist zwar im Diaphragma eine ähnliche Chloridkonzentration zu erwarten wie bei Versuch 14;

aber hier wandert, da im Kathodenraum die gewöhnliche Chloridmenge vorhanden ist, weniger Hydroxyl als dort in das Diaphragma ein, und daher wird hier auch die Chloridausbeute nur von 69.9 auf 67 % herabgesetzt.

Aus allen diesen Vergleichen folgt, daß je mehr man eine sehr grofse Verminderung der Chloridkonzentration im Anoden- und Kathodenraum vermeidet, und je weniger weit man die Alkalikonzentration in diesem etwa über die einer Normallösung herauftreibt, um so eher man sich der Formel (b) zur ungefähren Orientierung über die zu erwartenden Alkaliausbeuten wird bedienen dürfen. Hierbei ist immer vorausgesetzt, daß die von uns getroffene einfache Versuchsanordnung herrscht und keine besonderen Vorkehrungen benutzt sind, um die Alkaliverluste einzuschränken.

Die ungefähre Übereinstimmung der von uns in der Reihe A und B beobachteten Stromausbeuten an Alkalihydrat mit den aus den Überführungsverhältnissen berechneten zeigt, daß wir den für die betreffenden Konzentrationsverhältnisse ohne besondere Vorkehrungen zu erreichenden Ausbeuten ziemlich nahe gekommen sind. Auch WINTELER hat mit Diaphragmen aus PUKALL'scher Thonmasse gearbeitet und ist von 20 % iger Chlorkaliumlösung ausgegangen. Soweit ein Vergleich seiner Ergebnisse mit den unseren möglich ist, zeigt sich, daß beide Versuchsreihen ungefähr übereinstimmen:

WINTELER erhielt eine Kathoden- länge von	mit einer Stromausbeute	Wir erhielten eine Kathoden- länge von	mit einer Strom- ausbeute von
5.26 % KOH	85.1 %	4.3 %	78.4 %
8.03 „ „	70.7 „	8.3 „	72.6 „
11.37 „ „	68.9 „	11.2 „	68.4 „

Beim Arbeiten mit Diaphragmen von weniger günstigen Eigenschaften als sie gerade die PUKALL'sche Thonmasse für unseren Zweck liefert, dürften die gleichen Alkalikonzentrationen wohl mit etwas geringerer Stromausbeute erreicht werden.

Die Chlorausbeute

ist, wie die Versuchsreihen A und B übereinstimmend zeigen und die Theorie es verlangt, fast ausnahmslos niedriger als die Alkaliausbeute. Besonders im ersten Stadium der Elektrolyse tritt dies sehr deutlich hervor, solange noch im wesentlichen Hypochloritsauerstoff und nur ganz wenig Chloratsauerstoff in der Anodenzelle entsteht. Alsdann, wenn die Chloratbildung an Umfang gewinnt, und die Chloridkonzentration immer mehr sich Werten nähert, bei denen

eine erheblichere Salzsäurebildung in Frage kommen kann, nimmt der Unterschied zwischen beiden Ausbeuten immer mehr ab, um schliesslich zu verschwinden.

Die Chloridkonzentration im Kathoden- und im Anodenraum ist besonders von der Einwirkung der elektrischen Endosmose betroffen.

Würde kein Alkalihydrat sich an der Stromleitung bethätigen, so müßten in je 2 Stunden unter den in Reihe A und B innegehaltenen Versuchsbedingungen, also auf je 10 Ampèrestunden, aus der Anoden- und Kathodenlösung zusammen 27.76 g Chlorkalium verschwinden, und zwar, wie die Theorie lehrte, aus jeder von ihnen etwa die Hälfte dieses Betrages. Das letztere müßte nach den früheren Darlegungen auch noch, wenigstens annähernd, zutreffen, wenn infolge der Anteilnahme der Hydroxylionen an den Wandungsvorgängen, weniger als 27.76 g Chlorkalium in 2 Stunden verbraucht werden. In Wirklichkeit aber liegen bei unseren Versuchen die Dinge ganz anders; es betrug nämlich z. B. in der Reihe B der Verlust an Chlorkalium

	für die Kathodenlauge	für die Anodenlauge
in den zweiten 2 Std.	8.3 g	13.3 g
„ „ dritten „	4.0 „	13.35 „
„ „ vierten „	5.6 „	18.07 „
„ „ fünften „	0.5 „	18.71 „

Es nahm also die Chloridmenge im Anodenraum viel stärker ab als im Kathodenraum und wurde hier sogar schliesslich fast konstant. Das kann nur daher rühren, daß der durch elektrische Endosmose aus der Anodenzelle zugeführte Betrag an Chlorkalium den aus dem Kathodenraum wegwandernden immer vollständiger zu ergänzen vermag.

In der That stieg auch bei den Versuchen der Reihe E und B stets das anfängliche Volumen der Kathodenlösung von 700 ccm auf 740—760 ccm, und um die gleichen Beträge sank die Menge der Anodenlauge. Schon bald nach Beginn der Elektrolyse stellt sich ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum heraus; er steigert sich dauernd, da mit abnehmender Konzentration der Anodenlauge ihre Neigung, nach dem Kathodenraum zu strömen, zunimmt. Bei Versuch 11 war schliesslich nach 17stündiger Elektrolyse die Kathodenlauge auf 850 ccm angewachsen und die Chloridmenge in ihr höher als bei dem um 5 Stunden kürzeren Versuch 10, während im Anodenraum die Lauge nur noch 0.35 g KCl in 100 ccm enthielt. Wurde nun bei Versuch 13 die Anodenlauge

von dem Druck der bei den Reihen A und B vorgelegten Natronlauge befreit, so war die Menge der aus der Anodenzelle austretenden Chloridlösung erheblich niedriger; die Kathodenlauge stieg nur noch auf 750 ccm an, verlor in den letzten 7 Stunden der Elektrolyse noch 7.6 g KCl, und in der Anodenlauge fanden sich dementsprechend am Schluß des Versuchs noch reichliche Chloridmengen, 4 g KCl in 100 ccm, vor. Geringer ist der Einfluß, den die Vertauschung der zur Chlorabsorption bestimmten Natronlauge mit der Kalkvorlage ausübt, bei 10stündiger Elektrolyse, wenngleich auch hier die dadurch hervorgebrachte auf den ersten Blick befremdende, aber nach dem Gesagten selbstverständliche Wirkung einer kleinen Verminderung in der Alkaliausbeute deutlich hervortritt. Die beobachteten Unterschiede sind aber so kleine, daß wir nicht zu zögern brauchen, die bei den Reihen B und C gewonnenen Ergebnisse miteinander zu verknüpfen, besonders die bei der letzteren erhaltenen Werte für die Zusammensetzung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase mit den bei Reihe B gefundenen Änderungen in den Bestandteilen der Anodenlauge in Beziehung setzen dürfen.

Die Chlorsauerstoffverbindungen in der Anodenzelle

bestehen, in voller Übereinstimmung mit der Theorie, aus freier unterchloriger Säure und chlorsaurem Salz. Alle Versuche ergaben übereinstimmend, daß sehr nahe die gesamte Menge des in der Anodenlösung vorhandenen Hypochloritsauerstoffes als freie unterchlorige Säure vorlag. Die etwa vorhandene Hypochloritmenge lag den durch die Fehler des Verfahrens gezogenen Grenzen sehr nahe. Folgende Übersicht soll diese für den Diaphragmenprozeß sehr wichtigen Verhältnisse kennzeichnen; sie giebt für eine Anzahl obiger Versuche die für 10 ccm der Anodenlösung verbrauchten Mengen einer Lösung von arseniger Säure (1 ccm = 0.0008 g O), sowie die nach Umsetzung der gleichen Lösungsmenge mit Wasserstoffsuperoxyd zur Neutralisation benutzte Menge von Normalnatronlauge an, welche ja, wenn reine unterchlorige Säure vorlag, $\frac{1}{20}$ von jener betragen mußte.

