

Über die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

A. HELFENSTEIN.

Einleitung.

Im Jahre 1834 legte FARADAY¹ die siebente Reihe seiner Experimentaluntersuchungen der Royal Society in London vor. Diese seine Hauptabhandlung enthielt den experimentellen Nachweis und die Begründung des nach ihm benannten Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion.

Durch die Entdeckung dieses Gesetzes schuf er die Grundlagen der modernen Elektrochemie; denn von jetzt an war es möglich, die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zahlenmäßig zu verfolgen, also den quantitativen Verlauf der elektrolytischen Vorgänge aufzuklären.

Dieses so überaus wichtige Gesetz hat FARADAY zunächst auf einem Experimentalgebiete entdeckt und als richtig erkannt, auf dem es, beim damaligen Stand der Wissenschaft, wohl am schwierigsten nachzuweisen war, nämlich bei den geschmolzenen Salzen und nicht etwa auf dem näher liegenden Gebiete der wässerigen Lösungen.

Die Untersuchungen FARADAY's nahmen ihren Ausgang von den Halogensalzen der Schwermetalle, speziell von denen des Bleies und des Zinns. Nur durch einen genialen Kunstgriff gelang es ihm, hier das wichtige Gesetz experimentell festzustellen. Er liefs nämlich das bei der Elektrolyse sich bildende Halogen an der Anode direkt absorbieren, indem er als Anodenmaterial dasjenige Metall wählte, das bei der Elektrolyse des geschmolzenen Salzes sich an der Kathode abschied. So nahm er bei Chlorblei eine Anode von Blei; dieses setzte sich mit dem entstehenden Chlor sofort zu Chlor-

¹ OSTWALD, *Elektrochemie*, 504.

blei um, während sich an der Kathode ebensoviel Blei niederschlug, als an der Anode durch das Chlor gebunden wurde. Auf diese Weise gelang es ihm, bei geschmolzenem Chlorblei die Richtigkeit des Gesetzes nachzuweisen. Dabei kam es ihm zu statten, daß er bei Temperaturen arbeitete, bei welchen Einflüsse anderer Art, wie sie in der Folge klargelegt werden, sich nicht wesentlich bemerkbar machen konnten. FARADAY mag bei seinen Untersuchungen über Chlorblei etwa bei 540—600° gearbeitet haben; hätte er die Elektrolysen bei höherer Temperatur ausgeführt, so wäre es ihm trotz der Chlorabsorption schwierig gewesen, hier den Beweis der Richtigkeit seines Gesetzes zu erbringen.

In der Folgezeit wurde dann das FARADAY'sche Gesetz der festen elektrolytischen Aktion, teils von ihm selbst, teils von anderen Forschern auf die wässrigen Lösungen übertragen und die Gültigkeit desselben auch dort nachgewiesen. Ferner wurde das Gesetz nach allen Richtungen auf seine Genauigkeit geprüft und es zeigte sich, daß es zu jenen Naturgesetzen gehört, denen man in jeder Hinsicht allerstrengste Gültigkeit zuschreiben muß. Das FARADAY'sche Gesetz wurde geprüft in Bezug auf Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffmenge und in Bezug auf die Äquivalenz der Stoffmengen unter einander, es wurde ferner untersucht in Bezug auf seine Gültigkeit bei sehr starken, als auch bei sehr schwachen Strömen; überall erwies es sich als mit vollkommener Exaktheit geltend.¹

Nichtsdestoweniger finden sich überall in der Praxis der elektrolytischen Prozesse scheinbare Ausnahmen davon. Dieselben sind darauf zurückzuführen, daß, in den meisten Fällen sich an den Elektroden sekundäre Reaktionen abspielen, die die einfache Gültigkeit des Gesetzes verwischen. Man giebt deshalb die thatsächlich an den Elektroden gefundenen Mengen in Prozentsen der nach dem FARADAY'schen Gesetz zu erwartenden Mengen an. Die so erhaltenen Zahlen werden als „Stromausbeute“ bezeichnet.

Die Stromausbeute bei den verschiedenen elektrolytischen Prozessen hängt erfahrungsgemäß von den mannigfachsten Einflüssen, unter denen die Elektrolyse ausgeführt wird, ab. Konzentration der Lösung, Material und Dimensionen der Elektroden, Temperatur des Elektrolyten, Konstruktion des Apparates u. s. w. sind alle oft von größter Wichtigkeit, indem die störenden Nebenreaktionen je

¹ Vgl. hierüber OSTWALD, *Lehrbuch* II, 581.

nachdem, gefördert oder unterdrückt werden. Aus diesem Grunde wird sogar oft eine Stromausbeutebestimmung geradezu für die Güte der Konstruktion irgend eines elektrolytischen Troges ausschlaggebend sein können.

Es muß nun auffällig erscheinen, daß, während auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen Stromausbeutebestimmungen auf der Tagesordnung stehen, in dieser Beziehung das Gebiet der geschmolzenen Salze vollkommen vernachlässigt ist.

In der Litteratur finden sich, seit den Untersuchungen von FARADAY über die quantitative Elektrolyse geschmolzener Salze, nur ganz spärliche, vereinzelte und rein gelegentliche Angaben über Stromausbeuten. Hier ist insbesondere BUNSEN¹ zu erwähnen, der nicht versäumt hat, bei der Ausarbeitung seiner berühmten Darstellungsmethode gewisser Metalle aus geschmolzenen Salzen hierbei auch die zu erhaltenden Stromausbeuten anzugeben. Ferner sind Angaben von BORCHERS,² OETTEL,³ LORENZ⁴ zu erwähnen, welche diese gelegentlich der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen gemacht haben, sowie verschiedene Angaben aus der Praxis, in Patentschriften und dergl. Aber alle diese Angaben tragen einen rein gelegentlichen Charakter, beziehen sich auf irgend eine spezielle Versuchsanordnung oder dergl.

Eine systematische Untersuchung über die Stromausbeute bei geschmolzenen Salzen, über den Einfluß der verschiedenen Umstände der Elektrolyse, die Art der Apparate u. s. w. ist bisher überhaupt noch niemals angestellt worden, denn selbst FARADAY hat sich nicht die Frage vorgelegt, welche Umstände die Erfüllung seines Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen verhindern können.

Herr Prof. Dr. R. LORENZ veranlasste mich, diese Lücke auszufüllen und ein derartiges Studium systematisch in Angriff zu nehmen.

Die mir gestellte Aufgabe glaubte ich am besten in der Weise lösen zu können, daß ich zunächst die Stromausbeute auf ihre Abhängigkeit 1. von der Temperatur, 2. von der Stromdichte und 3. vom Elektrodenabstand bei verschiedenen Elektrolyten untersuchte. Dazu gesellte sich das Studium der verschiedenen Apparate. Nach Untersuchung des Einflusses aller dieser Umstände war man

¹ *Pogg. Ann.* 91, 92, 94, 101, 155.

² BORCHERS, *Elektrometallurgie*.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, 396.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 10.

dann im stande, die Störungen zu eliminieren und mußte so zu der exakten Angabe der Bedingungen gelangen, unter denen das FARADAY'sche Gesetz quantitativ bei den geschmolzenen Salzen erfüllt ist. Es sei vorab bemerkt, daß dieses Ziel in der vorliegenden Arbeit vollauf als erreicht zu betrachten ist.

Bei der nachstehenden Arbeit war jedoch neben dem allgemeinen Gesichtspunkt auch noch der spezielle maßgebend, daß im hiesigen Laboratorium die Polarisationen der geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle von V. CZEPIŃSKI und O. H. WEBER gemessen worden sind. Zu diesen Messungen konnte nunmehr die Untersuchung der Stromausbeute in denselben Apparaten und unter den gleichen Bedingungen ergänzend hinzutreten. Über die Resultate meiner Arbeit in dieser Hinsicht ist bereits von R. LORENZ¹ ein kurzer vorläufiger Bericht erschienen. Ferner wurde, während diese Untersuchung im Gang war, eine Arbeit von CHARLES CORNFIELD GARRARD² „Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte“ aus dem Göttinger elektrochemischen Laboratorium publiziert. Es war geboten, auch diese Versuchsanordnung in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Erster Teil.

Über die Änderung der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

A. Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

(Fig. 1.) Für diesen ersten Teil der Experimentaluntersuchung wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Von der Akkumulatornbatterie herkommend, durchfloß der Strom zuerst drei Regulierwiderstände, von denen der erste die rohe Einstellung auf ganze Ampères (eine Drahtwicklung = 10 Ω), der zweite die feinere Einstellung (eine Drahtwicklung = 1 Ω) und der dritte,

¹ Z. anorg. Chem. 23, 97.

² Zeitschr. Elektrochem. 4, 214.

ein Längsdraht mit verschiebbarem Reiter, die feinste Einstellung ermöglichte. Von hier passierte der Strom zwei hintereinander geschaltete Kupfervoltmeter, um die durchgegangene Strommenge zu messen und gleichzeitig eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen zu haben. Hierauf gelangte der Strom zur Kohlenanode,

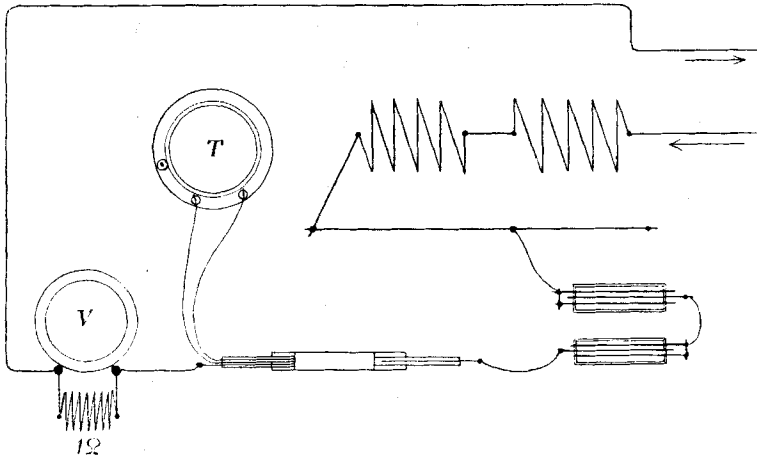


Fig. 1.

durch das elektrolytische Bad zur Kohlenkathode und von da zu einem Voltmeter, das über einen Widerstand von $1\ \Omega$ geschaltet war, so daß die Stromstärke direkt in Ampères abgelesen werden konnte; vom Voltmeter kehrte der Strom zurück zur Akkumulatorenbatterie.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER, mit Hilfe eines Thermoskopes von KEISER & SCHMIDT in Berlin, gemessen. Die beiden Drähte wurden bis zur Lötstelle durch ein schwer schmelzbares Kapillarrohr isoliert. Der Teil des Thermoelementes, der in das V-Rohr kam, wurde in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr gesteckt, um die Lötstelle vor dem Angriff der geschmolzenen Substanzen zu schützen. Beide Drähte wurden bis zum Thermoskop durch Glasröhren (wie in der Abhandlung von CZEPINSKI angegeben), an den Umbiegstellen durch Kautschukstückchen isoliert. Auf diese Weise waren irgend welche Störungen bei den Messungen ausgeschlossen. Die Ablesung am Thermoskop erfolgte auf ganze Grade, wobei die Zimmertemperatur an einem beim Thermoskop liegenden Thermometer abgelesen und zu der gefundenen Temperatur zugezählt wurde.

