

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. L. Sproesser.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung und Schluss.)

II. Der Einfluss der Porosität auf die Möglichkeit der Sauerstoffbildung an der Anode.

Nachdem sich ergeben hatte, dass eine verschiedene Widerstandsfähigkeit der Kohlen gegen Oxydation nicht der Grund war für ihr ganz verschiedenes Verhalten in Chloridlösungen, lag der Gedanke nahe, das unter sich und auch vom Platin verschiedene Verhalten der Kohlenanoden mit ihrer Porosität in Zusammenhang zu bringen.

Zellner wie Winteler hatten früher schon hervorgehoben, dass eine gewisse Beziehung zwischen der Porosität der Kohlen und ihrer Güte zu bestehen scheine und dass geringe Porosität im allgemeinen günstig sei. Diese Beobachtung wird auch durch meine Versuche bestätigt, indem die Retortenkohlen, welche die geringste Porosität aufweisen, sich bei der Chloridelektrolyse im allgemeinen auch am besten bewähren. Doch ist es nicht möglich, die Güte der Kohlen durch ihre Porosität zu bestimmen, da auch grössere Abweichungen von der Regel vorkommen. Tabelle 12 enthält eine Zusammenstellung verschiedener Kohlen nach ihrer Porosität, sowie hinsichtlich der an ihnen erzielten Stromausbeute und ihres Angriffs nach den Versuchen 25 bis 29.

Tabelle 12.

Bez. der Kohlen	NK III	NK I	KK V	KK IV	KK III
Prozent Porosität	11	13	21	22	28
Prozent Stromausbeute	61	52	56	46	44
Prozent Angriff	13	24	27	37	41

a) Erklärung der hohen Sauerstoffentwicklung an Kohle, sowie der geringen Hypochloritkonzentration. Einfluss von Temperatur, Chloridkonzentration und Stromdichte.

Wie ich schon hervorgehoben habe, nehmen die Kohlen infolge ihrer Porosität Teile des Elektrolyten in sich auf, und der im Innern der Kohle befindliche Elektrolyt beteiligt sich ebenfalls an der Elektrolyse. Haben wir als solchen

Chlorkalium oder Chlornatrium, so wird im Anfang der Elektrolyse nur \bar{Cl} entladen, vorausgesetzt, dass wir konzentrierte Chloridlösungen verwenden, so dass genügend \bar{Cl} -Ionen vorhanden sind. Sobald nun die Lösung in der Kohle mit Chlor gesättigt ist, muss das Chlor aus der Kohle entweichen, um entweder beim Diaphragmenprozess gasförmig wegzugehen oder aber, beim Arbeiten ohne Diaphragma, um mit Hydroxylen, die von der Kathode herkommen, zu reagieren. Für ein entladenes Cl kommt aber nur ein Bruchteil eines solchen durch Wanderung wieder hinzu, so dass allmählich eine Verarmung an \bar{Cl} -Ionen in der Nähe der Anode die Folge ist. Infolge der Diffusion und der Durchmischung der Lösung durch Gasentwicklung kann diese Verarmung an Platin und auch an der Oberfläche einer Kohlenanode erheblich ausgeglichen werden, in den Poren der Kohle aber, wohin durch Diffusion neue \bar{Cl} -Ionen nicht so rasch kommen können, muss notwendig eine stärkere Verarmung an diesen eintreten. Während also bei der Elektrolyse von Schwefelsäure im Innern der Kohle der Elektrolyt sich anreichert, finden bei der Elektrolyse von Chloriden umgekehrt Verarmungserscheinungen statt.

Die Folge dieser Verarmungserscheinungen muss sein, dass wir an Kohlenanoden auch in konzentrierten Chloridlösungen die Vorgänge eintreten sehen, die wir am Platin erst in verdünnten Lösungen haben. Vor allem ist dies eine früher eintretende starke Sauerstoffentwicklung, indem sich die Hydroxyle des Wassers in stärkerem Maasse an der Entladung beteiligen. So sehen wir auch thatsächlich bei der Chloridelektrolyse an Kohlen in der Kälte ganz allgemein zu Beginn eine viel höhere Sauerstoffentwicklung als am Platin. Späterhin steigt sie am Platin allerdings scheinbar etwas höher, doch müssen wir bedenken, dass an der Kohle doch nicht aller Sauerstoff entweicht, der bei der

Entladung auftritt, sondern dass er zum Teil die Kohle oxydiert.

Notwendig muss der stärkeren Hydroxylentladung auch die geringere Hypochloritkonzentration an Kohlen entsprechen, da für jedes entladene Hydroxyl auch ein $\overset{+}{H}$ -Ion auftritt und infolge der stärkeren Wasserstoff-Ionenkonzentration in der Nähe der Anode auch eine beschleunigte Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat stattfindet.

Wenn wir die Chloridelektrolyse an Kohlen unter diesen Gesichtspunkten auffassen, so verstehen wir, warum zwischen Porosität und Güte einer Kohle ein Zusammenhang bestehen muss. Je weniger porös nämlich eine Kohle ist, um so weniger gestattet sie dem Elektrolyten den Eintritt in ihr Inneres und um so mehr müssen sich die Erscheinungen bei der Elektrolyse denen am Platin nähern. Je poröser aber eine Kohle ist, desto mehr kann sie Elektrolyt aufnehmen und in desto grösserem Umfange können Verarmungserscheinungen auftreten, und durch stärkere Sauerstoffentwicklung ist einerseits die Kohle mehr gefährdet, anderseits wird die Ausbeute herabgemindert. Es ist aber auch verständlich, warum Kohlen, deren Porosität denselben Betrag erreicht, sich nicht notwendig gleich verhalten. Wie ein Blick auf Fig. 351 und 352 zeigt, kann die Art der Porosität eine ganz verschiedenartige sein. Entweder stehen die einzelnen Poren wenig oder gar nicht miteinander in Verbindung, oder sie hängen durch die ganze Kohle hindurch miteinander zusammen. Eine Aufnahme des Elektrolyten ist aber nur in den Poren möglich, die nach aussen hin kommunizieren; aus diesem Grunde ist für das Verhalten einer Kohle nicht allein der Grad, sondern auch die Art der Porosität entscheidend, und es ist vielleicht der besondere Vorzug der Retortenkohlen, dass ihre Porosität nicht nur gering an Umfang, sondern auch besonders günstig geartet ist. Hierzu kommt, dass ein Gehalt der Kohle an Aschenbestandteilen, soweit solche in Säure löslich sind, bei eintretender Auslaugung die Porosität erhöhen muss. Man darf also die Porosität keinesfalls ohne weiteres zur Beurteilung einer Anodenkohle benutzen wollen.

Eine Einwirkung der Temperatur auf den besonderen Einfluss der Kohlen für die Chlorid-

elektrolyse ist dahin zu erwarten, dass die Hydroxylentladung bei Erhöhung der Temperatur noch gesteigert wird, indem ja die Dissociation des Wassers gemäss seinem abnorm hohen Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur stark zunimmt.

