

in Dichromat dienende Menge abgezogen würde. Da aber der Fall eintreten kann, dass der Chromatgehalt in den Bädern nicht genau bekannt ist, infolge von im Laufe der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsänderungen, so erscheint auch diese Bestimmungsart in den meisten Fällen als nicht ausreichend.

Es wurde daher versucht, ohne Aenderung des Alkalitätsgehaltes das störende Chromat durch Fällen mit Chlorbaryum in geringem Ueberschusse zu entfernen, worauf die Titrierung unter Verwendung von Methylorange als Indikator ohne jede Schwierigkeit gelang.

Damit war ein Verfahren zum Titrieren bei nicht allzugrossem Chromatgehalt gegeben, indem die schwache Gelbfärbung des ausgefällten Baryumchromates auch bei Mengen bis zu 1% ursprünglich in der Lösung befindlichen Chromates nicht beeinflussend auf den Farbumschlag wirkte.

Sind noch grössere Mengen Alkalichromat ursprünglich in der Lösung enthalten, so empfiehlt es sich, den erhaltenen Baryumchromat-Niederschlag zu filtrieren und einen aliquoten Teil des Filtrates zu titrieren.

Es erübrigte nun noch, hypochlorithaltige,

alkalische Chloridlösungen mit Chromatzusatz titrieren zu können. Zu diesem Zwecke musste das Hypochlorit und freie unterchlorige Säure, welche die gewöhnlich angewendeten organischen Indikatoren zerstören, in irgend einer Weise unschädlich gemacht werden, ohne dass eine Aenderung des Alkalitätsgehaltes eintreten konnte. Am nächstliegenden war die Verwendung neutraler Reduktionsmittel, wobei sich Zusatz von neutralem Natriumsulfit oder neutralem Natriumthiosulfat unter den verschiedenen verwendeten Substanzen am zweckmässigsten erwies.

Es wurde somit zur Feststellung des Alkaligehaltes von Bäderlösungen in der Weise verfahren, dass erst das Hypochlorit reduziert, dann das Chromat mit Chlorbaryum als Baryumchromat ($K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$) ausgefällt wurde, worauf die Titrierung ohne Schwierigkeiten von statten ging. Bei vorhandenen grösseren Mengen Alkalichromat wurde der erhaltene Baryumchromat-Niederschlag filtriert und ein aliquoter Teil des Niederschlages titriert. Die hierdurch erzielten Resultate waren durchaus befriedigend.

Darmstadt, am 18. November 1900.

ÜBER DIE STÖRUNG DER KATHODISCHEN DEPOLARISATION DURCH KALIUMCHROMAT¹⁾.

Von *Erich Müller*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)



In Heft 41 des Jahrganges 1900 der Zeitschrift für Elektrochemie, S. 469, wurde über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien berichtet, welches die genannten Salze aus den Halogeniden mit einer bis dahin nicht erreichten Ausnutzung der elektrischen Energie zu gewinnen gestattete.

Das Wesentliche der Neuerung bestand darin, dass man zu den Lösungen der Halogenide eine kleine Menge Kaliumchromat zusetzte und sie dann wie gewöhnlich elektrolysierte. Die

Wirkung dieses Zusatzes gab sich ihrer äusseren Erscheinung nach darin zu erkennen, dass die Reduktion der anodisch gebildeten Oxydationsprodukte, die bei der üblichen Elektrolyse der Halogenide sehr grosse Beträge annimmt, bei dem Chlornatrium z. B. in neutraler Lösung von 55% auf 4% herabgemindert wurde.

Lange nach dieser Veröffentlichung gelangte ein Patent (110505 Kl. 12) von Imhoff zur Ausgabe, welcher die vor Reduktion schützende Wirkung des Chromates bei der Elektrolyse der Chloralkalien gleichfalls erkannte.

Die Patentanmeldung datiert vom 29. März 1898, und deshalb gebührt Imhoff die Priorität der Neuerung.

Nichtsdestoweniger erheischte es das theoretische Interesse, dem Wesen der Wirkung des Chromatzusatzes bei der Elektrolyse, wie schon

¹⁾ Schlusskapitel der an die Königl. Sächs. Technische Hochschule zu Dresden eingereichten Habilitationsschrift „Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation“, veröffentlicht in der Zeitschr. f. anorg. Chemie XXVI, 1 (mit wenig Veränderungen).

am Schlusse der citierten Abhandlung angekündigt, nachzugehen.

Bevor zu den Versuchen übergegangen wird, die zu dem Ende angestellt wurden, sollen einige Stellen aus der Litteratur besprochen werden, welche die Elektrolyse unter Chromatzusatz zum Gegenstand haben, und in denen eine Deutung für die Wirkung der Chromsäure zu geben versucht wird.