Versuch Nr.	Verbrauchte ccm-As ₂ O ₃ -Lösung	Verbrauchte ccm Natronlauge gef.	ber.
5	9.6	0.59	0.48
6	29.0	1.38	1.45
7	36.15	1.70	1.81
8	52.8	2.56	2.64
9	47.3	2.34	2.36
10	39.3	1.86	1.96
11	11.07	0.60	0.55

Da die Anodenlauge unterchlorige Säure enthält, so wird sie auch nach Schluß der Elektrolyse ihre Zusammensetzung noch ändern, indem jene dem vorhandenen Chlorid gegenüber ihre chloratbildende Thätigkeit fortsetzt. Dabei muß nach den Gleichungen (3) und (4) ebensoviel Hypochloritsauerstoff in Chloratsauerstoff übergehen, als durch Entweichen von freiem Chlor an aktivem Sauerstoff aus der Lösung verloren wird. Wird also die Anodenlauge auch als bald nach Schluß der Elektrolyse durch längeres Einblasen eines Luftstromes von Chlor befreit, so entsteht dieses doch bald wieder von neuem. Die folgende Übersicht zeigt die Änderungen der Anodenlauge, welche sich nach 20-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und unter Lichtabschluß vollzogen.

Versuch Nr.	Am Schluß der Elektrolyse		Nach 20-stündigem Stehen		Zunahme des Chloratsauerstoffes in g	Abnahme des gesamten aktiven Sauerstoffes in g
	g Hypochloritsauerstoff	g Chloratsauerstoff	g Hypochloritsauerstoff	g Chloratsauerstoff		
5	0.0769	0.0067	0.0587	0.0163	0.0096	0.0091
6	0.232	0.025	0.174	0.0491	0.024	0.034
7	0.289	0.091	0.193	0.124	0.033	0.065
8	0.422	0.178	0.254	0.243	0.065	0.103
9	0.378	0.314	0.211	0.385	0.071	0.096
10	0.314	0.509	0.221	0.561	0.059	0.044

Berücksichtigt man, daß beim Abblasen des in der Lauge gelösten Chlors stets auch etwas unterchlorige Säure sich verflüchtigt, so kann man diese Beobachtungsreihe als weitere Bestätigung der Thatsache ansehen, daß der Hypochloritsauerstoff beim Diaphragmenprozeß in der Anodenlösung fast ausschließlich in der Form von freier unterchloriger Säure zugegen ist.

Die Menge des in der Anodenlösung vorhandenen gesamten aktiven Sauerstoffes könnte man versucht sein, mit der aus der Kathodenlösung verschwundenen Alkalimenge in Vergleich zu setzen, da die Theorie lehrt, daß 1 Atom des Hypochloritsauerstoffes aus einem, 1 Atom Chloratsauerstoff aber aus zwei in den Anodenraum gelangten Hydroxylen entstanden ist. Eine solche Rechnung ist aber vorderhand nicht durchführbar. Denn abgesehen davon, daß der Alkaliverlust infolge der Vernachlässigung der im Diaphragma verbliebenen Lösungsmenge bei unseren Versuchen etwas zu hoch erscheint, muß der in der Lösung gefundene aktive Sauerstoff nur

ein Teil des wirklich entstandenen sein, da er mancherlei dauernde Verminderungen erfährt, und zwar

1. durch die oxydierende Bethätigung der unterchlorigen Säure gegenüber dem Chloridgehalt der Lösung;

2. durch anodische Salzsäureentwicklung;

3. durch Verflüchtigung von unterchloriger Säure.

Der Verlust aus dem ersten Grunde kann, wie die letzte Übersicht lehrt, in 20 Stunden etwa 10 v. H. des gesamten aktiven Sauerstoffes betragen.

Die Verflüchtigung der unterchlorigen Säure wird durch das aus der Lösung entweichende Chlorgas befördert; sie wird, da bei ihrer sehr geringen elektrolytischen Dissoziation die unterchlorige Säure dem HENRY'schen Gesetz folgen muß, bei gleich lebhafter Chlorentwicklung in gleichen Zeiten sich immer auf gleiche Bruchteile der vorhandenen unterchlorigen Säure erstrecken. Bei der grossen Löslichkeit der letzteren in Wasser sind diese bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe: eine etwa 0.5 g aktiven Sauerstoff in 100 ccm enthaltende Lösung von freier unterchloriger Säure verlor, bei 18° von einem Luftstrom lebhaft durchblasen, in je 2 Stunden etwa 3 v. H. ihres Gehalts. Bei den für den Diaphragmenprozess technisch viel verwendeten höheren Temperaturen sind diese Verluste jedenfalls sehr viel bedeutender, und der dadurch dem elektrolytisch entwickelten Chlor erteilte Gehalt an unterchloriger Säure ist vielleicht für manche, z. B. bei organischen Chlorierungen, sich bemerkbar machenden Eigentümlichkeiten des auf die genannte Weise gewonnenen Chlors verantwortlich zu machen.

Am wenigsten läßt sich zur Zeit Bestimmtes über den möglichen Umfang der durch die anodische Salzsäurebildung veranlafsten Verluste an aktivem Sauerstoff sagen. Unsere hier mitgeteilten Versuche geben nach dieser Richtung hin noch keinen sicheren Anhalt. Da aber diese Frage nach mehrfachen Seiten hin von Bedeutung ist, hat es Herr Dr. SONNEBORN im hiesigen Laboratorium übernommen, ihre Beantwortung auf experimentellem Wege zu versuchen, und zwar unter Benutzung der von BEIN¹ für diese Fälle als „typisch“ bezeichneten Versuchsanordnung mit einer den Kathoden- und Anodenraum trennenden Flüssigkeitsschicht. Neuerdings hat ja diese Arbeitsweise auch ein großes technisches Interesse gewonnen.²

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* (1896).

² Vgl. Patent des Österreichischen Vereins für chemische und elektrometallurgische Produktion. *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 407.

Es hat sich dabei ergeben, daß eine auf anodischer Hydroxylentladung beruhende Salzsäurebildung in der That schon bei den höchst konzentrierten Chloridlösungen eintritt, daß ihr Umfang aber ein recht geringfügiger ist, so lange der Chloridgehalt der Anodenlösung noch über demjenigen einer Normallösung liegt. Nähere Mitteilungen hierüber sollen baldmöglichst erfolgen.

Der zeitliche Verlauf der Bildung von unterchloriger Säure wird auf beistehender Kurventafel (Fig. 3) durch Kurve I wiedergegeben, wobei die Abscissen die Zeiten, die Ordinaten die Mengen an Hypo-

Fig. 3.

chloritsauerstoff in 100 ccm, ausgedrückt in Dezigrammen, bedeuten. Man sieht, der Theorie entsprechend, erreicht diese Kurve ein Maximum, und zwar bei Reihe A und B übereinstimmend dann, wenn die Kathodenlösung in Bezug auf freies Alkali 1.4—1.5fach normal, die Anodenlösung in Bezug auf Alkalichlorid etwa 2fach normal war. Bis dahin steigt die Kurve ziemlich geradlinig an, infolge des von der Theorie angezeigten Umstandes, daß mit der Zeit zwar immer mehr Hydroxyl in die Anodenzone dringt, dieses aber auch immer weniger zur Steigerung des Gehalts an unterchloriger Säure beiträgt. Ist das Maximum erreicht, so fällt nun die Hypochloritmenge langsam wieder ab. Inwieweit hiervon, außer dem von der Theorie schon gegebenen Grunde auch eine durch die Abnahme der Chloridkonzentration bedingte, gesteigerte, anodische