Der Einfluss der Chloridkonzentration wird sich dahin bemerkbar machen, dass mit abnehmender Konzentration die Verarmungserscheinungen begünstigt werden, wodurch wieder die Sauerstoffentwicklung, bezw. der Angriff der Kohlen steigt, die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff fällt. Dass die Beobachtungen mit diesen Erwartungen übereinstimmen, zeigen die Versuche 7 bis 15.

Bezüglich der Wirkung der Stromdichte ist zu vermuten, dass eine Erhöhung der Stromdichte für die Kohlen insofern günstig sein wird, als dadurch die Hydroxylentladung zurückgedrängt werden kann, indem das sie begleitende Auftreten einer gewissen Wasserstoff-Ionenkonzentration nicht so schnell durch herankommende Hydroxyle wieder aufgehoben werden kann und vielleicht auch die Hydroxyle nicht genügend Zeit haben, sich fortwährend aus undissociiertem Wasser neu zu bilden. Ausserdem wird, je höher die Stromdichte, um so eher auch die Lösung in den Poren ihren Gehalt an Elektrolyt soweit einbüßen, dass die Entladungserscheinungen mehr an die Oberfläche der Kohlen verlegt werden. Wenn bei den Versuchen 12 bis 15 die Stromausbeute mit der Erhöhung der Stromdichte nicht gestiegen ist und der Angriff der Kohlen sich um ein Geringes vermehrt hat, so rührt dies daher, dass die infolge grösserer Stromdichte vermehrte Hypochloritkonzentration ihrerseits wieder stärkere Sauerstoffentwicklung veranlasst und sich so gegenseitig die Wirkung aufhebt.

b) Beweis durch Elektrolyse von Salzsäure.

Ein vorzügliches Mittel, die hier ausgesprochene Ansicht, dass die Eigentümlichkeiten der Kohlenanoden bei der Chloridelektrolyse durch Verarmungserscheinungen im Innern der Kohle hervorgerufen werden, durch den Versuch zu prüfen, bietet sich in der Untersuchung der Elektrolyse von Salzsäure an Kohlenanoden.

War meine Vermutung richtig, so musste an Kohlenanoden bei gleicher Konzentration

der Salzsäure reichlicher Sauerstoff (bezw. Sauerstoff + Kohlensäure) auftreten, als am Platin. Auch musste die Sauerstoffentwicklung an einer porösen Kohle stärker, als an einer dichten Kohle stattfinden.

Zum Vergleich mit meinen Versuchen an Kohlen dienten mir die Untersuchungen von Haber und Grinberg¹⁾ über die Elektrolyse von Salzsäure an Platinanoden.

Untersuchungen der bei der Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure auftretenden Gase wurden schon von Bunsen und Roscoe²⁾ angestellt aus Anlass ihrer klassischen photochemischen Untersuchungen mit Chlorknallgas. Sie stellten dabei fest, dass das Gasgemisch, das sie bei der Elektrolyse einer Salzsäure von 23 bis 30%³⁾ erhielten, ein Gemisch von *H* und *Cl* im genauen Verhältnis von 1:1 darstellt. Das genaue Verhältnis wurde mit einer Schärfe ermittelt, wie sie bei wenigen analytischen Verfahren möglich ist⁴⁾. Diese Zusammensetzung des Gases erreicht man ebenso an Kohlen wie an Platin⁵⁾.

Versuch 53. NK I. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 2,69 normal.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 2,69 normal.

Versuchsdauer 11³/₄ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0,03$ Amp/qcm.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Spannung Volt	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an <i>HCl</i> $a =$
			% <i>CO</i> ₂	% <i>O</i> ₂	
2	18	2,65	0,7	0,0	—
4	19	2,67	0,4	0,0	—
6 ¹ / ₂	18	2,90	1,0	0,9	1,03
8	20	3,00	2,1	2,2	0,75
9	21	3,08	4,1	4,2	0,56
10	21	3,20	7,6	7,7	0,44
11	22	3,34	12,3	12,0	0,37
11 ¹ / ₄	22	3,36	15,0	14,5	0,35

Volum der Kathodenlauge am Schluss des Versuchs 790 ccm; sie ist an *HCl* 2,26 normal.

Volum der Anodenlauge am Schluss des Versuchs 345 ccm; sie ist an *HCl* 0,35 normal.

Die Anodenlauge enthält 0,301 g Chloratsauerstoff; Ueberchlorsäure ist nicht nachzuweisen.

1) Haber, Techn. Elektrochemie 1898, S. 418.

2) Poggendorfs Annalen; in neuer Ausgabe siehe Ostwalds Klassiker 34 und 38.

3) l. c. 34, 41.

4) J. W. Mellor findet neuerdings, dass unter den günstigsten Bedingungen dem Gasgemisch bis zu 0,009% Sauerstoff beigemischt sei. Chem.-Zeitung 1901, 9, 87.

5) l. c. 34, 24 und 25.

Versuch 54. KK II. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 3,13 normal.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 6,25 normal.

Versuchsdauer 31³/₄ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0,03$ Amp/qcm.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Spannung Volt	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an <i>HCl</i> $a =$
			% <i>CO</i> ₂	% <i>O</i> ₂	
1	18	2,2	1,5	0,1	—
1 ¹ / ₂	18	2,2	0,9	0,0	—
3 ¹ / ₂	15	2,27	0,2	0,0	—
8	18	2,38	0,4	0,1	—
22	15	3,1	2,0	0,2	1,11
23	17	3,17	4,1	0,9	1,00
24	19	3,2	8,9	1,6	0,83
25	21	3,2	12,5	1,4	0,73
26	22	3,27	16,6	1,9	0,60
28	22	3,52	30,6	4,9	0,47
29	23	3,62	37,0	5,2	0,48
30	23	3,70	42,0	4,9	0,48
31 ¹ / ₄	24	3,82	47,2	5,8	0,48

Volum der Kathodenlauge am Schluss des Versuchs 780 ccm; sie ist an *HCl* 2,53 normal.

Volum der Anodenlauge am Schluss des Versuchs 265 ccm; sie ist an *HCl* 0,48 normal.

Die Anodenlauge enthält 0,116 g Chloratsauerstoff; Ueberchlorsäure ist nicht nachzuweisen.

Versuch 55. Sehr poröse Kohle. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 3,41 normal.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 3,41 normal.

Versuchsdauer 10¹/₄ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0,03$ Amp/qcm.