Der Schmelzofen (Fig. 2), der zur Aufnahme des V-Rohres diente, besteht im wesentlichen aus einem auf hohen Füßen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein Scharnier drehbar und konnte als Regulierthüre und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem

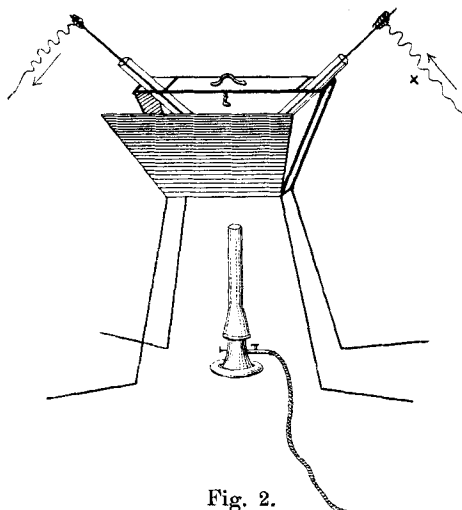


Fig. 2.

Feuer am meisten ausgesetzt ist, war mit Asbest ausgefüttert. Der Raum zwischen den hohen Füßen diente zur Aufnahme der Heizquelle; als solche kam bei Temperaturen bis zu 900° ein Teclubrenner, bei höheren Temperaturen eine Gebläseflamme zur Verwendung.

Zu V-Röhren eigneten sich nur solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, womit man bis zu Temperaturen von 700° experimentieren konnte, darüber hinaus wurden Röhren aus Porzellan genommen.

Als Elektrodenmaterial dienten cylindrische Kohlenstäbe von 4—4.5 mm Durchmesser.

Von äußerster Wichtigkeit für das Gelingen der Versuche war die Konstanthaltung der Temperatur. Der Ofen eignete sich dazu in vortrefflicher Weise. Nach vielen Versuchen hat sich folgendes ergeben: Man giebt der Flamme eine bestimmte GröÙe und heizt damit die Schmelze. Die Badtemperatur wird zuerst rasch, nach und nach immer langsamer steigen; schließlicb kommt ein Punkt,

wo ebensoviel Wärme ausgestrahlt als zugeführt wird, d. h. die Badtemperatur erreicht für die gegebene Flammengröße ihr Maximum. Wenn nicht starke äußere Störungen, wie Luftzug und dgl., einwirken, behält das Bad diese Maximaltemperatur bei, die Schwankungen betragen dann höchstens 6—8°. Bei einiger Übung erkennt man leicht von Auge, wie groß ungefähr die Flamme sein muß, um eine gewisse Badtemperatur zu erreichen, z. B. 600°; es möge sich dann die Badtemperatur zunächst auf 648° eingestellt haben. Man ändert nun nichts mehr an der Flamme, sondern öffnet langsam die Ofenthür, wodurch mehr Wärme ausgestrahlt wird und das Temperaturmaximum sinkt. So kann durch sorgfältiges Hin- und Herschieben der Thüre die gewünschte Temperatur hergestellt werden. Erst wenn diese erreicht und während 5 Minuten konstant ist, kann die Elektrolyse beginnen. Wenn sich während des Versuches größere Temperaturschwankungen als 3—4° einstellen, so werden sie durch die Ofenthüre rasch und sehr gut reguliert. Im Verlauf der Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß im Beginn der Elektrolyse die Temperatur regelmäÙig um 5—10° ansteigt, daß daher anfangs noch einmal eine Regulierung zu erfolgen hat. Diese Erhöhung ist eine Folge der Wärmeproduktion durch den Strom. Um diese nachträgliche Änderung zu vermeiden, stellt man gleich die Temperatur etwa 5°, bei stärkeren Strömen 10° unter die gewünschte Temperatur ein; bei Beginn der Elektrolyse wird dann sehr rasch der gewollte Wärmegrad erreicht. Die Ablesung der Temperatur erfolgte bei den ersten Versuchen jede Minute. Es hat sich dabei erwiesen, daß bei vorsichtiger Behandlung der Apparatur, bei zwei gleichen Versuchen, die mittleren Temperaturen um nicht mehr als 1° differierten und daß die maximale Temperaturschwankung 8° betrug. Dieses Resultat genügt für die vorliegenden Zwecke vollkommen. Bei der Temperaturvariation ging man von 100° zu 100° vor, dabei hat ein mittlerer Fehler von 4—5° keine wesentliche Bedeutung. Nach einiger Übung in der Temperaturregulierung wurden die Ablesungen nur noch alle 5 Minuten vorgenommen; gleichwohl ist das Thermoskop auch in der Zwischenzeit nie ganz außer Acht zu lassen, da größere Temperaturschwankungen in der Regel auf störende Vorgänge im elektrolytischen Bad hinwiesen, so z. B. auf Glüherscheinungen an den Elektroden.

Die Stromstärke konnte mit Hilfe der drei Regulierwiderstandsvorrichtungen sofort auf das genaueste eingestellt werden. Der

Strom wurde der im hiesigen Institut vorhandenen Akkumulatoren-batterie, die eine Spannung von 24 Volt besitzt, entnommen. Da aber oft die Widerstände des elektrolytischen Bades, besonders bei einer später zu behandelnden Kombination, sehr groß waren, stand noch eine zweite Leitung von einer kleinen Dynamomaschine mit 75 Volt Spannung zur Verfügung.

Zur Feststellung des Elektrodenabstandes wurde die Kathode derart festgeklemt, daß ihr eines Ende auf dem tiefsten Punkte des V-Rohres aufruhte. Die Anode wurde ebenfalls befestigt, aber so, daß sie in ihrer Klemmschraube nach oben und unten verschoben werden konnte. Es ist darauf zu achten, daß die Anode genau in der Mitte der V-Rohrachse sich befindet und nirgends an die Glaswandung anstößt. Zur Messung der Elektrodenentfernung wurde die Anode zunächst so weit gegen die Kathode geschoben, daß sie auf dieser aufruhte. In diesem Zustande wurde die Länge des Anodenstückes, welches über die Klemmschraube hinausragte, gemessen. Wenn man nun die Anode zurückzog, so nahm dieses Stück um so viel zu, als die Entfernung von den beiden Elektroden zunahm. Damit war eine bequeme Methode der Abstandsmessung gegeben. Um zu verhindern, daß sich die V-Röhre während des Versuches im Ofen verschiebt und dadurch eine wesentliche Änderung des Elektrodenabstandes veranlaßt, wurde sie durch Glasstäbe im Ofen festgeklemt.

Die Kupfervoltmeter wurden in der Regel für Ströme von 1—2 Ampères gebraucht, bei Strömen über 2 Ampères wurden sie neben einander geschaltet. Die Vergleichsresultate bei Hintereinanderschaltung zeigten sehr gute Übereinstimmung. Die Voltameterflüssigkeit wurde vielfach erneuert, ebenso die Kupferkathoden.

Auf die Behandlung der Reguli wird später eingegangen.

Hier möchte ich noch auf die früher kurz erwähnten Glüherscheinungen eingehen. Es kommt im Verlauf der Elektrolyse oft vor, daß an der Anode Glüherscheinungen auftreten; dies zeigt sich gewöhnlich durch starkes Schwanken der Stromstärke und der Temperatur an. Bei Strömen bis zu 3 Ampères bringt man das Phänomen immer zum Verschwinden dadurch, daß man die Anode der Kathode etwas nähert; 1 mm genügt in der Regel. Bei Stromstärken gegen 5 Ampères und mehr bringt man das Glühen momentan auch zum Verschwinden; allein es tritt bald wieder auf.

Chlorblei.

Die Experimentaluntersuchungen nahmen von demjenigen Salz ihren Ausgang, welches schon FARADAY zur Begründung seines Gesetzes wählte. Das Chlorblei ist relativ leicht zu handhaben und die Elektrolyse verläuft glatt; dabei ist es in hohem Maße geeignet, die Einflüsse bei der Elektrolyse nachzuweisen. Der Schmelzpunkt des Chlorbleis liegt nach GRÄTZ¹ bei 510° nach O. H. WEBER² bei 506°; ich fand ihn bei 509°. Der Siedepunkt liegt nach CARNELLEY und WILLIAMS³ zwischen 861 und 954°; ich ermittelte ihn, in voller Übereinstimmung mit O. H. WEBER, bei 956°.

Die Elektrolyse von Bleichlorid wurde schon von R. LORENZ³ beschrieben. Das Bleichlorid läßt sich gut in die V-Röhren einschmelzen und ist geschmolzen eine klare, gelbe Flüssigkeit, die den Strom gut leitet.

Zunächst wurden einige Probeelektrolysen ausgeführt, einerseits, um die Apparatur handhaben zu lernen, anderseits aber, um das Verhalten des Elektrolyten zu studieren. Es zeigte sich dabei die wichtige Thatsache, daß es nicht gleichgültig ist, ob man Chlorblei anwende, das bereits zur Elektrolyse gedient hat, oder ganz reines Chlorblei. Im ersteren Falle erhielt ich immer konstantere Resultate als mit reinem Chlorblei. Die Bedeutung dieser Thatsache ist dann in der Folge aufgeklärt worden. Um stets mit gleichem Material arbeiten zu können, wurde eine größere Menge Chlorblei in einer Emailschale während 2 Stunden über reinem Blei geschmolzen und die Schmelze nachher langsam erstarren gelassen. Das so behandelte, vom zurückbleibenden Regulus befreite Chlorblei stellte dasselbe Material dar, das auch bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei entsteht, da auch letzteres über reinem Blei geschmolzen ist.