Salzsäurebildung die Schuld trägt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Unzweifelhaft aber tritt in erheblichem Umfange Salzsäurebildung ein, wenn, wie bei Versuch 11 oder 15, die Anodenlauge in Bezug auf Chlorid nur noch $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{10}$ normal ist. Dann erfolgt ein sehr viel stärkerer Rückgang in der Menge der in der Anoden- zelle gefundenen unterchlorigen Säure, als er unter sonst gleichen Verhältnissen eintritt, wenn die Chloridkonzentration in der Anoden- lauge weniger tief herabgeht. Der mit Ib bezeichnete, auf Versuch 11 bezügliche Kurventeil bringt die bei großer Erschöpfung des Chlorids in der Anoden- zelle schliesslich auftretenden Änderungen des Hypo- chloridgehaltes zur Anschauung, während der Ast Ia sich auf Ver- hältnisse bezieht, bei denen die Chloridkonzentrationen der Anoden- lauge noch über derjenigen einer $\frac{1}{2}$ -normalen Chlorkaliumlösung bleibt. Aber selbst bei stärkstem Rückgange des Chlorids blieb, wie man sieht, niemals freie Salzsäure bei unseren Versuchen in der Anodenlauge bestehen.

Während zufolge der grossen Verschiedenheit der Entstehungs- bedingungen der zeitliche Verlauf der Bildung von Hypochlorit- sauerstoff beim Diaphragmenprozess sehr stark von dem von E. MÜLLER¹ bei der diaphragmenlosen Elektrolyse von Chloralkalilösungen fest- gestellten abweicht, besteht für die Chloratbildung ein solcher Unterschied nicht. Kurve II zeigt den Verlauf der Zunahme des Chloratsauerstoffes während der fortschreitenden Elektrolyse; als Ordinaten sind wieder die in 100 ccm der Lösung vorhandenen Mengen von Chloratsauerstoff in Dezigrammen aufgetragen. Diese nahmen, ganz wie bei der diaphragmenlosen Alkalichloridelektrolyse anfangs nur langsam, allmählich schneller und schliesslich etwa proportional der Zeit zu. Diese Übereinstimmung ist darauf zurück- führbar, dass in beiden Fällen steigende Mengen von unterchloriger Säure immer wachsenden Konzentrationen von Hypochloriten ent- gegengeführt werden, und so die Chloratbildung fortschreitet.

In engstem Zusammenhange mit den in der Anodenlösung auf- tretenden Mengen an unterchloriger Säure steht nach der Theorie auch

der Sauerstoffgehalt des aus der Anoden- zelle austretenden Gases.

Die Änderung desselben im Verlauf einer Elektrolyse, wie sie bei der Versuchsreihe C gefunden wurde, ist durch Kurve III in obiger Tafel zur Anschauung gebracht; die Ordinaten bedeuten

¹ Z. anorg. Chem. 22, 38.

Hundertteile des Anodengases an Sauerstoff. Man sieht, mit fortschreitender Elektrolyse steigt der Sauerstoffgehalt in dem aus der Anodenzone entweichenden Gase stetig an.

Für seine Entstehung kommen, wenn man von der nur ausnahmsweise möglichen Beteiligung von ClO_3 -Ionen an den Anodenvorgängen absieht, nach der Theorie zwei Gründe in Betracht: die anodische Entladung von ClO -Ionen oder diejenige von OH -Ionen. Fände die erstere ausschliesslich statt, so würde von dem Zeitpunkte an, wo die Hypochloritkonzentration in der Anodenlauge nicht mehr wächst, der Sauerstoffgehalt in dem an der Anode entwickelten Gase ziemlich konstant bleiben müssen, so lange der Hypochloritsauerstoff sich nicht stärker ändert, als es der Kurve Ia entspricht. Mag auch gleichzeitig die Chloridmenge von 75 g KCl, welche die Anodenlauge nach 8 Stunden am Schluss von Versuch 8 aufweist, auf 20 g KCl, wie sie nach 17 Stunden bei Versuch 13 noch vorhanden waren, herabgehen, so wird das nach den Erfahrungen MÜLLER's den Betrag der anodischen Sauerstoffentwicklung nur wenig ändern. Freilich ist hier, da die Konzentration der ClO -Ionen viel geringer ist, als sie bei gleichem Hypochloritsauerstoffgehalt für die diaphragmenlose Alkalichloridelektrolyse in Betracht kommt, auch trotz der sehr niedrigen anodischen Stromdichte der zur Entladung von ClO -Ionen verbrauchte Teil der Stromarbeit viel kleiner, als er ohne Diaphragma für die hier beobachteten Gehalte an Hypochloritsauerstoff gefunden wurde.

Hierbei ist aber zu beachten, daß, wenn das in der Anodenzone auftretende Hydroxyd immer freies Chlor bindet, die Zusammensetzung des aus der Anodenzone entweichenden Gases derjenigen des an der Anode entwickelten Gases nicht entspricht, sondern daß, auch wenn dieses einen konstanten Sauerstoffgehalt aufweist, derselbe in jenem doch im Verlauf der Elektrolyse dauernd steigen muß, da immer grössere Anteile des Chlors zurückgehalten werden.

Würde die Sauerstoffentwicklung lediglich von einer Entladung von Hydroxylionen herrühren, so mußte diese mit fortschreitender Elektrolyse, also bei abnehmender Chloridkonzentration in der Anodenzone, immer mehr an Umfang gewinnen, die Sauerstoffmenge im Anodengase also dauernd ansteigen. Die hierbei frei werdende Salzsäure müßte in der Nähe der Anode unterchlorige Säure zerstören; also auch, wenn diese in der übrigen Lösung bestehen bleibt, braucht sie an den anodischen Vorgängen nicht teilzunehmen; ihre Entstehung erfolgt ja am Diaphragma.

Rührt schliesslich der Sauerstoff des Anodengases gleichzeitig von der Entladung von ClO^- - und OH^- -Ionen her, so wird seine Menge im Anodengase natürlich auch stetig ansteigen, in dem Masse, als die Elektrolyse fortschreitet.

Es ist also auch aus der Untersuchung des Anodengases kein sicherer Schluss dahingehend zu ziehen, ob überhaupt und in welchem Umfange etwa Salzsäure an der Anode entsteht, so lange sich noch reichliche Mengen von Hypochloritsauerstoff in der Anodenlange vorfinden, ihre Chloridkonzentration noch mindestens $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{4}$ -norm. ist. Wird aber die Chloridlösung in der Anodenzelle schliesslich sehr verdünnt, wie z. B. bei Versuch 15, so steigt, zumal im letzten Stadium der Elektrolyse, im Anodengase der Sauerstoffgehalt besonders hoch, während die Hypochloritmenge stark abnimmt. Dies bestätigt also nur die aus der letzterwähnten Thatsache schon vorhin gezogene Schlussfolgerung, dass unter diesen Bedingungen reichliche Hydroxylentladung an der Anode stattfindet.

Da HABER und GRINBERG stets, wenn bei der Elektrolyse von Salzsäure Sauerstoff auftrat, auch eine primäre elektrolytische Bildung von Chlorsäure feststellen konnten, so dürfte auch im vorliegenden Falle, sobald reichliche Hydroxylentladung eintritt, an Stelle der anfangs sekundären eine primäre Chloratbildung erfolgen, also dann, wenn die für jene bestimmende freie unterchlorige Säure eine starke Verminderung erfährt.

B) Versuche mit Kohlenanoden

(ausgeführt von den Herren Dr. SIEVERTS und stud. GRÄFE).