Der oben genannte Patentnehmer spricht sich folgendermaassen aus: „Die vorliegende Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dass lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in geringer Menge dem Elektrolyten zugesetzt, gewissermaassen auf mechanische Weise eine Abscheidung von Wasserstoff zu bewirken“. . . . „Es findet hierbei, dies ist wohl zu beachten, keine Reduktion des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend.“

Nach dem schwedischen Patent 8820 vom 24. November 1897 (ref. Zeitschrift für Elektrochemie 1900, 6, S. 482), von John Landin, soll bei der Chloralkali-Elektrolyse die Chloratausbeute dadurch verbessert werden, dass man der Chloridlösung Verbindungen solcher Metalle zusetzt, die durch wechselnde Atomwerte sich auszeichnen und infolge davon in verschiedenen Oxydations- oder Chlorverbindungsstufen auftreten können und folglich abwechselnd höher oxydiert, bzw. chloriert und reduziert werden. Derartige Verbindungen sollen dann die Reduktion des Hypochlorits oder Chlorats an der Kathode verhindern, indem sie selbst von Wasserstoff angegriffen werden (möglicherweise auch auf andere Weise) und an der Anode leicht Sauerstoff aufnehmen und die Bildung von Chlorat befördern. (Verhandl. d. 15. Skand. Naturf.-Vers., S. 215.) Bei den Verbindungen, welche in der genannten Weise wirken sollen, wird auch ausdrücklich die Chromsäure genannt.

Nach der in dem Patent ausgesprochenen Ansicht soll also der Chromsäure eine zweifache Wirkung zukommen:

Sie soll einmal an der Anode die Oxydation zu Chlorat beschleunigen, also gewissermaassen als Sauerstoffüberträger wirken, und weiter an der Kathode die Reduktion des Hypochlorits dadurch verhindern, dass sie die reduzierende Wirkung des kathodischen Wasserstoffes vom

Hypochlorit und Chlorat gleichsam auf sich ablenkt.

Was letzteren Punkt anbelangt, so kann es sich nur um die Reduktion vom Hypochlorit handeln, da Chlorat an Platinkathoden einer Reduktion nicht unterliegt¹⁾. Das Hypochlorit aber ist ein äusserst kräftiger Depolarisator. Will man daher die Reduktion des kathodischen Wasserstoffes auf einen anderen Depolarisator abwenden, dann muss dieser andere Depolarisator mindestens von gleicher Stärke und in gleicher Konzentration zugegen sein, und es ist nicht zu verstehen, wie schon ganz minimale Mengen von Chromat die Reduktion des Hypochlorits verhindern sollen.

Selbst zugegeben, dem Chromat käme die Eigenschaft zu, die Reduktion vom Hypochlorit auf sich abzulenken, so würde zwar letzteres in der Lösung unverändert bleiben, der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff aber müsste seiner Menge nach der gleiche sein, ob Chromat zugegen ist oder nicht, da er eben in dem einen Falle zur Reduktion der Chromsäure, im anderen zur Reduktion des Hypochlorits verbraucht werden würde. Die gasanalytische Verfolgung der Vorgänge lehrt jedoch etwas ganz anderes. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium beträgt das Defizit an Wasserstoff ohne Chromatzusatz 54¹¹/₁₀, mit Chromatzusatz dagegen nur 4⁰/₁₀ von derjenigen Menge, welche ein in demselben Stromkreise befindliches Knallgasvoltmeter liefert. Hierdurch ist die zweite Vermutung Landins ausgeschlossen.

Nicht so ohne weiteres von der Hand zu weisen ist die erstere Ansicht, dass Chromsäure an der Anode als Sauerstoffüberträger wirksam sei. Die gleiche Vermutung wird in dem Referat Nr. 83 der Zeitschrift f. phys. Chemie, Band 33, 3. Heft, ausgesprochen, wo es heisst: „Es ist jedenfalls am zeitgemässesten, die Rolle des Chromates als eine katalytische anzusehen.“

Die Vermutung, dass die Wirkung des Chromates katalytischer Natur sei, habe auch ich in meiner Arbeit geäussert. Die beschleunigte Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat durch Chromsäure, welche ebenda auf rein chemischem Wege festgestellt wurde, war es ja gerade, die dazu die Anregung gab, die Elektrolyse von

1) Foerster, diese Zeitschr. 4, 386.

Chlornatrium unter Zusatz von Chromat zu studieren, indem von dem Gedanken ausgegangen wurde, dass auch bei der Elektrolyse an der Anode durch Entladung von CrO_4 -Ionen Chromsäure entstehen und beschleunigend auf die Chloratbildung wirken müsse.

Die durch den Chromatzusatz erreichte ausserordentlich erhöhte Stromausbeute schien anfangs die Vermutung zu bestätigen. Auch der Umstand, dass das Kaliumchromat, trotzdem es in sehr geringer Quantität dem Elektrolyten zugesetzt wurde, die Ausbeute an Chlorat stark begünstigt, sprach an und für sich nicht gegen diese Annahme; denn es ist allgemein bekannt, dass katalytisch wirkende Substanzen schon in sehr geringer Menge sich bethätigen können.