Spannung 3,1 bis 4,7 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an <i>HCl</i> $a =$
		% <i>CO</i> ₂	% <i>O</i> ₂	
1 ¹ / ₂	22	2,4	0,0	—
2	22	2,4	0,0	—
3	23	2,3	0,0	—
4 ¹ / ₄	23	2,7	0,0	—
5	25	3,0	0,0	2,31
6 ¹ / ₂	28	5,4	0,0	2,00
8	28	8,1	0,2	1,73
9	29	9,8	0,3	1,52
10	29	11,0	0,3	1,31

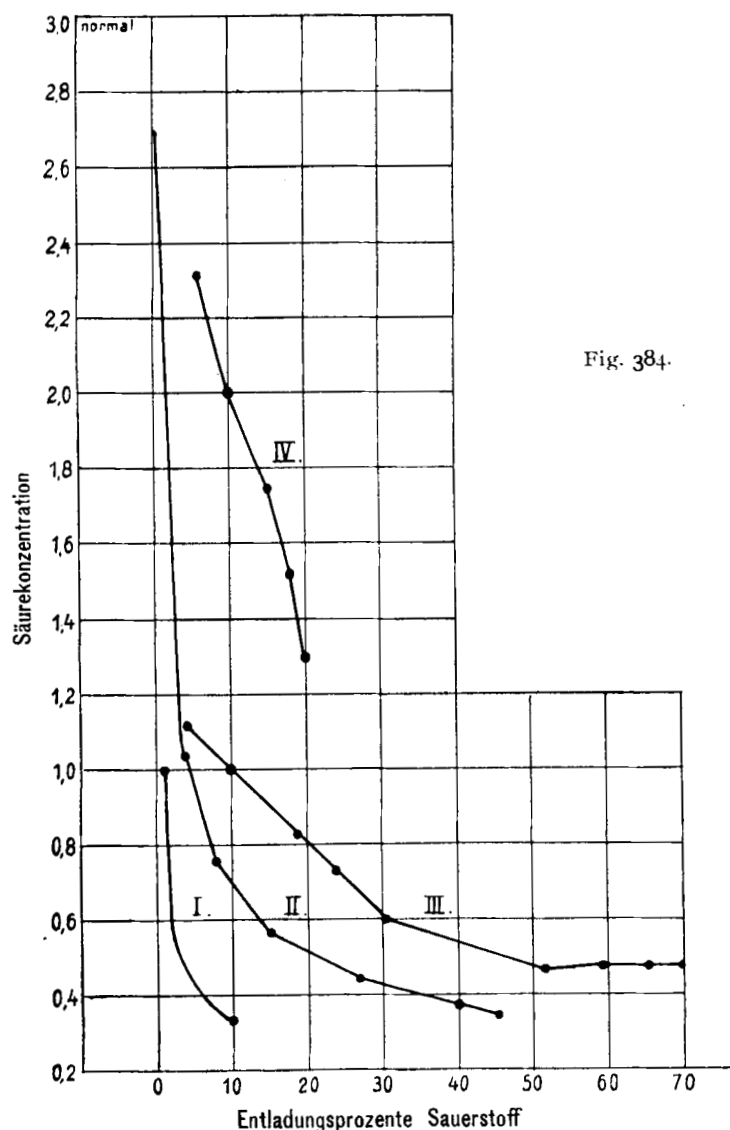
Es folgt hieraus, dass bei dieser Konzentration der Salzsäure nur *Cl* entladen wird und dass bei der Entladung von *Cl* allein die Kohle auch nicht im geringsten angegriffen wird. Wäre dies der Fall, so müsste das Verhältnis von *H* und *Cl* sofort sich ändern, und eine Verwendung von Kohle-Elektroden wäre für jene empfindlichen Untersuchungen ausgeschlossen gewesen.

Um die Unannehmlichkeiten zu vermeiden, die beim Arbeiten mit Chlorknallgas auftreten,

wurde von mir ein Diaphragma verwendet. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Chloridelektrolyse mit Diaphragma. Die Analyse des Anodengases wurde ebenso wie dort ausgeführt. Als Typus einer dichten und einer porösen Kohle wählte ich NK I und KK II. Ihre

Stromzuführung geschah durch einen Nickeldraht in der früher beschriebenen Art. Ein Kupfervoltameter schaltete ich nicht ein. Um die Konzentration der Salzsäure zur Zeit der Gasanalyse festzustellen, wurden sofort nach Aufsammlen der zur Analyse nötigen 100 ccm Anodengas mit einer Pipette durch eine Durchbohrung des Gummistopfens hindurch 2 ccm der Anodenlauge entnommen, in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit etwas Wasser verdünnt und dann wurde zum Verjagen des Chlors 10 Minuten lang Luft hindurchgesaugt. Schliesslich wurde die Salzsäure mit 1 n. KOH und Methylorange als Indikator titriert.

Fig. 384.



Anodenfläche betrug zu Beginn der Elektrolyse 1 qdm; die Stromzuführung erfolgte durch einen Kohlenschaft. Ausserdem untersuchte ich noch eine weitere Kohle, die von Herrn Dr. Oettel freundlichst zur Verfügung gestellt worden war. Diese Kohle war ganz ausserordentlich porös, mit grösseren und kleineren Hohlräumen ganz durchsetzt und sollte in Salzsäure sehr viel Kohlensäure entwickeln. Die Dimensionen dieser Kohle waren wie die der beiden andern; die

zentrationen als Ordinaten auf, so bekommen wir die in Fig. 384 gezeichneten Kurven. I ist die an Platin von Haber mit der Stromdichte 0,02 Amp/qcm gefundene Kurve; II ist die Kurve für NK I; III für KK II; IV für die besonders stark poröse Kohle.

Betrachten wir an Fig. 384 das Ergebnis des Versuchs, so finden wir die gehegten Erwartungen in vollem Maasse bestätigt. Der erwartete Unterschied zwischen Platin und

Sehen wir ab von der geringen Menge des zur Chloratbildung verwendeten Sauerstoffs, sowie von dem gewiss nicht unerheblichen Anteil, der zur Bildung anderer Oxydationsprodukte der Kohle als Kohlensäure geführt hat, so finden wir als untere Grenze den prozentischen Anteil, mit welchem sich der Sauerstoff an der anodischen Entladung beteiligt, wenn wir das doppelte Volumen von Sauerstoff + Kohlensäure zu dem zugehörigen Chlorvolum hinzuzählen und diese Volumina miteinander vergleichen. Bei Versuch 54 z. B. haben wir nach 25 Stunden $12,5 + 1,4 = 13,9$ ccm $\text{CO}_2 + \text{O}_2$. Dazu gehören 86,1 ccm Chlor. Entladungsprozente Sauerstoff ergeben sich hieraus $\frac{2 \cdot 13,9 \cdot 100}{86,1 + 2 \cdot 13,9} = 24\%$. Tragen wir, wie dies Haber gemacht hat, die Entladungsprozente Sauerstoff als Abscissen, die zugehörigen Säurekonzentrationen als Ordinaten auf, so bekommen wir die in Fig. 384 gezeichneten Kurven. I ist die an Platin von Haber mit der Stromdichte 0,02 Amp/qcm gefundene Kurve; II ist die Kurve für NK I; III für KK II; IV für die besonders stark poröse Kohle.