Im vorangehenden war der allgemeine Verlauf der Alkalichlorid-elektrolyse mit Diaphragma einigermaßen festgestellt, und es konnte nunmehr der Frage nähergetreten werden, inwiefern die bei Anwendung von Platiniridiumanoden beobachteten Erscheinungen eine Änderung erfahren können, wenn jene durch die in der Technik fast ausschliesslich gebrauchten Kohlenanoden ersetzt werden.

a) Theoretische Erörterungen.

Die Anwendung von Kohlenanoden kann naturgemäss nur auf die Erscheinungen in der Anodenzelle von Einfluss sein. Hier entsteht wieder freie unterchlorige Säure, welche jetzt aber ausser gegen das Hypochlorit und Chlorid in der Lösung auch gegen die Substanz der Anode ihre stark oxydierende Wirkung ausüben und

zur Entstehung von Kohlensäure — in untergeordnetem Maße wohl auch von Mellitsäure und ähnlichen organischen Säuren — Veranlassung geben muß. Je nach den Oxydationsgeschwindigkeiten durch unterchlorige Säure wird sich deren Wirkung auf das Hypochlorit, das Chlorid und die Kohle verteilen. Es ist aber bekannt, wie außerordentlich verschieden die chemische Widerstandsfähigkeit der zu Anoden benutzten Kohlensorten ist, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und dem Grade, in dem sie sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem reinen Kohlenstoff nähern. Wir werden daher bei wechselndem Kohlenmaterial Erscheinungen zu erwarten haben, welche bald mehr, bald weniger von den an unangreifbaren Elektroden beobachteten sich entfernen.

Je mehr sich die unterchlorige Säure den Kohlen gegenüber bethätigt, um so mehr Salzsäure entsteht aus ihr und kann entweder die erstere aus Hypochlorit wieder erzeugen oder mit anderer unterchloriger Säure freies Chlor geben. Je angreifbarer also die Kohlenanoden sind, um so mehr wird die Menge des in der Anodenlösung verbleibenden aktiven Sauerstoffes abnehmen und statt seiner in den aus der Anodenzelle entweichenden Gasen Kohlensäure auftreten. Je mehr aber die unterchlorige Säure in der Lösung verschwindet, um so weniger wird auch die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben.

Die Sauerstoffentwicklung an der Anode wird, soweit sie von der Entladung von ClO^- -Ionen herrührt, sich vermindern, wenn die Hypochloritkonzentration in der Lösung geringer wird; soweit sie von den Anionen des Wassers ausgeht, dürfte sie durch den Austausch von Platiniridiumanoden gegen Kohlenanoden keine merkliche Beeinträchtigung erfahren. Ein meist sehr beträchtlicher Teil des an Kohlenanoden frei werdenden Sauerstoffes entweicht als solcher, der Rest erzeugt Kohlensäure; immerhin werden die Kohlen um so stärker zerstört, je mehr Sauerstoff an ihnen entsteht. So fand ZÖLLNER,¹ daß in der stark anodischen Sauerstoff entwickelnden 1%igen Chlornatriumlösung der Angriff verschiedener Kohlen viel lebhafter war, als wenn die Lösung 5%ig oder gesättigt an Chlornatrium war.

Da nun aber, wie oben dargethan, die anodische Sauerstoffentwicklung in stärkeren Chloridlösungen nur geringe Beträge erreicht, so ist der Schluß geboten, daß bei der Elektrolyse

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 454. Die dort für die erwähnte Erscheinung gegebene Erklärung übersieht die Thatsache, daß in verdünnter Kochsalzlösung anodisch sehr stark Sauerstoff entwickelt wird.

nicht allzu stark verdünnter Chloridlösungen die Zerstörung der Anodenkohlen im wesentlichen der Einwirkung freier unterchloriger Säure zur Last zu legen ist.

Dem widerspricht auch nicht die von dem Einen von uns beobachtete Thatsache,¹ daß bei der Elektrolyse heißer und starker Nickelchloridlösungen mit Kohlenanoden diese sehr stark angegriffen wurden, obgleich hier weder von der Kathode kommendes Hydroxyl zur Bildung von Hypochlorit oder unterchloriger Säure Anlaß gab, noch auch eine starke Entladung der Anionen des Wassers in Betracht zu ziehen ist.

Diese Erscheinung erhält aber leicht ihre Erklärung durch die schönen Versuchsreihen JAKOWKIN's,² welcher nachwies, daß in Wasser oder wässrigen Lösungen enthaltenes Chlor mit dem Wasser folgendes Gleichgewicht giebt:

Bei Anwesenheit von Chloriden in der Lösung wird es nicht ausgeschlossen, sondern nur in dem Maße zu Ungunsten der unterchlorigen Säure verändert, wie es die herrschende Chloridkonzentration dem Massenwirkungsgesetz zufolge erheischt. An Platinanoden wird durch diese immerhin nur geringfügige Hydrolyse des Chlors beim Diaphragmenprozesse die Menge der ohnedies in der Anodenlauge entstehenden unterchlorigen Säure keine erhebliche Vermehrung erfahren. Erfolgt an Kohlenanoden die Einwirkung des Chlors auf Wasser und bethätigt sich hier 1 Mol. der dabei entstandenen unterchlorigen Säure, indem sie Kohlensäure erzeugt, so hinterbleiben 2 Mol. Salzsäure in der Lösung, von denen die eine 1 Mol. der vom Diaphragma kommenden unterchlorigen Säure zerstört, die andere aber auch zurückgeblieben wäre, wenn die letztere von der Anodenkohle reduziert worden wäre. Das Endergebnis dieser Vorgänge ist also dasselbe, als wenn gar keine unterchlorige Säure durch Hydrolyse von gelöstem Chlor entstanden wäre. Dies bleibt so lange richtig, als in der Zeit, in welcher ein aus Chlor und Wasser entstandenes Molekül HOCl an der Anode verschwindet, am Diaphragma mindestens ein neues davon entsteht. Geschieht dies nicht mehr in genügendem Umfange, so entsteht freie Salzsäure in der Anodenlauge und beeinträchtigt stark die weitere Hydrolyse des Chlors.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 164.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 613.

Wenn nun gar keine Hydroxyle von der Kathode herandringen und andererseits die Chloridkonzentration eine irgend erhebliche Beteiligung der OH-Ionen des Wassers an den anodischen Entladungsvorgängen ausschließt, so ist nur die durch Einwirkung von Chlor auf Wasser entstehende unterchlorige Säure die Veranlassung zum Angriff der Kohlenanoden. Daher sind diese bei der Elektrolyse starker Salzsäure so beständig, da hier auch die Hydrolyse des Chlors nur sehr geringfügig sein kann. Da andererseits dieser Vorgang als endothermischer mit steigender Temperatur seine Geschwindigkeit steigert und auch die Kohle von unterchloriger Säure dann lebhafter oxydiert wird, so unterliegt es keinem Zweifel, daß man den Zerfall der Anodenkohlen bei der Elektrolyse heißer Nickelchloridlösung im wesentlichen auch der Einwirkung der unterchlorigen Säure, und zwar der durch Hydrolyse des frei gewordenen Chlors entstandenen, zuschreiben muß.

Mag nun beim Diaphragmenprozeß die unterchlorige Säure auf dem einen oder dem anderen Wege entstehen, so ergibt sich doch, daß die Summe des in der Anodenflüssigkeit vorhandenen aktiven (Hypochlorit- und Chlorat-) Sauerstoffes und des aus diesem hervorgegangenen Sauerstoffes der im Anodengase entweichenden Kohlensäure im Verlaufe einer Elektrolyse dauernd ansteigen muß in dem Maße, als immer mehr Hydroxyle aus dem Kathodenraum durch das Diaphragma dringen und hier zur Bildung von aktivem Sauerstoff führen.