Der bei der Elektrolyse sich bildende Bleiregulus wurde auf folgende Weise behandelt: Der von Chlorbleikrystallen umgebene Regulus wurde mit einem runden Glasstab geschlagen; dabei sprang das Chlorblei bis auf ganz kleine Reste ab. Der so von der Hauptmasse des Chlorbleis befreite Regulus wurde dann in siedendes Wasser gebracht und so vollständig gereinigt. Diese Reinigungsoperationen wurden mit einem vorher gewogenen Bleiregulus durch-

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 86.

² *Z. anorg. Chem.* 21, 322.

³ *Z. anorg. Chem.* 10, 86.

geführt und es zeigte sich, daß der Gewichtsverlust hierbei höchstens 0.5 mg betrug.

Nachdem so das Material und die Behandlung der Apparatur vorbereitet waren, wurde zu den Versuchen geschritten.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten. Elektrodenabstand 35 mm.	
Temperatur	Ausbeute bei 2.0 Amp. Stromstärke
540°	96.10
	96.55 96.33 %
600°	93.05
	92.80 92.93 „
700°	88.03
	87.11 87.57 „
800°	64.48
	67.25 65.87 „
900°	40.40
	35.58 37.99 „
956° Sdp.	0.00
	0.00 0.00 „

Von Wichtigkeit war, die Ausbeuteänderung bei Variation der Temperatur, je nach der Gröfse der Stromstärke, zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate dieser Untersuchungen:

Temperatur.	Ausbeute.		
	bei 0.5 Amp.	1.0 Amp.	3.0 Amp.
540°	87.65 %	92.14 %	97.32 %
600°	80.05 „	87.65 „	96.40 „
700°	66.74 „	76.58 „	92.04 „
800°	42.37 „	54.87 „	72.56 „
850°	7.03 „	—	—
900°	—	12.31 „	44.35 „
920°	—	3.15 „	—
956° Siedepunkt	—	—	0 „

(Siehe Kurve S. 265.)

Diese Versuchsreihen zeigen uns das erwartete Resultat, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur stets abnimmt. Während die Kurven anfänglich beinahe gerade verlaufen, zeigen sie ungefähr bei 700° Knicke. Dies dürfte mit der Thatsache zusammenhängen, daß, wie SCHULLER¹ angiebt, das Blei bei beginnender Rotglut schon deutliche Destillation zeigt. Sodann ist noch bemerkenswert, daß bei Siedetemperatur des Chlorbleis die Elektrolyse desselben keinen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1884, 1550.

nachweisbaren Regulus mehr liefert; bei geringer Stromstärke zeigt sich dies schon bei niedrigerer Temperatur.

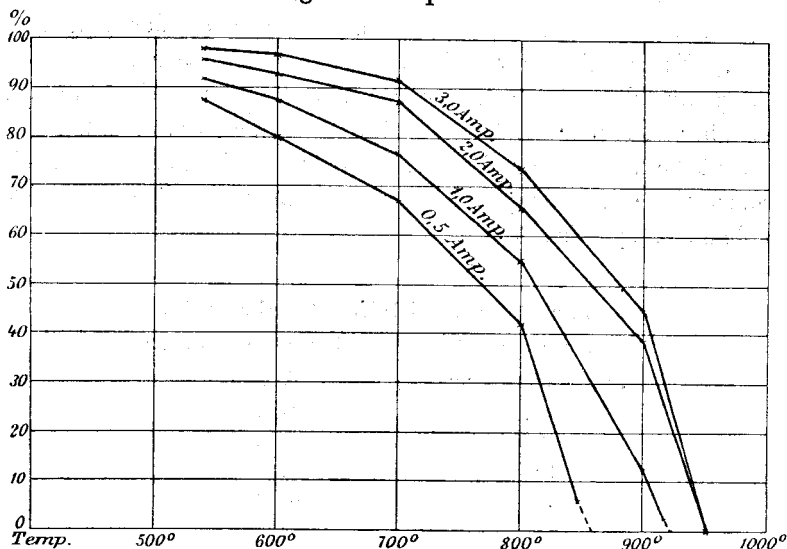


Fig. 3. Chlorblei. Einfluss der Temperatur.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°.	Elektrodenabstand 35 mm.
Stromstärke in Amp.	Ausbeute
0.5	80.05 %
1.0	87.63 "
1.5	91.05 "
2.0	92.93 "
3.0	96.40 "
3.0	96.92 "
5.0 (schwankend, Glüherscheinungen)	93.36 "

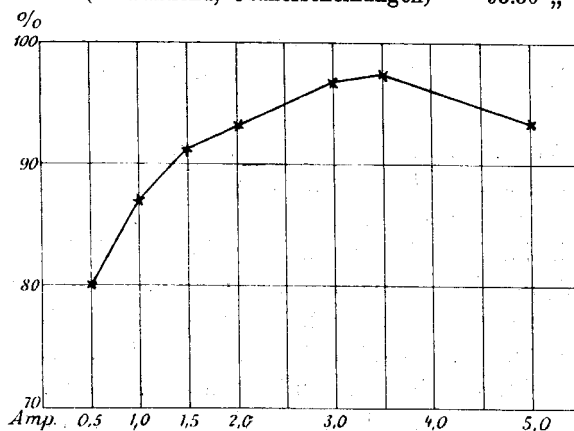


Fig. 4. Chlorblei. Einfluss der Stromdichte.

Wir beobachten ein regelmäßiges Steigen der Ausbeute, bei Zunahme der Stromdichte, bis zu dem Punkt, wo die Stromstärke so groß ist, daß dauernd Glüherscheinungen an der Anode auftreten. Es ist nicht aufgeklärt, ob das Sinken der Ausbeute bei 5 Amp. auf die Glüherscheinungen als solche zurückzuführen ist, oder ob nicht vielmehr die dabei auftretenden Schwankungen der Stromstärke daran schuld sind, so daß die Ausbeute nicht einer Stromstärke von 5 Amp., sondern einer mittleren Stromstärke von 2.5 Amp. entsprechen muß.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°.	Stromstärke 1.0 Amp.
Entfernung in mm	Ausbeute
2.5	77.50 %
5.0	79.23 „
10	81.26 „
25	85.35 „
35	87.63 „
60	87.54 „

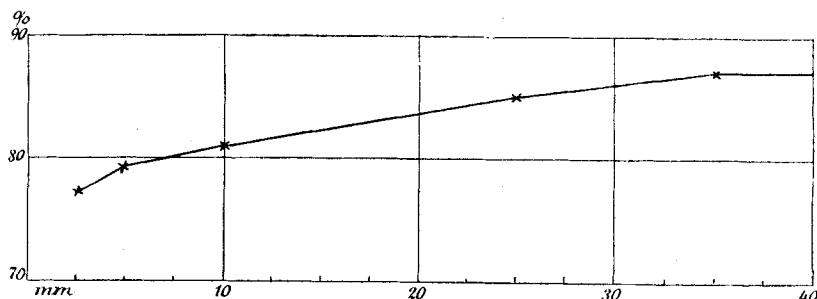


Fig. 5. Chlorblei. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Diese Versuchsreihe mußte bei 1.0 Amp. durchgeführt werden, weil bei 2.0 Amp. das Kurvenbild nicht so charakteristisch ausfällt; die Unterschiede in der Ausbeute bei Variation des Abstandes werden so klein, daß sie innerhalb der Versuchsfehler liegen, wobei es nicht möglich ist, eine Kurve zu erhalten, welche die Abhängigkeit nachzuweisen im stande ist. Über diese Kurve läßt sich sagen, daß die Ausbeute zunimmt mit wachsender Entfernung, daß aber bei einem Elektrodenabstand von 30 mm die Entfernung, auch wenn sie um 10 mm variiert, keinen erheblichen Einfluß auf die Ausbeute mehr besitzt.

Von Bedeutung ist die Wirkung, welche bei gleichem Elektrodenabstand die Tiefe, mit der die Anode in das Bad eintaucht, hervorzubringen im stande ist, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

Temperatur 600°		Elektrodenabstand 20 mm	
Stromstärke 1.0 Amp.			
Tiefe des Eintauchens der Anode	Ausbeute		
in mm			
5	86.08	85.84 %	
	85.60		
55	83.20	83.00 „	
	82.80		
50 mm Unterschied		2.84 %	

Wir sehen hier die Thatsache, daßs, je tiefer die Anode bei gleichem Elektrodenabstand in das Bad eintaucht, um so geringer die Ausbeute wird. Es ist daher für die Versuche notwendig, die Schicht des geschmolzenen Salzes in der V-Röhre immer ungefähr gleich hoch gehen zu lassen, so daßs bei gleichem Elektrodenabstand das sich entwickelnde Chlor eine gleiche Schichthöhe zu durchstreichen hat; denn die Änderung der Ausbeute ist offenbar damit in Zusammenhang zu bringen.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, daßs die Ausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei in hohem Maße abhängt von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand. Bei der Erklärung dieser Einflüsse kommt uns das Verhalten des Elektrolyten bei der Elektrolyse zu statten. Es zeigt sich nämlich, daßs bei einer gewissen Temperatur (600—700°) der Elektrolyt im Kathodenraum schwarz erscheint, während der Anodenraum besonders da, wo sich das Chlor entwickelt, gelb und klar ist. Über dem Regulus, gegen die Anode hin, bilden sich schwarze Schlieren, die durch das Chlor wieder zerstört werden. Wir haben es nicht mit Kohlenteilchen, sondern offenbar mit Bleinebeln zu thun. Wenn wir nämlich auf höhere oder niedrigere Temperatur gehen, so wird sowohl Kathoden- als Anodenraum rotgelb; nur unmittelbar über dem Regulus können wir auch dann noch eine schwarze Schlierenschicht beobachten.

Die Natur der hier beschriebenen Erscheinung in der Schmelze ist zunächst nicht ohne weiteres klar. Es könnte vorliegen 1. eine Auflösung des Metalles in der Schmelze oder 2. eine Zerstäubung. In letzterem Falle würde das Metall in Form von äußerst feinen Nebeln mechanisch in der Schmelze suspendiert sein. Auf

jeden Fall zeigt es sich aber, daß die Erscheinung in hohem Maße von der Temperatur bzw. der Dampfspannung des Metalles abhängt. Bei leichter flüchtigen Metallen tritt sie bei niedrigerer Temperatur ein, als bei schwerer flüchtigen. Auch ist das Vordringen der gefärbten Masse in der Schmelze ebenfalls sehr abhängig von der Temperatur, so daß sich ein Vorgang entwickelt, der völlig einer Diffusion gleich kommt. Es war daher wichtig, diesen Vorgang spezieller zu verfolgen. Er ist in der vorliegenden Arbeit stets unter dem Namen eines „Diffusionsvorganges“ angeführt, ohne daß hierdurch eine definitive Ansicht über seine wirkliche Natur ausgesprochen werden soll. Dieselbe muß vielmehr speziellen Untersuchungen anheimgestellt werden. Für die vorliegenden Zwecke handelte es sich in erster Linie darum, festzustellen, welche qualitativen und quantitativen Einflüsse dieser Diffusionsvorgang des Metalles in die Schmelze auf die Stromausbeute ausübt.