Kohle, sowie der Kohlen unter sich zeigt sich scharf. Der Sauerstoff tritt an Kohlen schon bei einer viel höheren Konzentration der Salzsäure auf als am Platin und steigt, wenn die Salzsäure allmählich verdünnter wird, rapid an, und zwar erfolgt der Anstieg bei der porösen KK II wesentlich rascher als bei der dichten Kohle NK I. Ganz besonders interessant ist die stark poröse Kohle in Versuch 55, welche bei einer Konzentration der Anodenlauge von 2,0 normal, wobei an Platin kaum Spuren von Sauerstoff auftraten, einen Kohlensäuregehalt von 5% im Anodengase veranlasst. Im Verlauf der Kurve III erkennen wir auch, wie die Sauerstoffentwicklung immer noch ansteigen kann, obgleich die die Anode umgebende Säure lange Zeit eine konstante Konzentration zeigt, was doch zweifellos darauf hinweist, dass in der Kohle selbst die Konzentration sich noch fortwährend ändert. Mit der Sauerstoffentwicklung steigt auch die Badspannung noch weiter an. Dass die Salzsäurekonzentration hier konstant bleibt, rührt daher, dass nur noch wenig Cl^- entladen wird und nun, ausser durch Wanderung, auch durch Diffusion von der Kathodenlauge her, die noch eine höhere Säurekonzentration enthält, im Ganzen ebensoviel Cl^- hereindringt, als an der Anode entladen wird.

Bemerkenswert ist, dass bei KK II, die in Natronlauge oder Schwefelsäure sich widerstandsfähiger zeigte als NK I, die neben Kohlenensäure entweichende Sauerstoffmenge verhältnismässig geringer ist, als bei NK I.

Erreicht so bei der Elektrolyse an Kohlenanoden die Beteiligung der Hydroxyle des Wassers an den Entladungsvorgängen schon in Salzsäure einen ziemlichen Umfang, so muss dies in noch höherem Grade in neutralen Chloridlösungen der Fall sein, wo infolge der verminderten Wasserstoff-Ionenkonzentration eine erhöhte Hydroxylkonzentration herrscht.

c) Salzsäurebildung in Chloridlösungen an Kohlen

Der Umstand, dass an Kohlen bei höherer Chloridkonzentration Hydroxyle entladen werden als am Platin, verlangt, dass an der Kohle auch viel eher Salzsäure sich bilden muss, indem die von der Anode wegwandernden H^+ -Ionen den von der Kathode herwandernden

Cl^- -Ionen begegnen und dieses Zusammentreffen eben Salzsäurebildung bedeutet.

Die hohe Bedeutung der bei Kohlen gegenüber Platin stärkeren Salzsäurebildung ist für das Glockenverfahren neuerdings durch die Untersuchungen von Adolph¹⁾ dargelegt worden.

Dass beim Diaphragmenprozess bei gewöhnlicher Temperatur diese — von der durch Chlorierung der Kohle erfolgenden ganz verschiedenen — Art der Salzsäurebildung ebenfalls stattfinden muss, ist selbstverständlich. Sie findet aber nur insoweit statt, dass sie die an Platinanoden auftretenden Erscheinungen quantitativ modifiziert, aber noch nicht umgestaltet, wie die Untersuchungen von Foerster und Jorre lehren und wie dies auch meine darüber angestellten Versuche bestätigt haben.

Der Grund, warum bei diesen Versuchen die Verhältnisse gegenüber Platin nur modifiziert erscheinen, liegt darin, dass unter den betreffenden Versuchsbedingungen die Menge der in den Anodenraum eindringenden Hydroxyle die an der Anode entstehenden H^+ -Ionen überwogen hat und somit noch überschüssige Hydroxyle im Anodenraum mit dem dort befindlichen Chlor reagieren konnten unter Bildung der verschiedenen Chlorsauerstoffverbindungen. Es sind also gegenüber Platin die Erscheinungen nur insofern geändert, als bei Verwendung von Kohlen durch die an diesen entstehende Salzsäure die Chlorsauerstoffverbindungen unter gleichzeitiger Zerstörung der Salzsäure herabgemindert werden. Diese Beobachtung haben schon Foerster und Jorre gemacht und sie damit erklärt, dass die im Anodenraum entstehende unterchlorige Säure unter Oxydation der Kohle zu Salzsäure reduziert wird und diese weiterhin je eine Molekel unterchloriger Säure zerstört. Ich möchte vielmehr die Beobachtung dahin deuten, dass in erster Linie der durch Hydroxylentladung auftretende Sauerstoff die Kohle teilweise oxydiert, und dass die hierdurch entstehende Salzsäure ihrerseits unterchlorige Säure zerstört. Möglich ist es natürlich auch, dass der erstgenannte Vorgang sich teilweise abspielt, falls die — hinsichtlich ihrer

1) Zeitschrift für Elektrochemie 1901, 7, 581.

Menge von der Natur der Kohle abhängige — an der Anode gebildete Salzsäure geringer wäre als die vom Diaphragma an die Kohle selbst herankommende unterchlorige Säure. Hinsichtlich ihrer Wirkung sind sich jedenfalls beide Möglichkeiten völlig gleich.

Sehr interessant war die Frage, wie sich der spezielle Einfluss der Kohlen bei höherer Temperatur gestalten würde, um so mehr, als diese Bedingung gerade in technischer Hinsicht besonders wichtig ist. Um zu verhindern, dass an der Anode Chlorsauerstoffverbindungen Anlass zu Sauerstoff- oder Kohlensäure-Entwicklung geben könnten, wurde das an der Kathode entstehende Alkali von Zeit zu Zeit neutralisiert, so dass ein Eindringen von Hydroxyl in den Anodenraum in erheblichem Maasse ausgeschlossen war. Gleichzeitig war so die Möglichkeit gegeben, in der Hitze zu arbeiten, da jetzt ein Angriff der Thonzellen durch Alkali nicht mehr zu befürchten war. Da nun kein Hydroxyl mehr in den Anodenraum eindrang, so musste sich auch ein Sauerwerden der Anodenlauge beobachten lassen. Es war auf diese Weise also möglich, den Einfluss der Kohlen auf die Entladung der Hydroxyle bei erhöhter Temperatur festzustellen, auch konnte diese Versuchsanordnung dazu dienen, den Einfluss der Stromdichte auf diesen Vorgang zu veranschaulichen.

Die Versuchsanordnung entsprach der schon früher bei Ausführung des Diaphragmenprozesses gewählt. Die Neutralisation der Kathodenlauge erfolgte spätestens jede Stunde, beim Arbeiten mit höheren Stromdichten jede halbe Stunde.

Uebereinstimmend zeigen diese Versuche, dass an allen Kohlen unter diesen Bedingungen Kohlensäure auftritt, deren Sauerstoff nur aus dem Wasser herrühren kann. Bei der Stromdichte an der Anode von 0,03 Amp/qcm zeigt die gute NK I verhältnismässig wenig Kohlensäure, wesentlich mehr zeigt KK VI, ausserordentlich viel aber KK II (Versuch 56).