Zwei Forderungen jedoch, welche an die Versuchsergebnisse gestellt werden müssen, wenn die Wirkung der Chromsäure katalytischer Natur ist, sind nicht erfüllt: die Menge des bei der Elektrolyse unbenutzt entweichenden Sauerstoffs und die Menge des gebildeten Hypochlorits müsste mit Chromatzusatz kleiner sein, als ohne einen solchen. Denn die katalytische Wirkung der Chromsäure kann sich doch nur darin zu erkennen geben, dass sie eine vollständigere Ausnutzung des Elektrolytsauerstoffs hervorbringt. Die Thatsachen lehren aber gerade das Gegenteil; beim Zusatz von Chromat entweichen während der Elektrolyse einer neutralen 30prozentigen Kochsalzlösung nach circa 20 Stunden 28,5% Sauerstoff ungenutzt, ohne Chromat nur 12,4%¹⁾.

Die Reduktion an der Kathode erstreckt sich, wie gesagt, bei der Elektrolyse der Chloride an Platinkathoden nur auf das Hypochlorit. Thatsächlich sinkt bei Zusatz von Chromat, wie man aus den gasanalytischen Daten ersehen kann, die Reduktion um 50%. Schreibt man dem Chromat eine katalytische Wirkung zu, so könnte diese Verminderung der Reduktion nur darauf beruhen, dass bei seiner Gegenwart an der Anode die Oxydation zu Chlorat eine derart vollständige wäre, dass überhaupt kein oder nur äusserst wenig Hypochlorit von ihr hinweg in die Flüssigkeit und an die Kathode gelangte.

Auch dieser Forderung entsprechen die Thatsachen in keiner Weise. Bei der Elektrolyse der Chloralkalien erhält man mit Chromat Laugen von einer Hypochloritkonzentration, wie sie ohne einen solchen Zusatz nicht erreicht werden können. Der Chromatzusatz erhöhte bei einem der von mir seiner Zeit angeführten Versuche den bei andauernder Elektrolyse nahezu konstant werdenden Gehalt an Hypochloritsauerstoff von 1,15 auf 1,76 g in 500 ccm¹⁾.

Wer diese schon in meiner damaligen Abhandlung mitgeteilten Thatsachen nur einigermaßen berücksichtigt, der kann die bei der Elektrolyse der Chloralkalien unter Chromatzusatz eintretenden Verhältnisse nicht schlechthin der katalytischen Wirkung der Chromsäure zuschreiben (wenn es auch zeitgemäss wäre).

Die Beobachtungen weisen vielmehr sämtlich darauf hin, dass der Chromatzusatz seinen Einfluss an der Kathode geltend macht, indem er hier auf irgend eine Weise die Reduktion zu verhindern im stande ist.

Es wurden deshalb am Schlusse meiner citierten Abhandlung zwei Hypothesen aufgestellt:

1. An der Kathode konnte sich ein feiner Ueberzug von Chromoxydhydrat gebildet haben, der, ähnlich wie bei der Elektrolyse von Chlorkalkiumlösungen der Kalk²⁾, als Diaphragma wirkend vor Reduktion schützt. 2. Es könnte sich an der Kathode eine Legierung von Chrom mit dem gerade verwendeten Kathodenmetall herausbilden.

Brochet¹⁾, der es kürzlich unternommen, unter Chromatzusatz die Chloralkali-Elektrolyse zu studieren, meint, dass keine dieser beiden Ansichten gültig sein könne. Thatsächlich hat sich aber, wie im folgenden an Versuchen gezeigt werden wird, die Hypothese von der Bildung eines Diaphragmas als mit allen Thatsachen im Einklang befindlich herausgestellt.

Es seien zunächst einige Beobachtungen, welche für den Gang der Untersuchung als leitende Gesichtspunkte dienen, mitgeteilt.

Elektrolysiert man eine Kochsalzlösung eine genügende Zeit an glatten Platinblechen unter

1) Diese Zeitschr. 5, S. 470, Versuch II und III, siehe auch Brochet, Bull. Soc. chim. de Paris. 3. série t. 23, p. 196, 1899.

1) Diese Zeitschr. 5, S. 470, Versuch II und III, siehe auch Brochet, Bull. Soc. chim. de Paris. 3. série t. 23, p. 196, 1899.

2) Diese Zeitschr. 1898, Heft 20.

Zusatz von Kaliumchromat, so zeigt die Kathode, nachdem man sie mit Wasser abgespült hat, im Vergleich zur Anode bei auffallendem Lichte einen bräunlich-gelben Schein. Behandelt man die gut gewässerte Kathode mit verdünnter Salpetersäure, so lässt sich in dieser Chrom nachweisen.