Diffusionsversuche.

Es war vorausszusehen, dass der „Diffusionsvorgang“ des Metalles in die Schmelze in mehrfacher Weise die Stromausbeute beeinflussen konnte.

1. Denkt man sich einen Tropfen von geschmolzenem Metall abgeschieden in einer absolut metallfreien Schmelze, so wird dieselbe lösend auf das Metall einwirken, ein Teil des Tropfens diffundiert also in die Schmelze hinein, die Größe des Regulus vermindert sich, die Stromausbeute wird demgemäß verringert, da ein kleinerer Regulus zur Wägung gelangt, als thatsächlich abgeschieden worden ist, oder aber (je nach der Geschwindigkeit der Abscheidung) wird vielleicht von vornherein ein Teil des Metalles in Lösung bleiben. Bei einem Elektrolyten, welcher schon mit Metall gesättigt ist, wird dieser Fehler weniger ausmachen oder ganz verschwinden.

2. Wenn der Elektrolyt bereits mit Metall gesättigt ist, kann der Fall eintreten, daß an der Badoberfläche Metaldampf an die Luft tritt, dort entweder oxydiert wird, oder sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensiert. In diesem Falle wird ein kontinuierlicher Diffusionsprozess des Metalles durch die Schmelze hindurch stattfinden, der ebenfalls Verluste an abgeschiedener Substanz bedingen wird. Dieser Vorgang wird aber eine andere Geschwindigkeit besitzen, als die Sättigung des Elek-

trolyten mit Metall und daher wiederum Fehler anderer Gröfsenordnung bedingen.

3. Endlich wird die Metalllösung in der Schmelze an die Anode gelangen können und dort mit einer bestimmten Geschwindigkeit von dem überschüssigen Chlor verzehrt werden. Auch hierdurch müssen wiederum neue Anteile des Regulus in Lösung gehen und die Stromausbeute wird auch dadurch verringert werden.

Im folgenden ist versucht worden, diese verschiedenen Fehlerquellen qualitativ zu studieren und quantitativ bezüglich ihres Einflusses auf die Stromausbeute thunlichst festzustellen.

Diese Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem schwer schmelzbaren Reagensglas wurde Chlorblei geschmolzen und auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Hierauf führte man einen gewogenen Bleiregulus in das Bad ein und hielt die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant. Nachher liess man abkühlen und bestimmte den Gewichtsverlust des Bleiregulus. Dieser Verlust musste einer „Diffusion“ des Bleis in die Schmelze zuzuschreiben sein.

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
580°	40 Min.	0.0052 g
		0.0064 g
700°	40 „	0.0478 g
		0.0492 g
956° Sdp. d. PbCl_2	14 „	0.3212 g

Aus dieser Zusammenstellung ist leicht ersichtlich, dass der Bleiverlust mit zunehmender Temperatur steigt. Bei Siedetemperatur des Chlorbleis ist er ganz erheblich, da hier zur einfachen Diffusion noch eine Bewegung des Bades hinzutritt und dadurch eine raschere Fortbewegung des Bleis in der Schmelze bewirkt.

Diffusion der Bleidämpfe durch den Elektrolyten hindurch.

Es war nun wesentlich, nachzuweisen, dass nicht nur eine Lösung des Bleis im Elektrolyten erfolgt, sondern auch Bleidampf aus diesem wegdiffundiert. Schon die grosse Steigerung des Bleiverlustes mit zunehmender Temperatur legte diese Ansicht nahe. Das Chlorblei zeigte sich nach der Elektrolyse an der Grenzschicht zwischen Bad und Luft viel schwärzer, auch waren hier regelmässig schwarze und rote Ringe nachzuweisen. Eine Untersuchung der

schwarzen Chlorbleimassen ergab, daß sie Bleioxyd und Blei enthielten. Die roten Ringe sind ebenfalls als oxydisches Blei anzusehen.

Die folgenden Diffusionsversuche bestätigten nun, daß in der That ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet. Zunächst konnte nachgewiesen werden, daß bei gleicher Temperatur der „Diffusionsverlust“ abhängt von der Zeit. Hätte man es im allgemeinen stets nur mit einer Auflösung von Blei in der Schmelze zu thun, so müßte bei gleicher angewendeter Stoffmenge und gleicher Temperatur der Bleiverlust unabhängig von der Zeit sein, insofern der „Diffusionsversuch“ mindestens so lange dauert, daß die ganze Schmelze mit Blei gesättigt ist. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr ist scheinbar eine Sättigung nie zu erreichen, die Verluste sind stets von der Zeit abhängig, wie folgende Tabelle zeigt.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Bleiverlust
700°	40 Min.	0.0485 g
700°	180 „	0.1034 g

Einen weiteren Beweis, daß ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet, liefert das Verhalten des Bleiverlustes je nach der Höhe der Chlorbleischicht über dem Bleiregulus. Je niedriger diese Schicht, um so größer der Bleiverlust. Im Falle einer bloßen Auflösung des Bleis bis zu Sättigung der Schmelze müßte umgekehrt der Verlust bei niedriger Schicht kleiner als bei höherer Schicht sein.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Höhe der Chlorbleischicht über dem Regulus.

Höhe	Zeit	Temperatur	Verlust
30 mm	40 Min.	650°	0.0225 g
10 „	40 „	650°	0.0523 g

Ferner zeigte sich, daß auch die Weite der Röhren, also die Größe der Oberfläche gegen die Luft, von Bedeutung ist, und zwar nimmt der Verlust mit größerer Oberfläche zu.

Alle diese Thatsachen zusammen beweisen, daß das Blei schon bei niedriger Temperatur in der Schmelze sich auflöst, daß diese „Diffusion“ mit der Temperatur zunimmt und endlich, daß eine gewisse Menge durch das Bad hindurch in die Luft diffundirt, wo sie sich theils als Blei, theils als Oxyd an die Glaswandung ansetzt.

Löslichkeit des Bleis in der Schmelze.

Nachdem in den vorstehenden Versuchen der Einfluss gezeigt worden ist, den die Diffusion des Bleis in die Schmelze (als Lösung) und durch die Schmelze hindurch ausübt — zwei Erscheinungen, die, wie erwiesen, nicht leicht von einander zu trennen sind — war es von grosser Wichtigkeit, experimentell nachzuweisen, dass die Löslichkeit des Bleis in der Schmelze wirklich mit steigender Temperatur zunimmt. Diesem Versuche stellten sich sofort einige Hindernisse entgegen. Wie aus den vorstehenden „Diffusionsversuchen“ hervorgeht, war eine Bestimmung der Sättigung unmöglich, da das Blei jederzeit auch wieder aus der Schmelze heraus diffundiert. Es wurde daher darauf verzichtet, die Löslichkeit in diesem Sinne zu bestimmen. An Stelle dessen sollte bloß relativ ermittelt werden, ob dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt oder konstant bleibt. Zu diesem Zwecke sollten gleiche Beobachtungszeiten für den Vorgang als Ausgangspunkt gewählt werden. Man hätte nun daran denken können, den Versuch in der Weise auszuführen, dass die Schmelze eine bestimmte Zeit hindurch bei verschiedenen Temperaturen mit Blei erhitzt wird, hierauf abgekühlt, das Rohr zerschlagen und der Verlust an Blei durch Wägung bestimmt wird. Ist Zeit und Menge der Schmelze so gewählt, dass eine Diffusion nach aussen möglichst vermieden wird, so würden die so gewonnenen Verluste einigermaßen Auskunft geben über die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur; Voraussetzung wäre nur, dass die Geschwindigkeit der Auflösung hierbei schon eliminiert wäre. Dieselbe ist so groß, dass dies einigermaßen eintritt. In dieser Weise ist aber der Versuch nicht ausführbar, und zwar infolge einer Erscheinung, die bei dieser Gelegenheit ganz allgemein hervorgehoben werden muss. Erhitzt man ein geschmolzenes Salz über seinem Metall, so steigen dunkle Wolken von dem Metalle in die Schmelze auf und bilden schliesslich eine klare Lösung des Metalles in der Schmelze. Beim Abkühlen verdichtet sich diese Lösung zu schwarzen Nebeln, welche sich ziemlich rasch und mit sehr scharfer Oberflächenabgrenzung wieder auf das Metall herabsenken und von dem Regulus wieder aufgesogen werden. Man hat es daher im allgemeinen bei Elektrolyten über ihren Metallen stets sowohl mit Lösung, als mit Metallnebelbildung zu thun.

Um nun die relative Löslichkeit diesen Erfahrungen gemäß

dennoch zu bestimmen, wurde folgendermaßen verfahren: Ein schwer schmelzbares Reagensglas, wie schon für die früheren Diffusionsversuche verwendet, wurde am unteren Ende hakenartig umgebogen, wie die Fig. 6 zeigt. Es wurden damit zwei Versuche ausgeführt: 1. Das Reagensglas wurde mit 40 g Chlorblei gefüllt, auf 750° erhitzt, ein gewogener Bleiregulus hineingeworfen und während 15 Min. die Temperatur konstant gehalten. Hierauf liefs man langsam abkühlen, klopfte das Chlorblei heraus und wog den Regulus zurück.

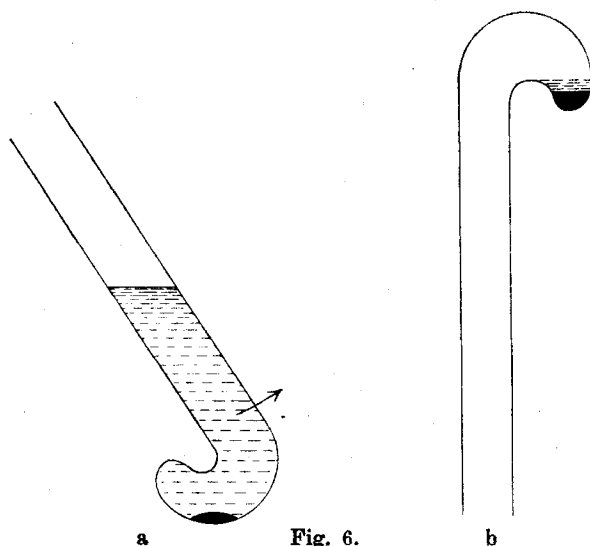


Fig. 6.