Wie sehr die Hydroxylbeteiligung bei hoher Temperatur von der Chloridkonzentration abhängt, zeigt für KK II der Vergleich von Versuch 56 und 59. Während wir dort bei etwa 80°, der anodischen Stromdichte von 0,03 Amp/qcm und einer anfänglichen Chloridkonzentration von 3,58 Gramm-

Mol NaCl im Liter 8 bis 9 % CO_2 im Anodengas haben, ist hier bei anfänglicher Chloridkonzentration von 2 Gramm-Mol NaCl im Liter die Kohlensäure auf ungefähr 25 % gestiegen.

Den bedeutenden Einfluss der Temperatur ersehen wir aus Versuch 59, wo durch blosse Temperaturerhöhung von 20° auf 80° die Kohlensäure-Entwicklung einen um mehr als 20 % höheren Betrag erreicht, um später bei Verminderung der

Versuch 56. Gleichzeitige Untersuchung von NK I und KK II.

Temperatur 78 bis 80°; die Spannung wurde nicht genau verfolgt, da durch auswitternde Salze Kontaktstörungen auftreten.

Stromstärke 3 Amp.: $D_a = 0,03$ Amp/qcm; Versuchsdauer 9 $\frac{1}{4}$ Stunden.

Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol NaCl im Liter.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol NaCl im Liter.

Zeit nach Beginn Stunden	Anodengas enthält % CO_2	
	NK I	KK II
1	3,0	12,3
2	2,0	9,9
3 $\frac{1}{2}$	1,7	8,2
5	1,6	8,1
7	1,6	8,8
9	1,9	9,5

Die Anodengase enthalten keinen Sauerstoff.

Anodenlauge NK I am Schluss 325 ccm; 1 ccm = 27,7 ccm

$\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 ; an HCl 0,046 normal.

Anodenlauge KK II am Schluss 315 ccm; 1 ccm = 31,1 ccm

$\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 ; an HCl 0,317 normal.

Hypochlorit und Chlorat in beiden Zellen nicht vorhanden.

Versuch 57. NK I. Versuchsdauer 4 $\frac{1}{4}$ Stunden.

Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol NaCl im Liter.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol NaCl im Liter.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Im Anodengas % CO_2
$\frac{1}{2}$	82	3,0	4,8	2,2
1	80	3,0	4,3	1,9
1 $\frac{3}{4}$	79	1,0	2,8	2,9
2 $\frac{1}{4}$	81	1,0	2,8	3,2
3	85	6,0	5,7	1,2
3 $\frac{1}{4}$	85	6,0	6,4	1,3
4	80	3,0	4,7	1,5

Im Anodengas ist kein Sauerstoff.

Die Aenderung der Stromstärke erfolgte jedesmal, sowie zur vorhergehenden Gasanalyse die nötige Gasmenge entnommen worden war.

Versuch 58. KK VI. Die Stromzuführung erfolgte hier durch einen in die Kohle eingebohrten Nickel-draht.

Versuchsbedingungen wie bei Versuch 63; Versuchsdauer $6\frac{1}{3}$ Stunden.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Im Anodengas % CO_2
1	84	3,0	4,0	5,3
2	76	3,0	4,2	3,4
3	85	3,0	3,9	4,3
$3\frac{1}{3}$	84	3,0	4,3	4,4
$4\frac{2}{3}$	80	1,1	3,2	8,4
$5\frac{1}{3}$	80	1,1	3,3	8,6
$6\frac{1}{3}$	80	6,0	6,2	3,2

Volum der Anodenlauge am Schluss 350 ccm; sie enthielt weder Hypochlorit noch Chlorat; 1 ccm der Anodenlauge am Schluss = 30,1 ccm $\frac{1}{10}$ n- $AgNO_3$; und 1 ccm = 1,33 $\frac{1}{10}$ n- KOH .

Versuch 59. KK II. Kathodenlauge 800 ccm; Anodenlauge 400 ccm; sie sind an $NaCl$ zweifach normal; die Spannung nicht genau verfolgt; Versuchsdauer $9\frac{3}{4}$ Stunden.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Stromstärke Amp.	Anodengas enthält	
			% CO_2	% O_2
1	20	3,0	4,2	0,0
$1\frac{1}{2}$	23	3,0	4,8	0,0
$2\frac{3}{4}$	83	3,0	35,9	0,9
$3\frac{1}{4}$	81	3,0	27,2	0,5
$3\frac{1}{2}$	—	3,0	24,7	0,5
4	79	3,0	21,7	0,5
$4\frac{1}{2}$	83	3,0	25,2	0,5
$5\frac{1}{2}$	82	1,0	74,2	1,8
6	83	1,0	74,4	1,6
7	84	6,0	13,5	0,0
$7\frac{1}{4}$	81	6,0	12,4	0,1
$8\frac{1}{2}$	18	3,0	2,8	0,0
$9\frac{1}{2}$	19	3,0	4,5	0,2

Anodenlauge am Schluss 340 ccm; 1 ccm = 14,5 ccm $\frac{1}{10}$ n- $AgNO_3$; 1 ccm = 2,44 ccm $\frac{1}{10}$ n- KOH ; Hypochlorit und Chloratsauerstoff nicht vorhanden.

Temperatur auf 20^0 wieder zu dem ursprünglichen Wert zurückzukehren.

Die Wirkung erhöhter Stromdichte ist allgemein die, dass die Kohlensäure-Entwicklung dadurch zurückgeht; mit Verminderung der Stromdichte aber vermehrt sich die Kohlensäure. Und je schlechter eine Kohle ist, um so mehr machen sich diese Unterschiede bemerkbar.

Wie sehr bei einer schlechten Kohle ihr Verhalten von den Versuchsbedingungen abhängt, zeigt ausserordentlich treffend Versuch 59, wo nur infolge von Aenderung der Temperatur und Stromdichte die Kohlensäure im Anodengas zwischen 3 % und 74 % variiert.

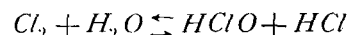
Salzsäure tritt reichlich im Anodenraum auf, und zwar haben wir hier in Versuch 56 an KK II, die stark angegriffen wird, ungefähr siebenmal soviel HCl als an NK I. Ueber die insgesamt entstandenen Mengen der Salzsäure lässt sich quantitativ nichts sagen, da infolge der hohen Wanderungsgeschwindigkeit der H -Ionen diese zum Teil auch in den Kathodenraum überwandern müssen.

Bemerkenswert ist bei all diesen Versuchen, wie zuerst immer etwas mehr CO_2 auftritt, als im weiteren Verlauf der Elektrolyse. Ohne Zweifel rührt dies daher, dass infolge der Hydroxylentladung an der Anode eine Wasserstoff-Ionenkonzentration sich ausbildet, die einer weiteren Hydroxylentladung entgegenarbeitet. Hat sich dann ein Gleichgewicht zwischen wandernden und neu entstehenden H -Ionen gebildet, so wird die Kohlensäure-Entwicklung konstant und steigt erst allmählich mit fortschreitender Verarmung der Lösung an Chlorid wieder an.