Diese Folgerung steht im Gegensatz zu Beobachtungen, welche WINTERER¹ vor einiger Zeit veröffentlicht hat. Bei Benutzung von künstlichen Kohlenanoden fand er, als er Chlorkaliumlösung mit Diaphragma elektrolysierte, daß in der Anodenlauge niemals Hypochlorit- oder Chloratsauerstoff entstanden war, sondern nur kleine Mengen freier Salzsäure hier auftraten. Er glaubt, die Entstehung der letzteren durch die allen chemischen Analogien widersprechende Gleichung

deuten zu dürfen; die hiernach frei werdende Salzsäure soll dann das durch das Diaphragma dringende Hydroxyl immer neutralisieren und damit wäre der Bildung aktiven Sauerstoffes der Boden entzogen. Zu dieser Deutung aber stehen WINTERER's eigene Ver-

¹ Zeitschr. Elektrochem. 5, 10.

suche in auffallendem Widerspruch. Denn wenn wirklich immer so viel Salzsäure entstehen sollte, als Hydroxyl einwandert, so müßte doch in dem Maße, als das letztere reichlicher erfolgt, bei fortschreitender Elektrolyse im Anodengase Sauerstoff bezw. Sauerstoff und Kohlensäure sich anreichern. Thatsächlich aber fand WINTERER die Zusammensetzung des Anodengases wie folgt:

Nach 6-stündigem Versuch und bei 85.1 % Alkaliausbeute	Cl 95.2;	CO ₂ 1.2;	O ₂ 3.4 %
Nach 18-stündigem Versuch und bei 68.9 % Alkaliausbeute	Cl 95.3;	CO ₂ 1.0;	O ₂ 3.4 „

Diese auf Versuchsfehler wohl kaum zurückführbaren Ergebnisse zeigen, daß an Kohlenanoden Salzsäure auch entstehen kann, ohne daß gleichzeitig Sauerstoff auftritt. Daß eine solche Möglichkeit thatsächlich vorliegt, wurde dem Einen von uns von befreundeter Seite mitgeteilt. Es giebt nämlich künstliche Anodenkohlen, welche soviel asphaltartige Kohlenwasserstoffe enthalten, daß sie durch das an ihnen freiwerdende Chlor in erheblichem Maße der Chlorierung anheimfallen. Diese verläuft im Sinne der Gleichung

und wird sich mit fortschreitender Elektrolyse auf immer größere Teile der Kohlenanode erstrecken, je mehr ein vorangehender Angriff deren Gefüge gelockert hat.

Auf einen solchen Vorgang dürften die in der That mit einer künstlichen Anodenkohle durchgeführten WINTERER'schen Beobachtungen zurückzuführen sein; dafür spricht auch der Umstand, daß bei lange fortgesetzter Elektrolyse WINTERER eine stark braun gefärbte Anodenlauge erhielt, während eine solche bei normalem Verlaufe des Diaphragmenprozesses auch nach weitgehender Erschöpfung der Anodenlauge nicht eintritt. Die Anwendung angreifbarer Kohlen zu Anoden muß aber bei der Alkalichloridelektrolyse unter allen Umständen vermieden werden, da, wie Gleichung (8) lehrt, außer dem Verlust an Kohlenmaterial eine eintretende Chlorierung auch eine erhebliche Verschlechterung der Chlorausbeute herbeiführen muß; die organischen Chlorverbindungen oder deren unter dem Einfluß der Salzsäure gebildete Umwandlungsprodukte können durch Diffusion in die Kathodenlauge gelangen, und diese, zumal beim Eindampfen, dunkel färben, und endlich kann in der Anodenlauge mehr freie Salzsäure entstehen, als Hydroxyl durch das Diaphragma

dringt. So läßt sich die gelegentlich unter ungünstigen Verhältnissen in der Technik gemachte Beobachtung deuten, daß, je schneller die Kohlen zerstört werden, umso weniger auch die dem Angriff der Salzsäure unterliegenden Cementdiaphragmen halten.

Sieht man von den bitumenreichen, für die Chloridelektrolyse ungeeigneten künstlichen Anodenkohlen ab, so bleibt doch für die besseren, nur sehr wenig Wasserstoff noch enthaltenden Kohlen zwar auch die Möglichkeit noch bestehen, daß sie der Einwirkung des freien Chlors in geringem Umfange unterliegen, aber im wesentlichen wird es, wie schon gesagt, die unterchlorige Säure sein, welche sie angreift. Die Betrachtungen im ersten Teil dieser Arbeit lehren aber, daß die Theorie ein einfaches Mittel an die Hand giebt, die störende Substanz zu beseitigen, nämlich der Anodenlauge fort-dauernd soviel Salzsäure zuzuführen, als Hydroxyl durch das Diaphragma dringt. Dieses Mittel verspricht nicht nur hohe Ausbeuten an sehr reinem Chlor, sondern auch möglichste Schonung der Anodenkohlen. Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung aus der Theorie wäre sehr wertvoll, vor der Hand mußten wir davon absehen.

b) Die Versuchsanordnung.

Der Zweck unserer Versuche war wieder lediglich der, den allgemeinen Gang der Chloralkalielektrolyse mit Diaphragma bei Anwendung von Kohlenanoden und bei gewöhnlicher Temperatur zu verfolgen.

Nach den vorangehenden Überlegungen war es zur Gewinnung allgemeiner gültiger Ergebnisse von großer Wichtigkeit, daß zur Herstellung der Anoden kein allzu weiches und angreifbares Kohlenmaterial genommen wurde. Es wurde bester Gasretortengraphit der hiesigen Firma OTTO WINKLER gewählt und aus ihm 0.6 mm starke Platten von 4.5 cm Breite und 18.0 cm Länge geschnitten, welche an ihrem oberen Ende etwas breiter wurden und hier einen 1 cm starken zylindrischen Schaft trugen, welcher durch den die Anodenzelle abschließenden Gummistopfen geführt und oberhalb desselben mit der Stromzuführung verbunden wurde.

Um mit solchen Anoden arbeiten zu können, von denen immer zwei neben einander benutzt wurden, bedurften wir erheblich größerer Anoden- und Kathodenzellen, als sie bei den früheren Versuchen angewandt wurden, wollten wir, wie es des Vergleichs wegen nötig war, die dort befolgte allgemeine Versuchsanordnung beibehalten.

Durch das freundliche Entgegenkommen der Berliner Porzellanfabrik erhielten wir aus PUKALL'scher Masse gefertigte schmale, rechteckige Thonzellen von 0.4 cm Wandstärke, 21 cm Höhe, 14.5 cm Breite und 3.5 cm Tiefe; in ihnen hatten neben den Kohlenanoden 700 ccm der Anodenlauge Platz. Der rechteckige Glaskasten, in welchen die Anodenzelle eingestellt wurde, faßte über 3 Liter und erhielt eine Beschickung mit 2200 ccm der Kathodenlauge, welche die Anodenzelle bis 2 cm unter ihrem Rande bespülte. Zu ihrer gleichmäßigen Durchmischung diente ein MYLIUS-FROMM'sches Rührwerk, von welchem aus ein Steigrohr auch in das Kupfervoltameter tauchte, um hier die in der Zeit bis zur genügenden Alkalianreicherung in der so umfangreichen Kathodenlauge auftretenden Konzentrationsänderungen auszugleichen.

Mit diesem Apparat wurde ganz so gearbeitet, wie es oben bei der Versuchsreihe C geschah, da es weniger auf eine Feststellung der Chlorausbeute, als auf die analytische Verfolgung der Zusammensetzung des Anodengases ankam.

c) Analyse der Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff enthaltenden Anodengase.

Während im übrigen die sämtlichen Bestandteile der Anodenlauge nach den früher beschriebenen Verfahren zu bestimmen waren, bedurfte bei den jetzigen Versuchen die Analyse der aus der Anodenzelle entweichenden, Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff neben kleinen Mengen von Kohlenoxydstickstoff führenden Gase besonderer Aufmerksamkeit.