2. Das gleiche Reagensglas wieder mit 40 g Chlorblei gefüllt, in gleicher Weise wie vorhin verfahren, aber nun, statt abkühlen zu lassen, bei 750° das Reagensglas in der Richtung des Pfeiles gedreht (Stellung Fig. 6b), die Schmelze ausfließen gelassen, so daß nur der Regulus mit einer kleinen Chlorbleischicht in dem Zipfel des Reagensglases zurückblieb. Hierauf wurde auch dieser Regulus zurückgewogen. Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

	Temperatur	Zeit	Verlust
40 g Chlorblei	750°	15 Min. ohne Ausgiefsen	0.0232 g
40 g „	750°	15 „ mit „	0.0609 }
40 g „	750°	15 „ „	0.0632 }
40 g Chlorblei lösen bei 750°			0.0389 g Blei
mehr als bei 509°.			

Wir sehen also, daß die Löslichkeit des Bleis in Chlorblei ganz erheblich zunimmt mit steigender Temperatur. Dem entspricht,

wie schon früher angedeutet, das Verhalten der Schmelze über dem Regulus bei verschiedenen Temperaturen. Bei 600° ist die Schmelze gelb, nur unmittelbar über dem Regulus liegt eine schwarze Schicht. Um 650° herum wird die Schmelze schwarz und bei einer Temperatur von 700° wieder rotgelb. Beim Erkalten tritt wieder derselbe Farbenwechsel ein.

Einfluß des Diffusionsverlustes und der Löslichkeit des Metalles in der Schmelze auf die Stromausbeute.

Es wäre nun denkbar, daß, wenn man die Diffusionsverluste zu der bei der Elektrolyse gefundenen Ausbeute hinzu addiert, die Stromausbeute vielleicht dem FARADAY'schen Gesetze entsprechen würde. Die Ausbeute bei 700° ist beispielsweise 88.03%; den Diffusionsverlust mitgerechnet, ergibt sich ein Maximum von 90.35%. In der That steigt also die so gefundene Stromausbeute um ein beträchtliches gegen die direkt ermittelte. Andererseits ist aber gerade hieraus zu ersehen, daß bei der Elektrolyse auf die Ausbeute von weit größerem Einfluß die Wirkung des Chlors auf die in der Schmelze sich vorfindende Bleilösung ist. Das an der Anode entwickelte Chlor verzehrt, wie schon der Augenschein bei der Elektrolyse lehrt, die schwarzen Schlieren aus der Schmelze, ja es ist nicht unmöglich, daß es sogar bis zum Regulus vordringt und dort das Blei direkt angreift. Indem das Chlor die Bleischlieren wegnimmt, kann die Diffusion beschleunigt werden und daher ist es erklärlich, daß die Bleiverluste bei der Elektrolyse weit größer sind, als bei den bloßen Diffusionsversuchen.

Theorie der Elektrolyse von Chlorblei.

Die Elektrolyse des Chlorbleis im V-Rohr gestaltet sich nach den vorstehenden Untersuchungen folgendermaßen: Bei Anwendung einer Schmelze von reinem Chlorblei wird zunächst an der Kathode Blei, an der Anode Chlor abgeschieden. Das sich abscheidende Chlor wird teilweise von der Schmelze gelöst (die Löslichkeit scheint eine sehr geringe zu sein), ebenso aber in viel höherem Maße wird das sich abscheidende Blei gelöst. Es steigt in schwarzen Schlieren von der Kathode auf, den ganzen Elektrolyten erfüllend. An einer bestimmten Stelle des Rohres (meist sehr nahe der Anode) trifft es mit dem abgeschiedenen Chlor zusammen und wird dort wieder zu PbCl_2 regeneriert. Andererseits dampft es aus dem Elektrolyten (im

kathodischen Schenkel des Rohres) in die Luft. Durch beide Vorgänge wird eine Sättigung des Elektrolyten mit „Blei“ (Mischung von Lösung und Nebeln) verhindert, vielmehr werden dadurch stets neue Bleiverluste herbeigeführt. Gleichzeitig bildet sich ein starker Reststrom aus, der bisher bei den geschmolzenen Salzen schon wiederholt, von verschiedener Seite, zu einer Verwechslung mit metallischer Leitung Veranlassung gegeben hat. Das Spiel der hier beschriebenen Einzelvorgänge, von denen jeder in verschiedener Weise von Temperatur, Zeit u. s. w. abhängig ist, bedingt mit der variablen Geschwindigkeit der Abscheidung, durch verschiedene Stromstärke bedingt, den Verlauf der Stromausbeute. Zu diesen kommen noch die rein mechanischen Umrührungsbewegungen, welche der Elektrolyt durch die Gasentwicklung an der Anode erleidet und die sich bis in das Innere des Elektrolyten und zur Kathode fortpflanzen. Die Stromausbeute nimmt zu bei sinkender Temperatur, wachsender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand. Im Lichte obiger Anschauungen und Untersuchungen erscheint dies völlig begreiflich. Bei sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Metalles in der Schmelze ab, ebenso die Diffusion desselben durch die Schmelze an die Luft und an die Anode. Dementsprechend wird der Reststrom (bei konstanter Stromstärke) mit sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen. Mit wachsender Stromstärke muß die Ausbeute, unter sonst gleichen Bedingungen, zunehmen, weil die Geschwindigkeit der Abscheidung mehr und mehr die Geschwindigkeit der Verluste überwiegt. Der wachsende Elektrodenabstand vermehrt die Ausbeute aus zwei Gründen. Erstens ist (in gleichen Zeiten der Elektrolyse) die Diffusion bis zur Anode und die Sättigung des Elektrolyten schwerer zu erreichen. Zweitens, und das ist das Wesentliche, wird der Einfluß der mechanischen Umrührung des Elektrolyten durch die Gasentwicklung mit steigendem Elektrodenabstand verringert. So findet auch die Tatsache, daß, je tiefer die Anode in das Bad eintaucht, um so schlechter die Ausbeute ist, ihre Erklärung.

Bromblei.

Das Bromblei schmilzt etwas niedriger als die entsprechende Chlorverbindung, nach CARNELLEY bei 499°; EHRHARDT und O. H. WEBER¹ geben den Schmelzpunkt zu 490° an, ich fand ihn um 480° herum,

¹ Z. anorg. Chem. 19, 252.

Es besitzt im Gegensatz zu Chlorblei eine sehr starke Unterkühlung, wie schon CZEPINSKI¹ beobachtete (390—400°). Ich fand diese regelmäfsig bei 382°. Der Siedepunkt wurde zu 921° gefunden, nach den Angaben von O. H. WEBER² liegt er bei 918—920°.

Die Elektrolyse des Brombleis gestaltet sich analog derjenigen des Chlorbleis. Das Ausgangsmaterial wurde auch hier zunächst über Blei geschmolzen, so dafs immer gleiches Bromblei zur Verwendung kam.

Die Behandlung des Bleiregulus war eine ähnliche wie beim Chlorblei; nur ist zu bemerken, dafs die letzten Reste von Bromblei sich nur schwer in Wasser lösen und dafs daher die Reinigung länger dauert.

Versuchsanordnung und Ausführung waren die gleichen wie beim Chlorblei, so dafs ich direkt zu den Resultaten übergehen kann.

a) Variation der Temperatur.

Temperatur	Elektrodenabstand 35 mm			
	Stromstärke 2.0 Amp. 2.5 Amp. 3.0 Amp.			
	Ausbeute			
440°	96.50	95.85 %	96.32 %	97.09 %
	95.20			
500°	91.36	90.89 „	93.76 „	95.80 „
	90.41			
600°	87.74	88.40 „	92.10 „	95.42 „
	89.05			
700°	82.43	81.52 „	85.79 „	89.95 „
	80.60			
800°	65.63	68.19 „	—	—
	70.75			
900°	38.35	35.65 „	—	—
	32.95			
921° Sdp.	9.62	7.20 „	—	—
	4.78			

(Siehe Kurve S. 276.)

Der Kurvenverlauf ist im allgemeinen derselbe wie beim Chlorblei; doch sind die entsprechenden Resultate beim Bromblei etwas ungünstiger, wohl infolge der stärkeren depolarisierenden Wirkung des Broms. Wir können beim Bromblei bei Unterkühlung bis 440° arbeiten; daher kommt es, dafs die Kurve gleich zu Anfang stärker

¹ Vergl. O. H. WEBER, *Z. anorg. Chem.* **21**, 332.

² *Z. anorg. Chem.* **21**, 330.

sinkt als in der Folge. Die Übereinstimmung bei zwei gleichen Versuchen ist nicht so gut wie beim Chlorblei. Wir erhalten hier zum Unterschiede von Chlorblei, selbst bei Siedetemperatur eine, wenn auch geringe Ausbeute. Es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß der Siedepunkt 35° niedriger liegt.

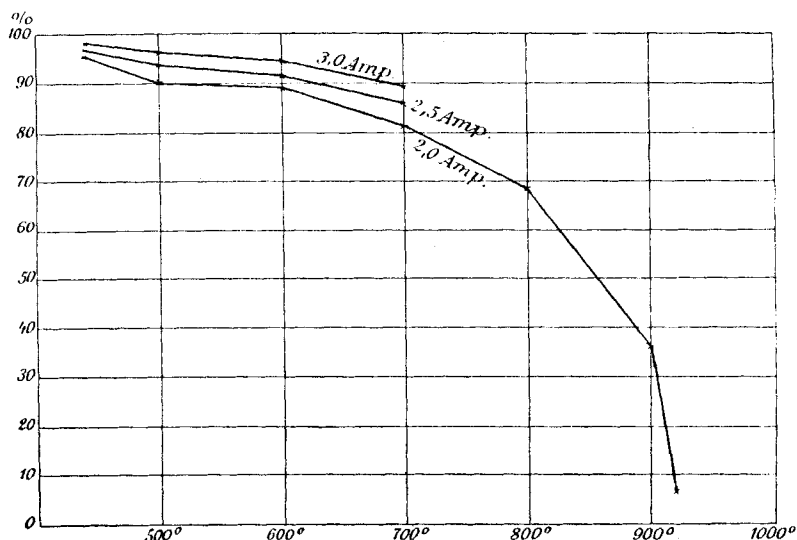


Fig. 7. Bromblei. Einfluß der Temperatur.