Sauerstoff als solcher tritt bei der hohen Temperatur kaum mehr auf, da er fast vollständig die Kohle oxydiert.

Die somit gefundene Thatsache, dass die Kohlen teilweise allein schon durch die Mitwirkung des Wassers bei der Elektrolyse heftig angegriffen werden (besonders bei erhöhter Temperatur), erinnert an die von Foerster und Jorre erwähnte Beobachtung, dass Kohlen bei der Elektrolyse heisser Nickelchloridlösungen starken Angriff erleiden. Wir erkennen auch, dass wir es hier wie dort mit derselben Erscheinung zu thun haben, der aber eine allgemeinere Bedeutung bei der Elektrolyse an Kohlen zukommt, als Foerster und Jorre angenommen haben.

Foerster und Jorre haben die genannte Beobachtung so aufgefasst, dass unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur sich im Sinne der Jakowskinschen¹⁾ Gleichung:



durch Hydrolyse des Chlors unterchlorige Säure bilde, die dann die Kohle oxydierend angreife. Das Resultat dieses Vorganges wäre, dass man statt Cl_2 ein Aequivalent O erhielte, das die

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie 29, 613 ff.

Kohle oxydiert, und dass zwei Molekel HCl im Elektrolyten zurückblieben. Genau dasselbe trifft auch ein, wenn statt zweier Cl zwei Hydroxyle entladen werden, welche die Kohle bei ihrer Entladung oxydieren. Beide Möglichkeiten stimmen auch darin überein, dass sie durch Verarmung an Cl -Ionen begünstigt, sowie durch Temperaturerhöhung gesteigert werden, und dass steigende Wasserstoff-Ionenkonzentration in gleichem Maasse ver hindernd auf sie einwirkt.

Wenn ich diese Vorgänge durch eine erhöhte Hydroxylentladung erklärt habe, so geschieht dies deshalb, weil sie, wie ich ausgeführt habe, auch in der Kälte stattfinden, und weil hier an Kohlen nicht nur die Summe von entwickeltem und durch Oxydation der Kohle verbrauchtem Sauerstoff viel grösser ist, als der unter gleichen Bedingungen am Platin auftretende Sauerstoff, sondern wir beobachten auch tatsächlich an Kohlen mehr Sauerstoff, wenn wir bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma die ersten Stunden der Elektrolyse betrachten; dasselbe finden wir auch bei der Elektrolyse von Salzsäure an NKI (Versuch 53). Wir müssten also zur Erklärung der stärkeren Sauerstoffentwicklung in der Kälte annehmen, dass hier auch die doch schwach dissociierte — durch Hydrolyse des Chlors entstandene — $HClO$ unter Sauerstoffentwicklung an der Elektrolyse stärker als am Platin teilnehme, oder dass sie etwa durch Kontaktwirkung der Kohle unter Sauerstoffentwicklung zersetzt würde.

Wie wir sehen, ist jedenfalls die Auffassung einer erhöhten Hydroxylentladung an Kohlen zur Erklärung ihres Verhaltens einheitlicher und einfacher, und ich habe sie deshalb gewählt. Die endgültige theoretische Entscheidung zwischen beiden Auffassungen wird die Messung des Oxydationspotentials von $HOCl$ erbringen.

d) Oxydation der Kohlen durch unterchlorige Säure.

Auch ohne Kenntnis dieses Potentials liess sich eine vorläufige Entscheidung der Frage dadurch erwarten, dass ich untersuchte, in welchem Maasse ein chemischer Angriff von unterchloriger Säure auf Kohle erfolgt. Es wurden deshalb einige Versuche mit einer Lösung von freier unterchloriger Säure angestellt, die nach Balard durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd hergestellt war.

Versuch 60. In diesem Versuch sollte der Einfluss der Temperatur auf die Oxydation einer Kohle beobachtet werden.

5 g Kohle (KK III) in erbsengrossen Stücken wurden in zwei kleinen Bechergläsern mit 50 ccm einer Lösung von unterchloriger Säure, von der 1 ccm = 1,22 ccm $\frac{1}{10}$ n. As_2O_3 -Lösung entsprach, zusammengebracht. In einem Becherglas betrug die Temperatur $17^0 C.$; das andere wurde in ein auf $60^0 C.$ erwärmtes Wasserbad eingesetzt. An den Kohlen war alsbald eine Gasentwicklung zu bemerken, und die Lösung roch nach Chlor. Bei Zimmertemperatur war die Gasentwicklung schwach, bei 60^0 viel lebhafter. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von 2 ccm aus den beiden Bechergläsern entnommen, die, nach Abblasen des Chlors, mit $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure titriert wurden. Vor Entnahme der Proben, und auch sonst öfters, wurden die Lösungen durchmischt. Das Resultat war folgendes:

a bedeutet die Anzahl Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ n. As_2O_3 , die einem Kubikcentimeter der Lösung entsprachen.

Zeit	bei $17^0 C.$ a =	bei $60^0 C.$ a =
zu Beginn	1,22	1,22
$\frac{1}{4}$ Std.	1,09	0,60
$\frac{1}{2}$ „	0,92	0,22
1 „	0,69	0,0
$3\frac{1}{2}$ „	0,38	—

Versuch 61. Der Versuch diente zur Veranschaulichung der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf zwei verschiedene Kohlen.

Um eine dichte und eine poröse Kohle von geringem Aschengehalt zu haben, wurde $NK II$ und $KK IV$ gewählt. Zur Untersuchung wurden zwei gleich grosse, plattenförmige Stücke genommen, die je 16 g wogen und, wie im vorhergehenden Versuche, in zwei Bechergläsern mit 100 ccm einer Lösung von unterchloriger Säure derselben Konzentration zusammengebracht wurden. Die Bechergläser wurden in ein erwärmtes Wasserbad gesetzt, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und Proben daraus titriert. Bei $KK IV$ war die Gasentwicklung bedeutend lebhafter als bei $NK II$. Bei der folgenden Zusammenstellung des Versuchsergebnisses bedeutet a die einem Kubikcentimeter Lösung entsprechende Anzahl Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ n. As_2O_3 .

Zeit nach Beginn Minuten	Temperatur des Wasserbades Grad C.	NK II a =	KK IV a =
Beginn	60	1,22	1,22
20	65	1,15	1,05
40	66	1,16	0,98
70	60	1,04	0,74
105	79	0,93	0,51
145	85	0,75	0,16
160	83	0,74	0,06
175	85	0,56	0,00

Die Lösung von KK IV war am Schluss bräunlich gefärbt und roch harzartig.

Versuch 62. Das bei der Oxydation sich entwickelnde Gas wurde diesmal aufgefangen, um darin Kohlensäure nachzuweisen.