Als ich bei einer Elektrolyse chromathaltiger Kochsalzlösung als Kathode ein an einem Platindraht befestigtes Stückchen Chrom benutzte und nach beendigten Versuche die Zelle über Nacht sich selbst überliess, zeigte sich das Chrom am andern Morgen mit einem goldgelben Ueberzuge bedeckt, der durch kochendes Wasser nicht zu entfernen war. Derselbe Ueberzug hatte sich auch an dem Platindraht gebildet, an welchem das Chrom befestigt war. Der gelbe Körper liess sich von den erhabenen Stellen des Chroms abwischen.

Herr Dr. Sonneborn führte im hiesigen Laboratorium Elektrolysen von Kaliumchromat mit Platinanode und Bleikathode aus. War die Lösung des Chromates schwach sauer, so zeigte sich nach der Elektrolyse die Bleikathode mit einem gelben, war sie neutral oder schwach alkalisch, mit einem grünen Ueberzuge bedeckt.

Schon diese Thatsachen an und für sich machen es sehr wahrscheinlich, dass sich an der Kathode eine Verbindung des Chroms in geringer Menge ausscheidet.

Um zunächst die von mir seiner Zeit ausgesprochene Möglichkeit, dass sich an der Kathode metallisches Chrom, resp. eine Legierung zwischen Chrom und dem gerade verwendeten Kathodenmetall bildet, und dass die Verminderung der Reduktion auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sei, zu prüfen, wurden Elektrolysen angestellt, in denen metallisches Chrom als Kathode diente. Die Anordnung der Versuche bietet hier einige Schwierigkeiten, da sich das Chrom schwer als Elektrode anbringen lässt. Würde man das Metall mit einem Platindraht umwickeln, so würden die Resultate nicht unzweideutig sein.

Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren: Ein grosses Stück Chrom, welches mir Herr Dr. Goldschmidt in Essen in lebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde auf den Boden eines kleinen Gläschens gestellt, das sich durch einen Gummistopfen luftdicht

verschliessen liess. Durch den letzteren wurde mittelst einer engen Bohrung ebenfalls luftdicht ein starker Kupferdraht geführt und fest gegen das Chrom gedrückt. Ausserdem wurden durch den Stopfen noch ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, an den ein als Anode dienendes Platinblech (2×5 qcm) geschweisst war, und ein Gasableitungsrohr angebracht.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder, die in schwach alkalischen und schwach sauren gesättigten Lösungen von Natriumjodat mit und ohne Zusatz von Chromat bei Zimmertemperatur erhalten wurden.

Das Gläschen wurde mit der Lösung nur soweit angefüllt, dass der Kupferdraht nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kam. Die Stromstärke betrug 0,6 Amp., die Spannung wegen der geringen Löslichkeit des Jodats 8 Volt.

Versuch 1 bis 4.

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $\text{NaJO}_3 + 1$ ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$

0,6 Amp., 8 Volt.

Versuchs- Nummer	Gasent- nahme nach Minuten	ccm Wasser- stoff Knallgas- voltameter	Zelle	Prozent Reduktion
1.	15	42,7	33,0	22,7
	45	56,7	44,5	21,5

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von NaJO_3 0,1 g $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 1$ ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$

2.	30	37,0	32,2	12,9
	60	42,2	37,3	11,6

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $\text{NaJO}_3 + 1$ ccm $n\text{-KOH}$

0,7 Amp., 8 Volt (schwankend).

3.	40	47,8	35,5	21,6
----	----	------	------	------

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von NaJO_3 0,1 g $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 1$ ccm $n\text{-KOH}$

0,7 Amp., 8 Volt.

4.	30	43,1	39,3	8,8
	60	41,7	37,1	11,0

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Chrom als Metall die Reduktion nicht zu verhindern vermag, und dass die beim Zusatz von Chromat beobachteten Erscheinungen nicht auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sind.

Von den weiteren Möglichkeiten, wie das Chromat an der Kathode wirksam sein konnte,

kam also nur noch die Bildung eines Diaphragmas in Betracht, die durch die oben angezogenen Thatsachen mehr als wahrscheinlich gemacht wurde.

Um einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, unternahm ich es, die kathodischen Zersetzungsspannungen folgender drei Lösungen zu untersuchen¹⁾:

1. $\frac{1}{20}$ äqu. NaJO_3 ,
0,01 n-KOH.
2. $\frac{1}{20}$ äqu. K_2CrO_4 ,
0,01 n-KOH.
3. $\frac{1}{20}$ äqu. NaJO_3
+ $\frac{1}{20}$ äqu. K_2CrO_4 ,
0,01 n-KOH.

Die Resultate finden sich in den Kurven (Fig. 146 bis 148).

Eine Kette plat. Pt. $\text{H}_2\text{O}, 0,01 \text{ n-KOH} | 0,01 \text{ n-KOH} | \frac{1}{20}$ äqu. HJO_3 plat. Pt. zeigte die E. K. 0,934 Volt und eine Kette plat. Pt. $\text{H}_2\text{O}, 0,01 \text{ n-KOH} | 0,01 \text{ n-KOH} | \frac{1}{20}$ äqu. K_2CrO_4 plat. Pt. 0,908 Volt.