Ich habe hier die Beobachtung gemacht, daß, wenn das Brom in der Schmelze über die „Bleinebel“ die Oberhand gewinnt, dann die Ausbeute bei einer Temperatur von 600° bis auf 60% hinuntergehen kann, also einen ganz anormalen Kurvenverlauf bedingt; die Schmelze erscheint in diesem Fall ganz gelbgrün. Wenn die Schmelze vor dem Versuch mit Blei gesättigt ist, so erhalten wir in der Regel auch bei 600° den normalen Kurvenverlauf. Ich mache hier deshalb darauf aufmerksam, weil uns dann beim Jodblei die gleiche Erscheinung, nur weit besser ausgeprägt, begegnen wird.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°		Elektrodenabstand 35 mm	
Stromstärke in Amp.		Ausbeute	
0.5		46.95 %	
1.0		64.20 „	
2.0		88.40 „	
3.0		95.42 „	
3.5		96.05 „	

Die Ausbeute variiert bei Änderung der Stromdichte in gleichem Sinne wie beim Chlorblei, nur viel intensiver.

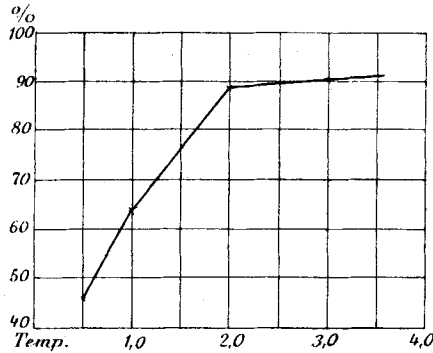


Fig. 8. Bromblei. Einfluss der Stromdichte.

c) Variation des Elektrodenabstandes.
Temperatur 600° Stromstärke 2.0 Amp.

Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	70.82 %
10 „	81.85 „
35 „	88.40 „
100 „	92.02 „

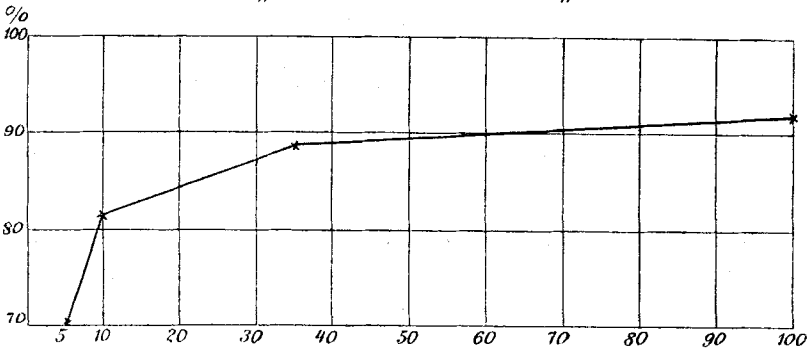


Fig. 9. Bromblei. Einfluss des Elektrodenabstandes.

Auch hier nimmt die Ausbeute zu mit steigendem Elektrodenabstand. Das Kurvenbild ist ausgeprägter als beim Chlorblei.

Bei der Elektrolyse selbst macht man noch folgende Beobachtungen: Die Schmelze ist zwischen 500—600° dunkel schwarzbraun mit einem Stich ins rötliche; bei 700° wird sie jedoch rot durchscheinend. Es ist dies auch hier auf einen Lösungsvorgang des Bleis zurückzuführen. An den obersten Schichten der Schmelze sammelt sich, ähnlich wie beim Bleichlorid, fein verteiltes Blei mit Bleioxyd an, auch die rötlichen Ringe kommen hier vor.

Diffusionsversuche.

Die Diffusionsversuche wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim Chlorblei; ich kann daher eine nähere Erläuterung derselben hier übergehen, indem ich auf früheres verweise. Die Resultate sind folgende:

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
500°	30 Min.	0.0054 g
700°	30 „	0.1052 g
921° Sdp.	30 „	0.8442 g

Der Bleiverlust nimmt hier ziemlich rasch zu mit der Temperatur.

2. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Verlust
921°	30 Min.	0.8442 g
921°	60 „	1.4700 g

Auch hier erhalten wir eine der Zeit entsprechende Zunahme des Bleiverlustes.

3. Abhängigkeit der Löslichkeit des Bleis in Bleibromid von der Temperatur.

Stoffmenge	Temperatur	Zeit	Verlust
55 g PbBr_2	700°	30 Min. mit Ausgießen	0.1652 g
55 g „	700°	30 „ ohne „	0.0605 g
55 g PbBr_2 lösen bei 700°			0.1047 g Blei

mehr als bei 480°.

Die Diffusionsfähigkeit des Bleis durch geschmolzenes Bleibromid zeigt sich im wesentlichen etwas höher als durch Bleichlorid.

Fassen wir die Resultate über die Elektrolyse des geschmolzenen Bleibromids zusammen, so können wir sagen:

Die Ausbeute an Blei bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleibromid hängt wie beim Chlorblei ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand, und zwar nimmt sie zu: mit sinkender Temperatur, steigender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand.

Als Ursache ist auch hier die Diffusion von Blei in die Schmelze hinein und durch dieselbe hindurch anzusehen. Dabei kommt aber wahrscheinlich bei niedriger Temperatur auch eine direkte Diffusion des Broms in die Schmelze hinein in Betracht, welche abnorme Schwankungen in der Ausbeute bedingen kann.

Zu den einfachen Verlusten durch „Diffusion“ gesellt sich auch hier der Verlust durch den Angriff der „Bleischlieren“ durch das abgeschiedene Brom. Es muß bei diesem Punkte hervorgehoben werden, daß die Löslichkeit des Broms in der Schmelze anscheinend eine ganz erheblich größere ist als die des Chlors. Dem entspricht es, daß die Stromausbeute unter sonst gleichen Umständen bei der Elektrolyse von Bromblei beträchtlich kleiner wird wie beim Chlorblei. Zu dem, bei beiden Substanzen ziemlich gleichen Einfluß des Bleis (d. h. der Kathode) tritt hier ein erhöhter Einfluß der Anode hinzu.

Jodblei.

Das Jodblei schmilzt nach CARNELLEY¹ zwischen 380 und 385°. Das Jodblei scheint sich beim Schmelzen etwas zu zersetzen; ich beobachtete stets eine geringe Jodentwicklung, konnte aber nicht ermitteln, ob dieselbe von einer Verunreinigung durch PbJ_4 herrührt, oder ob sie auch beim reinen Jodblei vorkommt. Für die Versuche war dies ohne Belang, da sich ja gleich beim Beginn der Elektrolyse Jod entwickelt und es daher gleichgültig ist, ob die Schmelze schon etwas jodhaltig war, oder erst durch die Elektrolyse Jod aufnimmt.

Das Jodblei wurde wie die anderen Bleihalogene vor den Versuchen über Blei geschmolzen.

Der Bleiregulus ist hier noch schwieriger zu behandeln als beim Bromblei; es gelingt kaum, alles Jodblei zu entfernen; allein die Ausbeuten schwanken so stark, daß dies für die Resultate nicht von Belang ist.

Schon FARADAY hatte dieses Salz der Elektrolyse unterworfen und in Bezug auf sein Gesetz sehr schlechte Resultate erhalten. In voller Übereinstimmung damit befinden sich auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

(Siehe Tabelle S. 280.)

Hier beobachten wir die eigentümliche Erscheinung, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur zunehmen kann. Wie schon FARADAY angedeutet hat, soll sich bei niedriger Temperatur bei der Elektrolyse eine Verbindung PbJ_4 bilden; damit erklärte FARADAY die schlechte Ausbeute, die man erhält. Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß bei Temperaturen von 800° das Perjodid vollständig

¹ Z. anorg. Chem. 19, 256.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Min.		
Stromstärke 1.5 Amp.	Elektrodenabstand 30 mm	
Temperatur	Ausbeute	
430°	60.22	59.11 %
	58.00	
600°	39.05	39.00 „
	43.40	
	34.56	
800°	65.30	62.13 „
	58.97	
900°	39.95	38.76 „
	37.57	

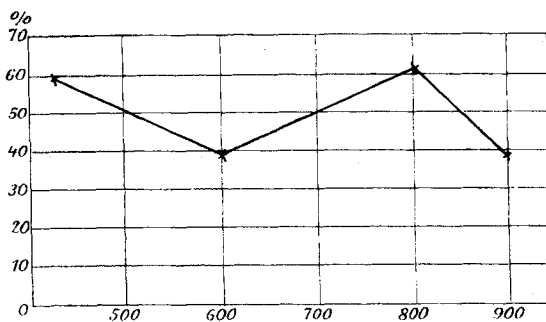


Fig. 10. Jodblei. Einfluß der Temperatur.

dissoziiert in PbJ_2 und J_2 , daß also die Bildung des Perjodids bei dieser Temperatur nicht mehr eintreten kann. In diesem Falle haben wir dann wesentlich eine Elektrolyse von PbJ_2 und als störende Wirkung tritt nur die einfache „Bleidiffusion“ hinzu. Von 800° an verhält sich die Kurve in der That wie diejenige von Chlor- und Bromblei. Andererseits ist aber auch möglich, daß sich bei niedriger Temperatur das Jod mit dem Blei energisch verbinden kann, bei höherer Temperatur dagegen diese Verbindung nicht mehr eintritt. Gegen letztere Annahme spricht folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus wurde in die auf 600° erwärmte Schmelze von PbJ_2 gebracht und diese während 30 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten.

In dieser Zeit wurde 10 g fein zerriebenes Jod in kleinen Portionen nach und nach in die Schmelze eingetragen. Der beobachtete Bleiverlust betrug nur 0.064 g. Wäre das Jod als solches bei einer Temperatur von 600° von starker Wirkung auf das Blei, so wäre ein bedeutend größerer Bleiverlust zu erwarten gewesen.

Ein Verlust von 0.064 g in 30 Minuten kann sehr wohl auf bloße „Bleidiffusion“ zurückzuführen sein. Unter diesen Umständen bleibt uns nur die Annahme der Bildung von PbJ_4 , welche noch dadurch gestützt wird, daß elektrolysiertes PbJ_2 beim Schmelzen stark Jod entwickelt, während reines PbJ_2 höchstens eine schwache oder gar keine Jodentwicklung zeigt.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°	Elektrodenabstand 30 mm
Stromstärke in Amp.	Ausbeute
0.7	12.98 %
1.5	39.00 „
4.5	67.32 „

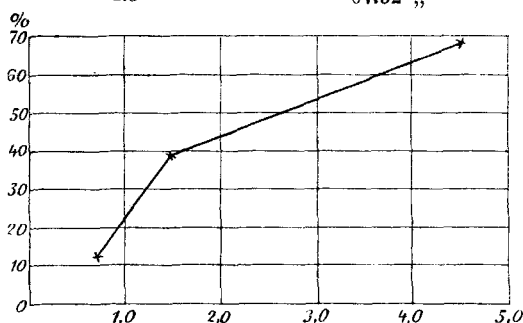


Fig. 11. Jodblei. Einfluß der Stromdichte.