Man führt diese meist so aus, daß das zu analysierende Gas in eine mit Jodkalium- oder Zinnchlorürlösung gefüllte einfache HEMPEL'sche Gaspipette übergetrieben und hier vom Chlor befreit wird, worauf im verbleibenden Gasrest Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd in der üblichen Weise bestimmt werden. Dieses Verfahren ist, da Kohlensäure in beiden genannten Lösungen nicht unerheblich löslich ist, nicht ohne Fehler, die um so bedeutender sind, je geringer der Kohlensäuregehalt des Gases und je frischer die Pipettenfüllung ist.

Diese Fehler aber lassen sich sehr einschränken, wenn man die Analyse nach dem für diesen Fall von HEMPEL angegebenen Verfahren¹ durchführt. Es dient dazu eine gewöhnliche HEMPEL'sche Bürette, bei welcher über den nach dem Niveauröhr führenden

¹ Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 276.

Gummischlauch ein MOHR'scher Quetschhahn gezogen ist. Man füllt sie mit Wasser, dessen spezifisches Gewicht durch etwas Kochsalz ein wenig erhöht ist, und saugt von obenher 1—2 ccm Chlorwasser in die Bürette ein, welche während des Aufsammelns des zu analysierenden Gases auf der Kochsalzlösung verharren und die Absorption des Chlors durch die Sperrflüssigkeit verhindern. Ist die Bürette mit dem Gase gefüllt, so stellt man in ihr einen geringen Unterdruck her, schließt dann die Verbindung mit dem Niveaurohr durch den Quetschhahn ab und läßt von oben her 2—3 ccm 50%ige Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten. Durch mehrmaliges langsames Neigen derselben vollendet man die Absorption des Chlors. Dabei vermindert sich der Druck in der Bürette so stark, daß eine nennenswerte Aufnahme der Kohlensäure seitens der Jodkaliumlösung unterbleibt. Stellt man nun vorsichtig die Verbindung nach dem Niveaugefäß her, so ist es nur noch die kleine Oberfläche der Sperrflüssigkeit, welche Kohlensäure zu absorbieren vermag und dies in der Zeit einer Gasanalyse bekanntlich nur in sehr geringem Maße thut. Man treibt nun sofort den Gasrest nach einander in die zur Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes (bei ganz sorgfältigen Analysen auch des nie ganz fehlenden Kohlenoxyds) geeigneten Pipetten über und rechnet schließlich einen etwa verbleibenden kleinen Stickstoffrest auf Luft um, die man vom Gesamtgase in Abzug bringt. Dieses Verfahren ist bei der Möglichkeit, die HEMPEL'sche Gasbürette schnell gut zu reinigen, sehr bequem und hat sich auch zur technischen Betriebsüberwachung als höchst wertvoll erwiesen.

Im vorliegenden Falle wurde es, zumal, wenn sehr kleine Mengen Kohlensäure im Chlor zu erwarten waren, durch eine umständlichere Arbeitsweise ersetzt. Mit dem früher beschriebenen Sammelgefäß wurden jedesmal 500 ccm des Anodengases aufgefangen und dann in eine einfache, und zwar mit Quecksilber gefüllte Gaspipette übergetrieben, in welche zuvor soviel Jodkalium in höchst konzentrierter wässriger Lösung eingebracht war, daß 1000 ccm reinen Chlors von ihm absorbiert werden konnten. Die Lösung wurde hierbei mit Kohlensäure unter dem von ihr gerade im Gasrest ausgeübten Partialdruck gesättigt, und diente nunmehr zur Ausführung der Analyse einer unmittelbar nach der ersten entnommenen Gasprobe, deren Ergebnis erst als endgültig angesehen wurde. Hierauf wurde die Quecksilberpipette gereinigt und für die nächste Analyse mit frischer Jodkaliumlösung beschickt.

Wir glauben, auf diese Weise unsere gasanalytisch erhaltenen Werte nach Möglichkeit gesichert zu haben; da wo beide Verfahren auf dieselbe Gasprobe angewandt wurden, lieferten sie übereinstimmende Ergebnisse. So wurde in einem Gase gefunden:

bei Untersuchung in der HEMPEL'schen Bürette 9.50 % CO_2 ;
 " " " " Quecksilberpipette 9.54 " " .

Die stets nur sehr kleinen, höchstens einige Zehntelprozente betragenden Kohlenoxydmenge wurden bei unseren Analysen vernachlässigt.

d) Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden zunächst mit der früher bei den Versuchsreihen A bis C benutzten anodischen Stromdichte von 0.023 Amp./qcm und mit einer solchen von 0.012 Amp./qcm am Diaphragma, d. h. mit einer Stromstärke von 6.2—6.3 Amp., durchgeführt, und zwar solange, bis die Kathodenlauge in Bezug auf freies Alkali ungefähr normal war. Sie erstreckten sich auf Chlorkalium wie auf Chloratrium. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht als Versuchsreihe E zusammengestellt, und zwar so, daß zunächst die Änderung des Alkalititers der Kathodenlauge und der Zusammensetzung des Anodengases im Verlauf einer Elektrolyse angegeben und alsdann die Resultate der vollständigen Analysen der Kathoden- und der Anodenlauge zu Anfang und am Schluß des Versuches verzeichnet sind.

Versuchsreihe E.

Versuch 17. Die Kathodenlauge enthielt 179 g KCl in 1 Liter
 Die Anodenlauge enthielt 290 g " " 1 "

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Ka- thodenlauge neutralisierten	Spannung am Bade	Temperatur der Kathoden- lauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
1 Std.	2.64	3.85 Volt	23.5°	—	—
3 "	7.15	3.76 "	26°	—	—
4 $\frac{1}{4}$ "	—	3.80 "	27.5°	2.48	0.74
5 "	11.54	3.76 "	28°	—	—
6 $\frac{1}{4}$ "	—	3.78 "	28°	2.62	1.12
7 "	15.40	3.78 "	28°	—	—
8 "	—	3.77 "	28°	2.74	2.00
9 $\frac{1}{4}$ "	19.55	3.80 "	28°	—	—
10 $\frac{1}{2}$ "	—	3.89 "	28.5°	3.80	2.62
11 "	22.20	3.90 "	29.0°	—	—

Versuch 18. Die Kathodenlauge enthält 114 g NaCl in 1 Liter
Die Anodenlauge „ 230 g „ „ 1 „

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Ka- thodenlauge neutralisierten	Spannung am Bade	Temperatur	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
1 Std.	2.65	4.29 Volt	24°	—	—
2 „	—	4.20 „	26°	1.46	0.62
3 „	7.08	4.19 „	27°	—	—
4 $\frac{1}{4}$ „	—	4.16 „	28°	2.26	1.36
5 „	11.14	4.12 „	29°	—	—
6 $\frac{1}{4}$ „	—	4.15 „	30°	3.20	2.82
7 „	14.6	4.12 „	30.5°	—	—
8 „	—	—	—	3.78	4.24
9 $\frac{1}{4}$ „	18.2	4.15 „	31.5°	—	—
10 $\frac{1}{2}$ „	—	4.19 „	31.5°	5.22	5.0
11 „	20.87	4.23 „	32°	—	—

Gesamtänderungen in der Zusammensetzung der Kathodenlauge und
Ausbeute an Alkali.

Versuch Nr.	Chloridmenge						Alkalimenge am Schluß d. Versuchs			Kupfer in Kupfervoltamet. abgeschieden	Alkali- ausbeute
	vor dem Versuch			nach dem Versuch							
	ins- gesamt	g in 100 cem	g-Mol. in 1000 cem	ins- gesamt	g in 100 cem	g-Mol. in 1000 cem	ins- gesamt	g in 100 cem	g-Mol. in 1000 cem		
17	394 g KCl	17.9	2.403	355.6 g	15.4	2.063	118.5 g KOH	4.97	0.888	78.0	86.0 %
18	253 g NaCl	11.4	1.95	228.6 g	10.2	1.744	77.28 g NaOH	3.34	0.818	78.8	77.6 „

Gesamtänderungen der Anodenlauge.