Hiernach scheint KJO_3 ein etwas stärkerer Depolarisator zu sein als K_2CrO_4 . Geht man von der wahrscheinlichen Annahme aus, dass der stärkere Depolarisator leichter reduzierbar ist, als der schwächere, so war zu erwarten, dass KJO_3 zwar bei einem höheren Potential reduziert werden würde, dass aber die Reduktionsspannungen der beiden Lösungen nicht wesentlich verschieden sein würden.

Die Thatsachen bestätigen diese Erwartung nicht.

Es geht durch die Lösung von Kaliumchromat erst bei circa +0,45 Volt abs. Strom, wo auch gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff auftritt,

während beim jodsauren Kalium am glatten Platin bei circa $\pm 0,0$ Volt die Kurve ansteigt. Es hat also den Anschein, als ob Chromat überhaupt nicht reduziert wird. Lässt man die Annahme gelten, dass schon geringe Mengen Chromoxyd, welche sich an der Kathode ausscheiden, im stande sind, nach Art eines Diaphragmas die Reduktion zu verhindern, so ist das nicht wunderbar. Eine minimale Re-

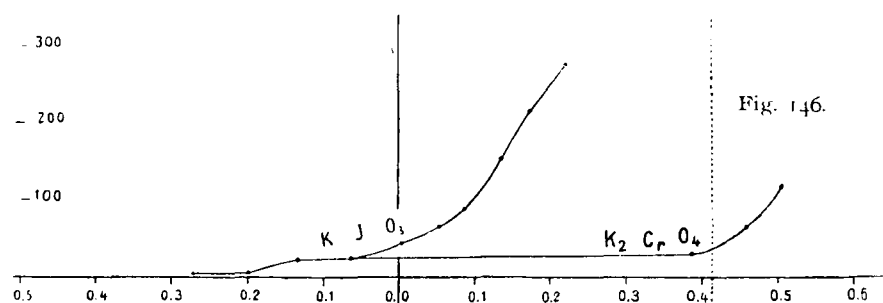


Fig. 146.

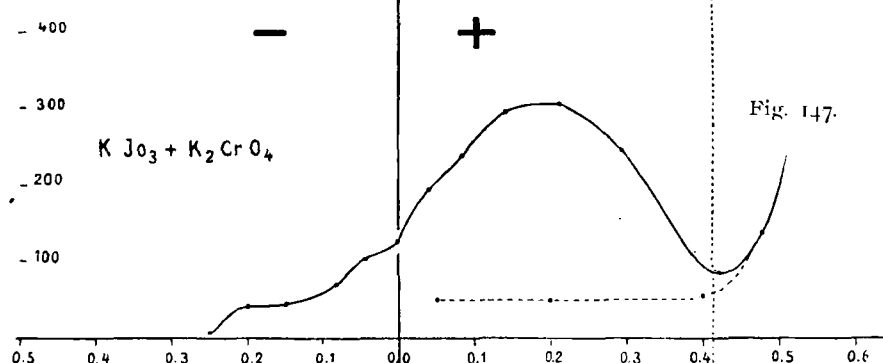


Fig. 147.

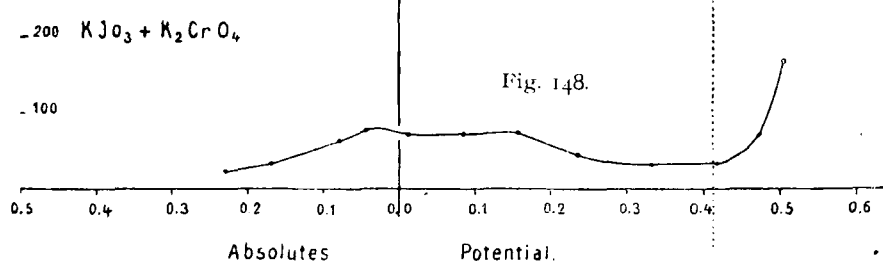


Fig. 148.

duktion wird auch hier stattfinden, aber mit der geringsten Menge des dadurch gebildeten Chromoxyds ist der weiteren Reduktion und dadurch bedingten weiteren Entstehung grösserer Mengen von Chromoxyd der Boden entzogen.

Interessant und beweisend für die Annahme der Bildung eines Diaphragmas gestaltet sich der Verlauf der Kurven in Fig. 147 und 148, welche in einem Gemisch der Lösungen von Jodat und Chromat zu gleichen Teilen gewonnen wurden. In Fig. 147 wurde zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen 5, in Fig. 148

¹⁾ Nach der in dieser Zeitschr. 6, Heft 44 angegebenen Methode.