Die Ausbeute sinkt rapid mit fallender Stromstärke, weit stärker als dies beim Chlor- oder Bromblei der Fall ist.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°	Stromstärke 1.5 Amp.
Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	18.81 %
30 „	39.00 „
60 „	65.18 „

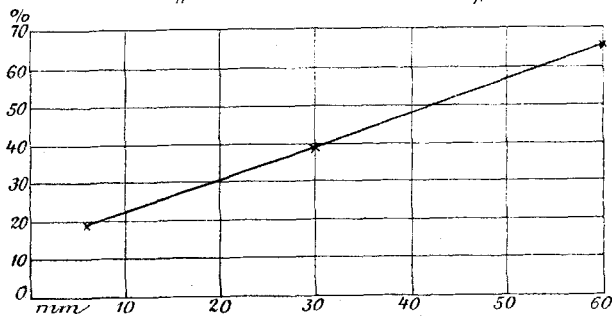


Fig. 12. Jodblei. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft nahezu gerade; der Einfluss des Elektrodenabstandes ist hier weit bedeutender als beim Chlor- und Bromblei.

Was im allgemeinen die Elektrolyse des PbJ_2 betrifft, so sind jedenfalls die Vorgänge komplizierter Natur; das zeigt sich schon in der schlechten Übereinstimmung zweier gleich angelegter Versuche. Neben einer Bildung von PbJ_4 geht vielleicht an der Luft eine Zersetzung in Bleioxyd und Jod vor sich.

Mit Rücksicht auf die sehr schwere Behandlung des mit Bleijodid verunreinigten Regulus wurde hier von Diffusionsversuchen abgesehen; doch ist als sicher anzunehmen, dass auch hier eine „Diffusion“, analog wie beim Chlor- und Bromblei, stattfindet. Dies zeigt der Verlauf der Temperaturkurve, welche sich bei höherer Temperatur ganz an diejenige des Chlor- und Brombleis anschliesst.

Die Resultate der Elektrolyse von Jodblei lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Ausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei hängt ebenfalls ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand.

Die Ausbeute steigt bei wachsender Stromdichte und erhöhtem Elektrodenabstand; dagegen zeigt die Temperaturkurve einen Wechsel zwischen Fallen und Steigen bei Zunahme der Temperatur.

Diese Ergebnisse sind auch hier auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen; die im allgemeinen bedeutend niedrigere Ausbeute, als die entsprechende beim Chlor- und Bromblei, scheint einer Bildung von Bleiperjodid zuzuschreiben zu sein; diese Erscheinung bildet zugleich eine Erklärung für die abnormen Ausbeuteverhältnisse bei Variation der Temperatur.

Es ist nun interessant, das Verhalten der verschiedenen Kurven bei den drei Halogenverbindungen des Bleis mit einander zu vergleichen.

(Siehe Kurve S. 283.)

Den regelmässigsten Verlauf zeigt die Kurve des Bleichlorids den unregelmässigsten diejenige des Bleijodids. Die Kurve des Brombleis schmiegt sich eng an die des Chlorbleis an, während das Bleijodid bis 800° eine Sonderstellung einnimmt und erst von hier an analog verläuft.

Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie bei niedriger Temperatur beim Chlorblei am günstigsten, beim Jodblei am schlechtesten. Bei höherer Temperatur stellt sich dagegen das Jodblei am besten.

1. Variation der Temperatur.

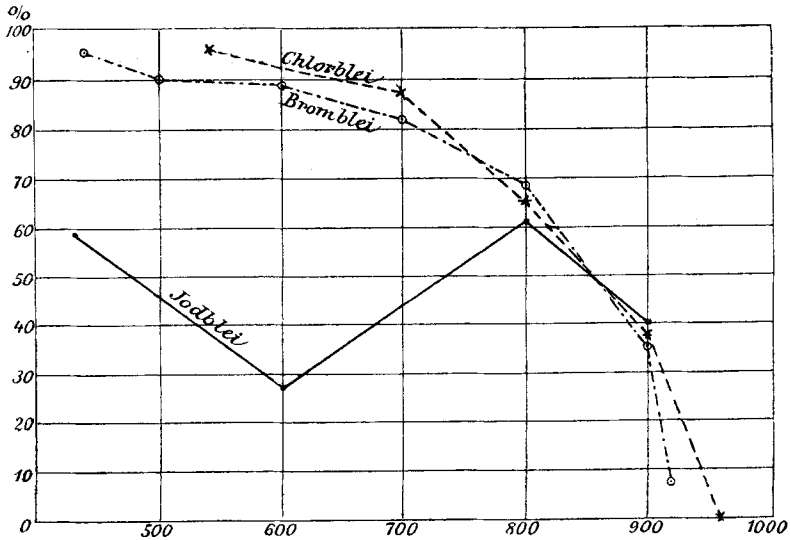


Fig. 13.

2. Variation der Stromdichte.

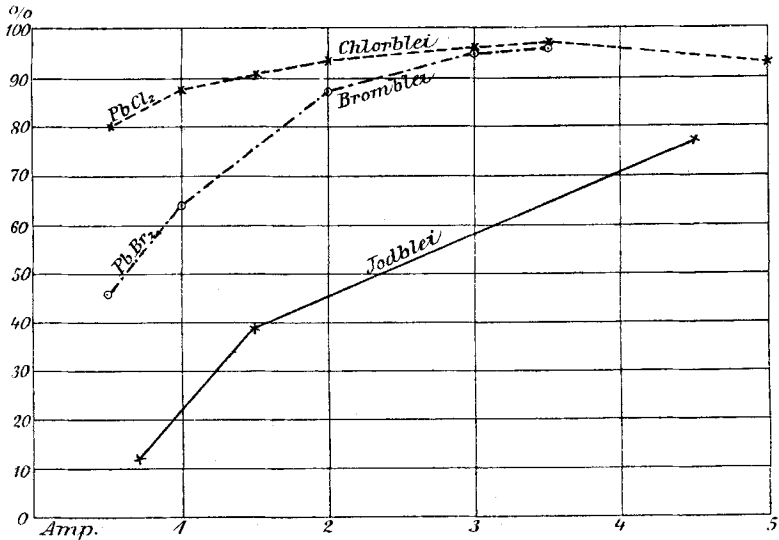


Fig. 14.

Alle drei Kurven verlaufen im gleichen Sinne; aber während beim Bromblei und vor allem beim Jodblei bei schwachen Strömen die Ausbeute stark sinkt, vermag sie sich beim Chlorblei auf einer

ziemlichen Höhe zu erhalten. Auch hier ist das Chlorblei weitaus am besten gestellt; jedoch schmiegt sich die Brombleikurve von 3 Amp. an eng an die des Chlorbleis, während die Jodbleikurve ganz gesondert verläuft.

3. Variation des Elektrodenabstandes.

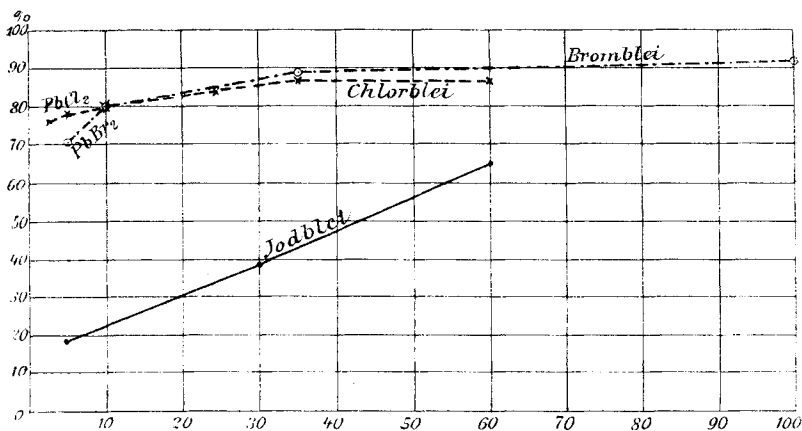


Fig. 15.

Die Kurven von Bleichlorid und Bleibromid zeigen nichts Charakteristisches; nur bei ganz kleinen Elektrodenabständen wird die Ausbeute erheblich vermindert. Die Kurve für Bleijodid verläuft sehr regelmässig und zeigt eine bedeutende Abhängigkeit der Ausbeute vom Elektrodenabstand. Die Bleichloridkurve verläuft deshalb unterhalb derjenigen des Bleibromids, weil beim Chlorblei bei 1.0 Amp., beim Bromblei dagegen bei 2.0 Amp. gearbeitet wurde.

Chlorzink.

Der Schmelzpunkt des Chlorzinks liegt nach R. LORENZ¹ bei 250°, BRAUN² 262°, SCHULTZE³ 290—297°, nach eigenen Beobachtungen unscharf bei 290°.

Der Schmelzpunkt des Zinks ist nach Versuchen von VICTOR MEYER⁴ bei 419°.

¹ Z. anorg. Chem. 10, 82.

² Ann. Phys. Chem. (1875) 154, 186.

³ Z. anorg. Chem. 20, 337.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. (1893) 26, 2446.

Der Siedepunkt des Chlorzinks wurde von VICTOR MEYER¹ bei 730° gefunden; ich fand ihn bei 732°.

R. LORENZ hat schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß sich das Chlorzink durch bloßes Erhitzen, selbst bis zum Siedepunkt, nicht vollständig entwässern läßt. Das Chlorzink ist also stets etwas wasserhaltig; dies zeigt sich bei der Elektrolyse in unangenehmer Weise, indem sich solches Chlorzink sehr bald trübt und nicht mehr klärt. Erst den Untersuchungen von SCHULTZE² ist es gelungen, über die Verhältnisse bei der Elektrolyse von Chlorzink völlige Klarheit zu schaffen. Danach läßt sich ein mit HCl gesättigtes Chlorzink sehr leicht und glatt elektrolysieren. Solange die Schmelze HCl-haltig ist, wird an der Kathode neben Zink Wasserstoff entwickelt. Der Elektrolyt bleibt klar, und so kann man den Vorgang ganz genau verfolgen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, ist der Elektrolyt wasserklar und farblos. An der Kathode scheidet sich glatt das Zink ab; an der Anode das Chlor; eine Trübung des Bades tritt nicht mehr ein. Dieses durch die Elektrolyse von HCl gereinigte Chlorzink ist absolut wasserfrei und rein.