Versuch Nr.	Volumen der Anodenlauge		Chloridmenge						Gesamtchlorat- menge a. Schlufs des Versuches	Gesamtmenge an unterchlorigen S. a. Schlufs d. Vers.	Chloratsauer- stoff in 100 cem	Hypo-chlorit- sauerstoff in 100 cem
			vor dem Versuch			nach dem Versuch						
	vor dem Versuch	nach dem Versuch	ins gesamt	g in 100 cem	g-Mol. in 1000 cem	ins- gesamt	g in 100 cem	g-Mol. in 1000 cem				
17	700 cem	480 cem	209 g KCl	29	3.89	64.15 g	13.4	1.80	1.184 g KClO ₃	0.473 g	0.097 g	0.030 g
18	700 „	510 „	161 g NaCl	23	3.93	67.86 „	13.0	2.22	2.183 „ NaClO ₃	1.53 „	0.189 „	0.085 „

Da bei dieser Versuchsreihe die Anfangskonzentrationen der Kathodenlauge bei Versuch 17 und 18 nicht einander äquivalent waren, andererseits die Möglichkeit des Einwandes bestand, daß die von den WINTERLER'schen abweichenden Ergebnisse darauf zurückführbar seien, daß die anodische Stromdichte nicht die von ihm benutzte von 0.01 Amp./qcm war, so wurde eine neue Versuchsreihe F vorgenommen, bei welcher mit äquivalent zusammengesetzten Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen und mit einer Anodenstromdichte von 0.01 Amp./qcm gearbeitet wurde. Die Stromstärke betrug 2.8 Amp., wodurch am Diaphragma eine Stromdichte von 0.005 Amp./qcm gegeben war, sowie die Notwendigkeit, den Versuch 30 Stunden fortzusetzen, um etwa normale Alkalilauge in der Kathodenzelle zu erzielen. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Versuchsreihe F.

Versuch 19. Die Kathodenlauge enthielt 176 g KCl in 1 Liter.

Die Anodenlauge „ 280 „ „ „ 1 „

Zeit nach Begin der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Kathoden- lauge neu- tralisieren	Spannung am Bade	Temperatur der Kathoden- lauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
3 Std.	3.5	3.32 Volt	24.5°	—	—
4 „	—	3.30 „	25°	0.92	0.57
5 „	5.6	3.30 „	25°	—	—
7 „	7.4	3.30 „	24°	1.04	0.80
21 „	20.0	3.42 „	23.5°	—	—
24 „	22.3	3.46 „	23.5°	4.58	2.78
28 „	24.8	3.50 „	24.5°	—	—
29 „	—	3.52 „	24.5°	7.38	4.50
30 „	25.4	—	—	—	—

Versuch Nr. 20. Die Kathodenlauge enthielt 138.2 NaCl in 1 Liter.
Die Anodenlauge „ 220 „ „ 1 „

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Kathoden- lauge neu- tralisieren	Spannung am Bade	Temperatur der Kathoden- lauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
2 $\frac{1}{2}$ Std.	3.0	3.55 Volt	25°	—	—
3 $\frac{1}{4}$ „	—	3.50 „	25°	1.90	0.40
5 „	5.5	3.43 „	25.5°	—	—
7 „	7.4	3.44 „	25.5°	2.20	0.90
21 „	18.75	3.52 „	24.5°	—	—
24 „	21.0	3.52 „	26.5°	7.26	3.29
28 „	23.72	3.52 „	28°	—	—
29 „	—	3.54 „	28.5°	9.54	3.46
30 „	24.4	—	—	—	—

Gesamtänderung in der Zusammensetzung der Kathodenlauge und
Alkaliausbeute.

Versuch Nr.	Chloridmenge						Alkalimenge am Schluß d. Versuchs			Kupfer im Kupfervoltamet. abgeschieden	Alkali- ausbeute
	vor dem Versuch			nach dem Versuch			ins- gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm		
19	387.2 g KCl	17.6	2.37	324.3 g	14.1	1.89	130.9 g KOH	5.69	1.016	101 g	73.3 %
20	304.0 g NaCl	13.8	2.37	245.6 g	10.8	1.85	89.0 g NaOH	3.90	0.976	100 g	70.5 „

Gesamtänderungen der Anodenlauge.

Versuch Nr.	Volumen der Anodenlauge		Chloridmenge						Gesamtchlorat- menge am Schluß des Versuches	Gesamtmenge an unterchlorigen S. a. Schluß d. Vers.	Chloratsauer- stoff in 100 ccm	Hypochlorid- sauerstoff in 100 ccm
	vor dem Versuch	nach dem Versuch	ins- gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	ins- gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm				
19	700 ccm	480 ccm	196 g KCl	28	3.76	37.6 g	7.8	1.05	2.886 g KClO_3	0.058 g	0.215 g	0.0037 g
20	700 „	560 „	154 g NaCl	22	3.76	50.6 g	9.0	1.54	1.674 g NaClO_3	0.830 g	0.145 g	0.045 g

Bei allen Versuchen erhielt die Anodenlauge höchstens eine ganz geringe gelbliche Färbung, welche wohl ausschliesslich von dem aus den Anoden herrührenden Eisenchlorid verursacht war der Angriff der Anoden zeigte sich daran, dass auf ihnen ein leicht entfernbares Pulver von Resten der zerstörten Kohlensubstanz hinterblieb; nur geringe Anteile desselben traten als Bodensatz in der Anodenzelle auf.

Übereinstimmend zeigen die Versuchsreihen E und F, dass in der Anodenlauge aktiver Sauerstoff, Chlorat- und Hypochloritsauerstoff, auftritt, und zwar der letztere wieder in Gestalt von freier unterchloriger Säure. Zum Überflus wurde in einem Falle, bei Versuch 18, durch Fällen der stark eingeeengten Anodenlauge mit Chlorkalium, etwa 1 g reines Kaliumchlorat in Substanz abgeschieden. Vergleicht man die Menge des gesamten aktiven Sauerstoffes, welcher bei dem bis etwa zu der bei Versuch 17 erreichten kathodischen Alkalikonzentration fortgeführten Versuch 1 in der Anodenzelle auftrat (0.276 g in 100 ccm), mit der hier gefundenen (0.127 g in 100 ccm), so sieht man, dass die letztere zumal hinsichtlich ihres Hypochloritsauerstoffes (0.030 g in 100 ccm) hinter dem dort gefundenen Werte (0.252 g in 100 ccm) sehr stark zurück blieb. Dafür erscheint aber hier der Sauerstoff der Kohlensäure im Anodengase. Seine, sowie des freien Sauerstoffes Menge wächst, je mehr die in den Anodenraum dringende Hydroxylmenge ansteigt; hierfür ist ausser dem Verlauf jeder einzelnen Elektrolyse zumal ein Vergleich der Versuch 17 und 18 interessant, da der letztere die kleinere Alkaliausbeute, dafür aber sowohl mehr aktiven Sauerstoff in der Anodenlauge als auch einen höheren Gehalt an Kohlensäure im Anodengase gab als der erstere.