10 Minuten gewartet. Bei beiden bemerkt man ein anfängliches Ansteigen der Stromdurchgangskurve in der Nähe des Potentials, welches zur merklichen Reduktion des Jodates benötigt wird; dann wird die Kurve parallel zur Abscissenachse, wendet sich wieder nach unten, um erst bei dem Potential, bei dem H^+ zu gasförmigem H_2 entladen wird, rapid anzusteigen.

Dieser eigentümliche Kurvenverlauf erklärt sich folgendermaassen: Jodsaures Kalium wird als stärkerer Depolarisator früher reduziert als chromsaures Kalium. Ist das Depolarisationspotential des Chromates noch nicht erreicht, dasjenige des Jodates aber überschritten, so unterliegt nur das letztere der Reduktion. Solange sich das Kathodenpotential zwischen diesen beiden Werten bewegt, kann sich noch kein Chromoxyddiaphragma bilden, und somit wird auch die Reduktion des Jodates nicht gehindert werden. Ueberschreiten wir jedoch das Depolarisationspotential des Chromates, so ist die Bedingung zur Reduktion desselben, und somit zur Diaphragmenbildung gegeben, die Reduktion des gleichzeitig vorhandenen Jodates wird von da ab gehindert. Der Umstand, dass die Kurve zunächst parallel wird, scheint darauf hinzudeuten, dass die Reduktionsgeschwindigkeit des CrO_3 zu Cr_2O_3 zunächst keine grosse ist, dass die Dicke der Chromoxydschicht noch nicht hinreicht, die Reduktion völlig zu verhindern. Erst von einem bestimmten Potential ab, das sich aus Fig. 147 zu $+0,2$ Volt ergibt, fällt die Kurve wieder abwärts.

Geht man mit der polarisierenden E. K., nachdem man das Potential der Wasserstoffentwicklung erreicht hat, langsam zu kleineren Werten zurück, so erhält man die punktiert gezeichnete Linie (Fig. 147). Bei den hohen Potentialen, bei denen also vorher bei steigender E. K. ein vermehrter Stromdurchgang statthatte, bleibt er bei sinkender E. K. aus, da das Diaphragma eine gewisse Beständigkeit hat, wenn es einmal gebildet ist. Der Unterschied zwischen dem Kurvenverlauf bei ansteigender und abfallender E. K. besteht also darin, dass in letzterem Falle ein die Reduktion hinderndes Diaphragma existiert, im ersteren erst gebildet wird.

Beiläufig bemerkt, steigt die Kurve für die reine chromatfreie $NaJO_3$ -Lösung 1 stetig rapid

an, so dass sie auf der Fig. 146 nicht mehr gezeichnet werden konnte. Beim abs. Potential $+0,4$, wo in der gemischten Lösung 3 10000 E-e 35 ist, ist bei der reinen $NaJO_3$ -Lösung 10000 E-e 14000.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel mehr darüber bestehen, dass die Störung der Depolarisation einer Verbindung des Chroms zuzuschreiben ist, die sich an der Kathode bei einem bestimmten Potential zu bilden beginnt.

Wenn auch die vorangehenden Versuche und Ueberlegungen unzweideutig beweisen, dass das Chromat eine ausgesprochene Veränderung der kathodischen Vorgänge hervorruft, so soll doch nicht grundsätzlich bestritten werden, dass es auch bei gewissen elektrolytischen Operationen die Oxydationsvorgänge an der Anode katalytisch zu beeinflussen im stande ist. Bei der Deutung der auffallend veränderten Verhältnisse, welche ein geringer Chromatzusatz bei der Elektrolyse der Halogenide hervorruft, tritt diese Möglichkeit jedenfalls ganz in den Hintergrund.

Zu dieser Behauptung berechtigt, wie gesagt, schon allein die Thatsache, dass bei der Chloralkali-Elektrolyse der Hypochloritgehalt einen Betrag erreicht, zu dem man ohne Chromatzusatz nicht gelangt, und dass letzterer, was man bei einer katalytischen Wirkung ganz und gar nicht erwarten sollte, eine vermehrte Entwicklung unbenutzten Sauerstoffs hervorruft. Denn welche katalytische Wirkung sollte man der Chromsäure sonst zuschreiben, als dass sie eine vollständigere Ausnutzung des anodischen Elektrolytsauerstoffes bewirkt?

Die folgenden Versuche sollen weiter zeigen, dass ein Chromatzusatz bei der Elektrolyse auch solcher Verbindungen einen bedeutenden Einfluss auszuüben vermag, wo eine katalytische Wirkung an der Anode ausgeschlossen erscheint, indem sie bei der Elektrolyse nur einer kathodischen Veränderung unterliegen (vergl. die Versuche 5 bis 7 auf folgender Seite).

Hier konnte von einer katalytischen Wirkung des Chromates an der Anode nicht gut die Rede sein, da die elektrolytische Bildung von Perjodat trotz mehrfacher, auch von mir darauf gerichteter Versuche noch nicht beobachtet worden ist. Trotzdem ist auch hier der Einfluss des Chromates auf den Verlauf des Versuches ganz beträchtlich, indem in Versuch 6 die

Reduktion um 60% gegenüber Versuch 5 vermindert erscheint.