Dazu diente folgende Anordnung (Fig. 385). In ein weites Reagenzrohr *a* wurden 5 g kleinere

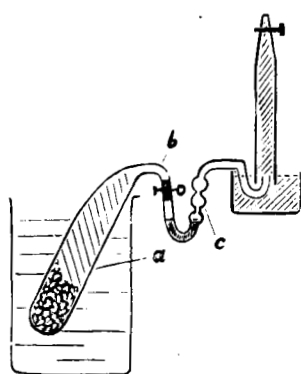
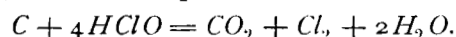


Fig. 385.

Stücke von NK II eingebracht, dann wurde das Reagenzrohr bei *b* ausgezogen, aber zunächst noch nicht gebogen, sondern es wurde Wasser eingefüllt, das die Kohlen bedeckte. Um zunächst die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Kohle auszuschliessen, wurde

das Wasser in einem Kältegemisch zum Gefrieren gebracht, darüber 10 ccm $HClO$ -Lösung (= 122 ccm $\frac{1}{10}$ n. As_2O_3) geschichtet und die Röhre mit Wasser fast vollständig gefüllt. Im ganzen betrug die Lösung etwa 40 ccm. Hierauf wurde bei *b* die Röhre gebogen und das Reagenzrohr mit einem Gummischlauch, der durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden konnte, an die Kugelhöhle *c* angeschlossen. In dieser befand sich eine zur Absorption des bei der Reaktion entstehenden Chlors genügende Menge konzentrierter Jodkaliumlösung. Die Reaktionsgleichung wäre, falls nur CO_2 gebildet würde:



Das nach der Absorption des Chlors übrigbleibende Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und darin durch Absorption mit Kalilauge die Kohlensäure bestimmt.

In einem mit Kochsalzlösung gefüllten Becherglase erfolgte die Erwärmung der zum Versuch vorbereiteten Röhre *a*. Eine merkliche Gas-

entwicklung trat erst bei 60^0 ein. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde nach zwei Stunden das Bad von 60^0 auf 90^0 erwärmt. Nach ungefähr drei Stunden war die Gasentwicklung beendet. In dem während des Versuchs aufgefangenen Gase waren bei 14^0 und 759 mm Druck 16,8 ccm CO_2 enthalten. Wäre die Kohle nur zu CO_2 oxydiert worden, und wäre diese sämtlich entwichen, so hätte man 33,6 ccm erhalten müssen.

Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt ich unter denselben Bedingungen 13,8 ccm CO_2 . Der nach Absorption der Kohlensäure verbleibende Gasrest wurde hier auch auf Sauerstoff in der Kupferpipette untersucht, und er enthielt 0,8 ccm Sauerstoff mehr, als dem darin enthaltenen Sauerstoff der Luft entsprachen. Ein unbedeutender Teil der unterchlorigen Säure war also unter dem Einfluss der hohen Temperatur, oder auch durch Kontaktwirkung der Kohle unter Sauerstoffentwicklung zersetzt worden.

Aus den angeführten Versuchen folgt, dass unterchlorige Säure auf Kohle unter Entstehung von Kohlensäure und anderen Oxydationsprodukten oxydierend einwirkt. Bei porösen Kohlen erfolgt diese Einwirkung rascher als bei dichten Kohlen, was jedenfalls mit ihrer infolge der Porosität grösseren Oberfläche zusammenhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Oxydation, besonders bei dichten Kohlen, nur sehr langsam, Temperaturerhöhung bewirkt erhebliche Beschleunigung der Reaktion.

Diese Beobachtungen lehren überzeugend, dass die weitgehende Oxydation der Anodenkohlen, wie sie beim Diaphragmenprozess schon in der Kälte beobachtet wird, nicht durch den Sauerstoff der $HClO$ bewirkt wird, sondern von Sauerstoff höheren Oxydationspotentials, wie er in der schwach salzsauren Porenlösung der Anodenkohlen unter diesen Umständen auftreten muss.

Dass das Oxydationspotential für die Betätigung des Sauerstoffs an Anodenkohlen sehr bestimmend ist, wurde schon hervorgehoben, doch sei hier noch einmal zusammenfassend darauf hingewiesen; es bestimmt nicht nur die Menge, sondern auch die Reaktionsfähigkeit des an der Anode auftretenden Sauerstoffes.

Die Höhe der Sauerstoffentwicklung hängt zusammen mit der Grösse der Hypochloritkonzen-

tration und der von dieser abhängigen Wasserstoff-Ionenkonzentration. So ist bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma die Sauerstoffentwicklung viel lebhafter als bei Verwendung eines Diaphragmas. In letzterem Falle kann sich nämlich an der Anode eine gewisse Wasserstoff-Ionenkonzentration halten, die weiterer Hydroxylentladung hemmend entgegentritt, während in jenem Falle das in weit grösserer Menge auftretende und auch in die Poren der Kohle eindringende Hypochlorit die Salzsäure immer wieder vernichtet. Je höher die Wasserstoff-Ionenkonzentration an der Anode, um so weniger tritt verhältnismässig Sauerstoff auf, um so höher aber ist sein Oxydationspotential und der Angriff der Kohle. Wie sehr der Angriff der Kohlen von der an der Anode herrschenden Wasserstoff-Ionenkonzentration abhängt, ist aus Tabelle 13 ersichtlich, die aus den Versuchen 2, 33 und 34 für NK I sich ergibt.

Tabelle 13.

Elektrolyt	Gesamt-sauerstoff-entwicklung	Als gasförmiger Sauerstoff entwickelt	Zur Oxydation der Kohle verbrauchter Sauerstoff
	%	%	%
KCl ohne Diaphragma	36	28	8
NaCl mit „	17	8	9
H ₂ SO ₄	100	7	93

3. Prüfung von Anodenkohlen und Folgerungen für die technische Anwendung der Kohlen.

Als natürliche Folge ergibt sich aus meinen Untersuchungen, dass eine Prüfung von Kohlen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen wässrige Chloridlösungen nicht anders möglich ist, als dass wir die Kohlen eben in Chloridlösungen untersuchen. Denn die den Chloridlösungen eigentümlichen Entladungsvorgänge, welche infolge der Porosität der Kohlen ihr verschiedenes Verhalten verursachen, sehen wir in keinem andern Elektrolyten verwirklicht.