Bei Versuch 19 sank die Chloridkonzentration in der Anodenlauge auf den Gehalt einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung. Die unter solchen Bedingungen notwendigerweise schon entstehende Salzsäure hat hier die unterchlorige Säure vermindert, während der Sauerstoffgehalt des Anodengases — infolge der Hydroxylentladung — noch angestiegen ist. Bei der ohnehin geringen Menge von unterchloriger Säure, welche an Kohlenelektroden bestehen bleibt, wird der Punkt, an dem freie Salzsäure an der Anodenzelle verbleiben kann, in diesem Falle bei einer höheren Chloridkonzentration erreicht als an Platinanoden. Während bei deren Benutzung die Anodenlauge in Bezug auf KCl bis auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$ -norm. herabgehen konnte, ohne dass der Hypochloritsauerstoff ganz aus der Lösung verschwand, war, als Herr Dr. SONNEBORN an Kohlenelektroden Chlorkalium-

lösung elektrolysierte, bis die Anodenlauge nicht mehr ganz $\frac{1}{2}$ -normal in Bezug auf Cl^- -Ionen war, diese in Hinblick auf freie Säure schon etwa $\frac{1}{5}$ -normal, sie enthielt kein Hypochlorit mehr und gab ein Gas, in welchem 21 $\%$ - CO_2 und 14 $\%$ - O_2 vorhanden waren; dementsprechend war jetzt der Angriff der Anoden sehr stark sichtbar geworden.

Die Vorgänge in der Anodenzelle sind also bei der Alkalielektrolyse mit Diaphragma im wesentlichen dieselben, ob Platiniridium- oder Kohlenanoden angewandt werden; die auftretenden Unterschiede sind keine anderen, als sie die Theorie voraussehen läßt. Die Beobachtungen WINTELERS sind hiermit als für die Beurteilung der allgemeinen Vorgänge des Diaphragmenprozesses ungeeignet erwiesen.

Schließlich gestatten die zuletzt angeführten Versuchsreihen E und F noch einige Bemerkungen über die für die Alkaliausbeuten maßgebenden Gesichtspunkte. Bei Versuch 19 wurde eine Kathodenlauge von 5.69 g KOH in 100 ccm mit einer Stromausnutzung von 73.3 $\%$ erzielt, während bei den Versuchen 3 und 6 Alkaligehalte von 6.1 bzw. 6.3 g KOH mit 74 bzw. 76 $\%$ Stromausbeute erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt darin, daß Versuch 19 wegen der geringeren dabei angewandten Stromstärke und des größeren Volumens der Kathodenflüssigkeit 5mal so lange fortgesetzt werden mußte, als die nur 6-stündigen Versuche 3 und 6. Wenn nun aber hier der Alkaliverlust erheblich kleiner ist, als er früher zwischen den Versuchen 12 und 16 gefunden wurde, deren Versuchszeiten sich ebenfalls wie 1:5 verhielten, so ist das damit zu begründen, daß in diesem Falle eine viel stärkere, etwa 10 g KOH in 100 ccm enthaltende Kathodenlauge gewonnen wurde, mithin hier die bei längerer Versuchsdauer die Alkaliverluste vermehrende Diffusion infolge des höheren Konzentrationsgefälles mehr sich bethätigen mußte, als wenn nur etwa 6 g KOH in 100 ccm der Kathodenlauge enthalten waren. Man wird also, wenn man durch eine gegebene Diaphragmenfläche auf eine bestimmte Stromstärke angewiesen ist, zweckmäßig um so kleinere Kathodenräume anwenden, auf je höhere Alkalikonzentration man hinarbeitet, bzw. bei gegebenem Kathodengefäß durch Vergrößerung der Diaphragmenfläche, also wohl der Zahl der Anodenzellen, bestrebt sein, eine für das gegebene Volumen der Kathodenlauge günstige Stromstärke erreichen zu können.

Bei Versuch 19 wurde eine sehr viel größere Gesamtalkalimenge mit besserer Strom- und Energieausbeute gewonnen als es bei Versuch 13 der Fall war, welcher bei den früheren Versuchsreihen das meiste

Kalihydrat geliefert hatte. Die folgende Übersicht zeigt, daß diese Ersparnis an elektrischer Energie geschieht auf Kosten von einer großen Menge von Chlorkalium, welche unverändert in der Kathodenlauge verblieb und als Ballast durch die Fabrikation hindurchgeführt werden mußte, noch dazu auf Kosten der Notwendigkeit große Flüssigkeitsmengen eindampfen zu müssen.

Versuch Nr.	Es wurden gewonnen	mit einer Stromaus- beute von	mit einer mittleren Badspannung von	Gleichzeitig waren in der Endlauge	Volumen der Endlauge
19	130.9 g KOH	73.3 %	3.35 Volt	324.3 g KCl	2300 ccm
13	114.8 „ „	64.0 „	3.75 „	104.2 „ „	750 „

Es ist Sache der Technik, für gegebene Verhältnisse diejenigen Arbeitsbedingungen zu finden, unter denen nach beiden Seiten hin mit möglichster Sparsamkeit die elektrolytische Alkalierzeugung nach dem Diaphragmenprozeß betrieben werden kann.

Endlich können aus den Versuchen 19 und 20 auch Chlorkalium und Chlornatrium hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für den Diaphragmenprozeß mit einander verglichen werden. Es ergab sich, daß aus Chlornatrium nicht nur wegen der Verschiedenheit der Atomgewichte von Natrium und Kalium mit Hilfe desselben Stromes eine kleinere Gewichtsmenge Alkalihydrat als aus Chlorkalium erzielt werden kann, sondern daß auch die Stromausbeute an Natronhydrat unter sonst ganz gleichen Verhältnissen kleiner ist, als an Kalihydrat. Die Theorie ließ dies nach den Überförungsverhältnissen voraussagen; hierzu kommt aber noch, daß, wie unsere Versuche zeigen, die elektrische Endosmose bei den Chlornatriumlösungen schwächer war als bei äquivalenten Chlorkaliumlösungen; dort ist die den Anodenraum verlassende Flüssigkeitsmenge, mithin auch der den einwandernden Hydroxylen entgegenstehende Druck geringer als hier. Die beobachtete Verminderung der Stromausbeute bei den Natriumlösungen ist also wohl im wesentlichen, aber nicht allein auf die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten des Natrium- und Kaliumions zurückführbar. Diese bedingt freilich in unserem Falle auch noch einen weiteren Nachteil der Chlornatriumlösungen, denn sie bewirkt, daß letztere, die zudem bei hoher Konzentration auch weniger starke elektrolytische Dissoziation zeigen als äquivalente Chlorkaliumlösungen, den Strom schlechter leiten, also eine etwas höhere Badspannung erfordern als diese. Zu Anfang der Ver-

suche 19 und 20 herrschte die gleiche Temperatur von 25°, und da belief sich dieser Unterschied auf 0.2 Volt, d. h. für Chlornatrium war eine um 6% höhere Badspannung nötig als für Chlorkalium. Die Energieausbeute an Alkalihydrat beim Diaphragmenprofs wird also bei Benutzung von Chlornatrium nicht unerheblich hinter der durch Elektrolyse von Chlorkalium zu erzielenden zurückbleiben. Eine Temperaturerhöhung kann diesen Unterschied vermindern, wie die für heiße Chlornatriumlösungen von BEIN¹ vorgenommenen Überführungsversuche vermuten lassen.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen dürfen nur als ein erster Versuch, die Eigenarten des Diaphragmenprozesses wissenschaftlich zu kennzeichnen, aufgefaßt werden. Sie bedürfen noch nach mancher Seite hin der Ergänzung. Dafs die anodische Salzsäurebildung noch genauer zu studieren ist, wurde oben betont; hierzu kommt die für die Technik so wichtige Frage des Einflusses der Temperatursteigerung auf den Verlauf der hier nur für gewöhnliche Temperatur erörterten Vorgänge, und schliesslich wird auch wohl manche Folgerung aus den vorangehenden Darlegungen bestätigt werden können, wenn man statt mit dauernd schwächer werdender, mit stets gesättigter Chloridlösung in der Anodenzelle arbeitet.

¹ a. a. O.

*Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule
27. Dezember 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1899.