In Versuch 7 wurde schliesslich noch dasselbe Platinblech, welches zur Elektrolyse einer neutralen Lösung von Kaliumchromat als Kathode gedient hatte, nachdem es eine Stunde in fliessendem Wasser gewaschen worden war, als Kathode bei der Elektrolyse von $NaJO_3$ ohne Chromatzusatz verwandt. Es zeigte sich hierbei ebenfalls eine stark verminderte Reduktion gegenüber Versuch 5, trotzdem keine Spur einer gelblichen Färbung des Elektrolyten zu erkennen war.

Versuch 5 bis 7.

Anode und Kathode je ein glattes Platinblech (2×5 qcm).

Lösung 10 g Na_2SO_4 10 aq gelöst in 100 ccm gesättigter Lösung von $NaJO_3$.

$$D_A = D_K = 0,1 \text{ Amp./qcm.}$$

Versuchs- Nummer	Gasent- nahme nach Minuten	ccm Wasserstoff		Prozent Reduktion	Bemerkung
		im Knall- gasvolta- meter	in der Ver- suchszelle		
5. ohne Chromat	15	41,2	15,5	62,7	starke Braun- färbung durch freies Jod an der Anode
	30	41,5	18,7	54,8	
	45	44,8	23,2	48,2	
6. + 0,1 g K_2CrO_4	15	40,6	38,2	5,9	ganz schwache Jodausschei- dung
	30	39,2	37,2	5,1	
	$D_A = D_K$ = 0,2 Amp.				
	60	38,7	37,2	3,8	
	$D_A = D_K$ = 0,3 Amp.				
7. ohne Chromat. Das als Kathode benutzte Platin- blech wurde 1 Stunde in einer Lösung von K_2CrO_4 kathodisch po- larisiert, da- nach 1 Stunde in fliessendem Wasser ge- waschen.	90	36,8	35,8	2,7	Geruch nach Ozon
	15	50,9	33,6	33,8	
	45	43,6	31,7	27,3	

Bei den im folgenden anzuführenden Versuchen mit Salpeterlösungen, die ebenfalls anodisch keine Veränderung erleiden, bei denen also dort gleichfalls der katalytische Einfluss der Chromsäure herausfällt, sieht man, dass ein Chromatzusatz die Reduktion um das Vierfache vermindert.

Versuch 8 und 9.

Anode und Kathode je 1 glattes Platinblech (2×5 qcm).

Lösung $\frac{1}{10} n-KNO_3$ (100 ccm).

$$D_A = D_K = 0,1 \text{ Amp./qcm.}$$

Stromstärke 1 Amp.

Versuchs- Nummer	Gasent- nahme nach Minuten	ccm Wasserstoff		Prozent Reduktion
		im Knall- gasvolta- meter	in der Ver- suchszelle	
8. ohne Chromat	120	40,0	9,4	76,5
	240	40,5	10,0	75,3
9. + 0,1 g K_2CrO_4	90	52,3	41,7	19,2
	330	40,0	32,2	19,5

Ich glaube, dass diese Versuche genügen, um die Wirkung des Chromatzusatzes als eine diaphragmenbildende zu kennzeichnen und die Möglichkeit einer katalytischen mehr als unwahrscheinlich zu machen.

Es erübrigt noch darauf einzugehen, wie es kommt, dass ein solches Diaphragma die Reduktion zu verhindern vermag. Man versteht dies, wenn man bedenkt, dass der Depolarisator, um reduziert werden zu können, resp. um den Wasserstoff zu depolarisieren, in Berührung mit dem Elektrodenmetall kommen muss. Dies wird aber durch eine auf dem Metall aufliegende schwer lösliche Verbindung wenn nicht verhindert, so doch sehr erschwert werden, so dass an der Kathode nur Reaktionen stattfinden können zwischen Ionen, die dem Elektrodenmetall durch Wanderung zugeführt werden. Dies sind in unserem Falle die Kationen der Alkalimetalle und des Wasserstoffs, während der depolarisierende Sauerstoff zum Teil in den Anionen enthalten ist, die unter dem Einfluss des elektrischen Stromes von der Kathode fortwandern, zum Teil in den undissociierten Molekeln, deren durch Diffusion bedingtes Andringen an die Kathode eben durch das Diaphragma erschwert wird.

Was ferner die chemische Zusammensetzung des Diaphragmas anbelangt, so wird durch die Versuche wahrscheinlich gemacht, dass es in sauren Lösungen¹⁾ und in Lösungen, in denen

¹⁾ Es muss hier hinzugefügt werden, dass die Lösungen einen bestimmten Grad der Acidität nicht überschreiten dürfen, wenn das Chromat seine, die Reduktion verhindernde Wirkung beibehalten soll. Ich habe neuerdings bemerkt, dass in der Wärme schon

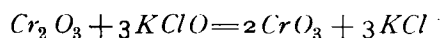
sich eine oxydierende Verbindung befindet, aus chromsaurem Chromoxyd, sonst aus Chromoxyd besteht.