Am einfachsten lässt sich ein Urteil über die Güte einer Kohle gewinnen, wenn wir sie so, wie ich es in den Versuchen 20 bis 24 ausgeführt habe, zur Elektrolyse reinen Chlorids ohne Diaphragma verwenden. Die Höhe der an wirksamem Sauerstoff erhaltenen Ausbeute lässt dann erkennen, inwieweit sich die Kohle in ihrem Verhalten dem Platin nähert; je höher

die erzielte Ausbeute ist, desto geeigneter wird die Kohle für die Chloridelektrolyse sich zeigen, da sie der Beteiligung des Wassers an der Elektrolyse am wenigsten Gelegenheit bietet. In zweiter Linie dient zur Beurteilung einer Kohle die Höhe des bei der Elektrolyse stattgehabten Angriffs, der sich als Differenz zwischen dem Gesamtstromverlust und dem durch Sauerstoffentwicklung und Reduktion bedingten Verlust findet. Dieser Angriff ist ein Maass dafür, in welchem Grade der bei gleichen Versuchsbedingungen bei der Elektrolyse auftretende Sauerstoff die einzelne Kohle angreift.

Bedingung für diese Prüfungsweise ist die Anwendung des Chromatzusatzes, wodurch an allen Kohlen eine ungefähr gleiche, geringe Reduktion erzielt wird, die den Vergleich der Kohlen nicht beeinträchtigt.

Eine ähnlich wie Versuch 34, 37 oder 43 auszuführende Untersuchung der Kohle in 20-prozentiger Schwefelsäure, bei welcher das Verhältnis von chemischem und mechanischem Angriff zu ermitteln wäre, würde die erste Prüfung zweckmässig ergänzen.

Die allgemeinen Bedingungen, unter denen die Kohlen bei ihrer Anwendung zur Chloridelektrolyse am meisten geschont werden, sind hohe Chloridkonzentration, niedere Temperatur und hohe Stromdichte.

Hohe Chloridkonzentration ist nötig, damit dem Strom zur Entladung stets die der Kohle ungefährlichen und auch die Höhe der Stromausbeute bestimmenden Cl⁻-Ionen in genügender Menge zur Verfügung stehen. Niedere Temperatur erschwert die Hydroxylentladung aus dem Wasser und verlangsamt die Reaktion des Sauerstoffs auf Kohle. Hohe Stromdichte setzt ebenfalls die Hydroxylentladung herab; bei der diaphragmenlosen Elektrolyse wird allerdings durch hohe Stromdichte die Hypochloritkonzentration und die dadurch veranlasste stärkere Sauerstoffentwicklung erhöht, so dass sich die beiden Wirkungen etwa aufheben.

Gleich notwendig ist für alle Zweige der technischen Chloridelektrolyse die Verwendung einer möglichst dichten Kohle, da eine solche die höchste Stromausbeute und den geringsten Kohlenverbrauch aufweist, zumal wenn zugleich durch hinreichende Härte der mechanische Zerfall möglichst eingeschränkt wird.

Bei der Herstellung von Bleichlaugen fallen die Bedingungen, deren Einhaltung zur Erzielung guter Bleichlaugen und zur Schonung der Kohlen nötig ist, vollständig zusammen. Dass dies in der Praxis auch erkannt und befolgt wird, zeigen die Angaben, die hierüber von Oettel¹⁾ gemacht worden sind.

Die Fabrikation von Chlorat an Kohlenanoden wird technisch offenbar nicht ausgeführt, und es ist dies auch leicht verständlich, weil die Kohlen, wenigstens die amorphen, infolge der einzuhaltenden Versuchsbedingungen viel zu starken Angriff erleiden.

Bei der Ausübung des Diaphragmenprozesses wird zweckmässig meist in der Hitze gearbeitet, um dadurch den Widerstand der Bäder möglichst zu verkleinern. Da nun die Hydroxylentladung an Kohlen durch die Hitze sehr gesteigert wird, so ist hohe Chloridkonzentration in der Anodenlauge und nicht zu geringe anodische Stromdichte um so notwendiger. Die Stromdichte am Diaphragma kann von der an der Anode unabhängig gewählt werden.

Beim Quecksilberverfahren bringt Kohle

die Möglichkeit der Chlorknallgasbildung. Je schlechter eine Kohle ist, um so mehr Salzsäure tritt an ihr auf, und die leichter entladbaren H^+ -Ionen kommen neben K^+ oder Na^+ am Quecksilber zur Entladung. Die Gefahr, dass die Beimischung von Wasserstoff zum Anodengas einen Umfang annimmt, so dass Explosionen zu befürchten sind, muss wachsen, wenn die Bedingungen, unter denen man arbeitet, einen gesteigerten Angriff der Anodenkohlen erleichtern. Daher wird man, soweit solche Gesichtspunkte maassgebend sind, lieber bei niedriger als bei höherer Temperatur arbeiten.

Dass für das Glockenverfahren, das ja bei mässiger Temperatur ausgeführt werden muss, sich Kohlen als Anoden erfolgreich verwenden lassen, folgt ohne weiteres aus den von Adolph angestellten Untersuchungen.

Bezüglich der Versuche, die zu der Tabelle 7 geführt haben, sowie des Versuchs einer Chloridelektrolyse mit Diaphragma in der Wärme sei auf die Dissertation des Verfassers, Dresden-Halle 1901, verwiesen.

(Eingegangen: 26. Oktober.)

1) Zeitschrift für Elektrochemie 1900/1901, 315.

REPERTORIUM.

METALLE.

Ueber die Elektrochemie des Eisens. R. Abegg. Stahl und Eisen 1901, Nr. 14. Verf. bespricht an der Hand der Stellung des Eisens in der Spannungsreihe einige bekannte Erscheinungen beim Gebrauch des Eisens in der Praxis und im Laboratorium und zeigt durch eine Anzahl Vorlesungsversuche, dass sich das Verhalten des Eisens bestens mit Hilfe der Ionentheorie zusammenfassend darstellen lässt. H. D.

Verwertung von Aluminium. In dem Meeting der British Association hat Wilson ein sehr rosiges Bild von der Brauchbarkeit des Aluminiums entworfen. Das Aluminium leite doppelt so gut die Elektrizität als Kupfer, bezogen auf die Gewichtseinheit, so dass der Spannungsverlust in Aluminiumleitungen halb so gross sei als bei Kupfer. Bei gleicher Leitfähigkeit kann man also die Träger der Leitungs-

drähte erheblich leichter machen, so dass eine sehr ausgedehnte Verwendung des Aluminiums für diesen Zweck lohnend ist, die aber augenblicklich durch die Menge des erzeugten Metalles beschränkt ist. In der sich an Wilsons Vortrag anschliessenden Diskussion wird mit Recht bezweifelt, dass die Aluminiumleitungen gegen atmosphärische Einflüsse, chemische und mechanische, genügend widerstandsfähig seien, so dass ihre Verwendbarkeit, z. B. für Telegraphenleitungen, noch zweifelhaft sei. In elektrotechnischen und elektrochemischen Werken würde dieses Hindernis allerdings zum Teil fortfallen, aber da hindert eine zu geringe Aluminiumproduktion vorläufig noch die Verdrängung des Kupfers durch Aluminium. Da das Aluminium nun auch zu anderen Zwecken, Legierungen u. s. w., gesucht ist, sind die Aussichten für die Aluminium-Industrie recht günstig. H. D.