Ueber die Richtigkeit dieser Annahme hegte ich seiner Zeit deshalb berechnigte Zweifel, weil bei der Chloralkali-Elektrolyse Hypochlorit sich bildet und letzteres Chromoxyd schnell und vollständig zu Chromsäure oxydiert.

Auch chromsaures Chromoxyd wird, freilich mit geringerer Geschwindigkeit, wie ich mich überzeugte, glatt durch Hypochlorit zu Chromsäure oxydiert.

Da aber Hypochlorit an die Kathode stets in grossen Mengen gelangt, denn sonst könnte es ja der Reduktion nicht unterliegen, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, wie die Verbindungen des Chroms dort beständig sein sollen.

Es erscheint fraglich, ob man sich über diese Bedenken durch die Annahme hinwegsetzen darf, dass die Reaktion



eine sehr kleine Geschwindigkeit besitzt.

Die folgende Ueberlegung vermag vielleicht auch über diese Schwierigkeit hinwegzuhelfen.

geringe Mengen von Säure den günstigen Einfluss des Chromates zunichte machen. Hierin scheint mir auch der Grund dafür gefunden zu sein, weshalb die Wirkung des Chromates, wie Le Blanc in der neuen Auflage seines Lehrbuches sagt, bei der Chloralkali-Elektrolyse in der Technik nicht andauern soll. Bekanntlich bedient sich die Technik kalkhaltigen Kochsalzes. Durch die während der Elektrolyse an der Kathode erfolgende Kalkausscheidung wird der Elektrolyt sauer, und weiter erwärmt sich der letztere nicht unbedeutend. Nach diesem würde man im Grossbetriebe darauf achten müssen, dass das Bad möglichst neutral bleibt, wenn man sich den Einfluss des Chromates dauernd zu nutze machen will.

Bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung z. B., welche Chromat enthält, bildet sich zunächst ein Ueberzug von Chromoxyd, der auch als solcher beständig ist, so lange noch kein Hypochlorit an die Kathode gelangt. Tritt aber dieses ein, so wird zunächst die äusserste, der Anode zugewandte Schicht des Cr_2O_3 zu CrO_3 oxydiert. Die letztere wird aber sofort durch das nach der Kathode zu liegende Cr_2O_3 zu schwer löslichem chromsauren Chromoxyd gebunden, so dass man jetzt ein Diaphragma aus dieser Verbindung hat, dessen einzelne Teilchen so gerichtet sein müssen, dass das Cr_2O_3 nach der Kathode, CrO_3 nach der Anode zu gewandt ist. Das von der Anode her andringende Hypochlorit kann jetzt die Chromsäure nicht weiter oxydieren, und ebenso wenig wird das nach der Kathode zu liegende Chromoxyd einer weiteren Reduktion unterliegen können.

Das Wesentliche hierbei ist, dass die durch das Hypochlorit aus dem primär entstandenen Chromoxyd gebildete Chromsäure sofort in eine schwer lösliche Verbindung übergeht. Würde dies nicht der Fall sein, würde die entstehende Chromsäure als solche bestehen bleiben und somit in Lösung gehen, also nicht an der Kathode durch das Chromoxyd festgehalten, dann müsste Hypochlorit Chromoxyd fortschreitend bis zur Kathode zu Chromsäure oxydieren, und es müsste fortwährend durch kathodische Reduktion regeneriert werden. Damit aber fiel der ganze Vorteil des Chromatzusatzes fort; denn es ist gleichgültig für die Stromausbeute, ob Hypochlorit selbst reduziert wird, oder ob es erst einen anderen Körper oxydiert, der dann seinerseits der Reduktion unterliegt.

Die Elektrolyse mit Chromat stellt somit einen der idealsten Diaphragmenprozesse vor, den man sich denken kann.

REP ERTORIUM.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Zu einem Vortrage des Geheimrats Professor Slaby über „drahtlose Mehrfachtelegraphie“ hatte die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft eingeladen. Derselbe fand am 22. Dezbr. in Gegenwart S. M. des Kaisers nebst Gefolge und vor einer zahlreichen Versammlung von Vertretern aus den höchsten Kreisen der Regierung

und der Kriegs- und Marinebehörden, von Finanzleuten, Industriellen, Gelehrten und Ingenieuren im Konferenzsaal der Gesellschaft, Louisenstrasse 35, statt.

Es ist bekannt, dass sich Professor Slaby seit längerer Zeit mit der Ausbildung der drahtlosen Funkentelegraphie, wie er sie nennt, beschäftigt. Neuerdings ist ihm ein wichtiger Fortschritt gelungen, der für die Anwendung