Die Vorbereitung des Chlorzinks erfolgte nach den Angaben von SCHULTZE³ in folgender Weise: Man digeriert das wasserhaltige, vorher umgeschmolzene Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter HCl, dampft die breiartige Masse ein und verdrängt so alles Wasser samt einem grossen Teil von HCl. Dieses Chlorzink enthält immer noch etwas HCl und stellt das geeignete Versuchsmaterial dar. Wie ich durch Versuche festgestellt habe, geht es nicht etwa an, durch Einleiten von HCl in geschmolzenes, wasserhaltiges Chlorzink dieses zu entwässern; bei Schmelztemperatur scheint sich das im wasserhaltigen Chlorzink vorhandene $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mit HCl nicht mehr umzusetzen.

Für die quantitativen Bestimmungen der Stromausbeute kam es vor allem darauf an, im Moment, wo das Chlorzink völlig von HCl befreit war, die Elektrolyse einzusetzen. Es handelte sich also darum, den bei der „Entsalzsäuerung“ gebildeten Zinkregulus aus dem Bad wegzuschaffen. Zunächst wäre daran zu denken, das reine, geschmolzene Chlorzink in eine andere V-Röhre überzugießen; allein

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1892) 25, 622.

² Z. anorg. Chem. 20, 323.

³ Z. anorg. Chem. 20, 330.

die Abkühlung ist dabei so groß, daß bereits eine Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft stattfindet. Bei höherer Temperatur ist die Gefahr, daß die V-Röhren beim Übergießen springen, sehr groß; dazu kommt, daß kleine Kügelchen vom Zinkregulus trotz aller Sorgfalt oft mit übergegossen werden. Das Übergießen hat außerdem den Nachteil großen Zeitverlustes und in Anbetracht der unangenehmen Eigenschaften des Chlorzinks wäre die Durchführung



Fig. 16.

äußerst umständlich und für größere Versuchsreihen geradezu unmöglich gewesen. Da kam nun die Natur des Zinks trefflich zu statten. Zink schmilzt bei 419° , Chlorzink schon bei 290° ; das Zink erstarrt also, während die Schmelze noch flüssig bleibt. Daher lag der Gedanke nahe, die Schmelze nach der Entsäuerung auf 410° abzukühlen, hierauf den erstarrten Zinkregulus herauszufischen, um nachher sofort bei gewünschter Temperatur die Bestimmungselektrolyse zu beginnen. Um den Regulus bequem herauszubekommen, wurde ein hakenförmig umgebogener Glasstab verwendet, dessen Hakenöffnung so breit war, daß er leicht in das V-Rohr hineingesteckt werden konnte (Fig. 16). Der Regulus wurde an der tiefsten Stelle des V-Rohres mit dem Instrument gepackt und dann sorgfältig an der Wandung entlang aus der V-Röhre herausgezogen und auf einem Glasteller aufgefangen. Auf diese Weise gelang es sehr gut, zunächst das Bad für die eigentlichen Bestimmungen durch Entsäuerung vorzubereiten, hierauf im gleichen Bade eine Bestimmung nach der anderen vorzunehmen, indem jeweils nur der Regulus herausgefischt wurde, um sofort eine neue Bestimmung anzusetzen. Dasselbe Bad diente für 3—4 Bestimmungen. Die Zeitersparnis bei dieser Methode ist ganz bedeutend. Ich bemerke noch, daß ich, während der Regulus aus dem einen Schenkel des V-Rohres herausgezogen wurde, den anderen durch einen Kork verschloß. So behandelt blieb das Bad stets klar und zeigte bei der Bestimmungselektrolyse keine Wasserstoffentwicklung mehr.

Die Behandlung des Regulus war hier die denkbar einfachste; er wurde in warmes Wasser gegeben, sofort herausgezogen und mit Filterpapier getrocknet. Er zeigte jene eigentümliche kristalline Struktur bei diesen Versuchen nicht so schön, wie sie SCHULTZE

bei seinen Untersuchungen erhalten hat, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dass der Regulus um 400° aus dem Bad entfernt wurde und daher keine allmähliche Abkühlung vor sich gehen konnte.

Alle Gegenstände, welche in das reine Chlorzinkbad eingetaucht wurden, als Kohlenelektroden, Thermoelement und Regulushaken, wurden vor dem Gebrauch sorgfältig ausgeglüht, damit keinerlei Feuchtigkeit in das Bad hineinkam.

Im übrigen wurden genau die gleichen Versuchsreihen durchgeführt, wie beim Chlorblei.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Min.

Stromstärke 1.5 Amp. Elektrodenabstand 300 mm

Temperatur	Ausbeute	
500°	90.89	90.20 %
	89.50	
600°	79.50	79.25 „
	79.00	
680°	55.68	53.91 „
	52.14	
732° Sdp.	8.49	6.36 „
	4.22	

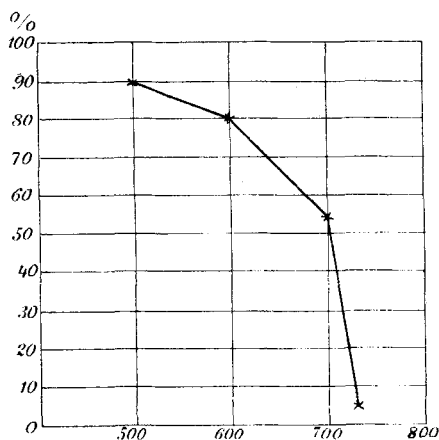


Fig. 17. Chlorzink. Einfluß der Temperatur.

Die Kurve nimmt einen ähnlichen Verlauf wie diejenige des Chlorbleis; nur fällt sie viel rascher, weil der Siedepunkt des Zinks viel niedriger ist, als derjenige des Bleis und auch das Zinkchlorid bedeutend niedriger siedet, als das Chlorblei.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 500°	Elektrodenabstand 30 mm
Stromstärke in Amp.	Ausbeute (Mittel)
0.5	70.47 %
1.0	83.20 „
1.5	90.20 „
2.0	93.42 „
3.0	97.65 „
5.0	97.90 „

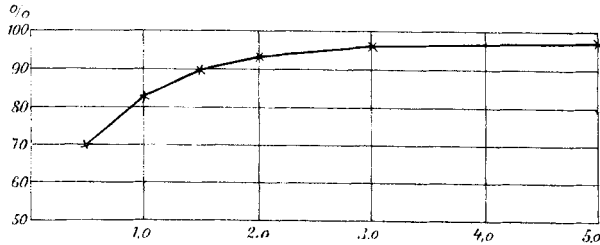


Fig. 18. Chlorzink. Einfluß der Stromdichte.

Die Ausbeute nimmt zu mit steigender Stromdichte; auch hier ist jedoch der Unterschied bei Strömen über 2 Amp. nicht mehr erheblich. Die Kurve verläuft sehr regelmäßig und analog denen der Bleihalogene.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Stromstärke 1.5 Amp.	Temperatur 600°
Entfernung	Ausbeute
2 mm	68.80 %
6 „	73.02 „
10 „	74.79 „
30 „	79.80 „
60 „	84.20 „

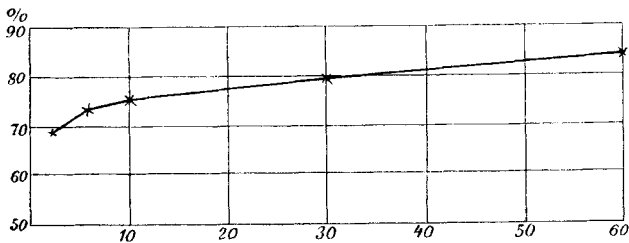


Fig. 19. Chlorzink. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft in gleicher Weise wie die analoge beim Chlor- und Bromblei.

Wie sehr die Wahl der Gröfse der Konstanten auch hier für das Kurvenbild in Betracht kommt, zeigt folgende Zusammenstellung der Variation der Stromdichte, bei welcher diese einmal bei einer Temperatur von 500° , sodann bei einer Temperatur von 600° durchgeführt wurde.

	500°	600°
Stromstärke in Amp.	Ausbeute	Ausbeute
0.5	70.47 %	49.61 %
1.5	90.20 „	79.25 „
3.0	97.65 „	88.50 „

Die Unterschiede in den Ausbeuten bei 600° sind bedeutend gröfser, als diejenigen bei 500°

Diffusionsversuche.

In ganz gleicher Weise wie bei Chlor- und Bromblei wurden auch beim Chlorzink „Diffusionsversuche“ angestellt. Das Chlorzink wurde dabei immer zunächst durch Elektrolyse entsalzsäuert.

1. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
500°	40 Min.	0.0233 g
600°	40 „	0.0689 g
700°	40 „	0.2185 g
732° Sdp.	12 „	0.2827 g

2. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Zeit.

Zeit	Temperatur	Verlust
40 Min.	700°	0.2185 g
80 „	700°	0.3794 g

3. Löslichkeit des Zinks in Chlorzink bei verschiedenen Temperaturen.

Zeit	Temperatur	Verlust
30 g ZnCl_2 30 Min.	700° ohne Ausgiefsen	0.1982 g
30 g „ 30 „	700° mit „	0.2388 g
30 g ZnCl_2 lösen bei mehr als bei 290° .	700°	0.0406 g Zink

Zu bemerken ist, daß diese Zahlen nur für wasser- und salzsäurefreies Chlorzink gelten. Bei HCl-Gehalt ist der Zinkverlust infolge der Bildung von ZnCl_2 gröfser, bei Wassergehalt dagegen wird die Löslichkeit von Zink in Chlorzink zurückgedrängt.

Was das Verhalten bei der Elektrolyse anbetrifft, so ist zu bemerken, daß das Bad auch bei höherer Temperatur vollständig klar bleibt und sich nicht etwa durch Zinknebel trübt; dagegen ist ein Farbenunterschied von Anoden- und Kathodenschenkel zu konstatieren. Der Anodenschenkel ist durch das Chlor etwas gelblich gefärbt, während der Kathodenschenkel grauweiß ist. Bei 650° wird die Schmelze durchwegs gelb, wohl eine Folge der höheren Löslichkeit des Zinks.

Zunächst bestätigen die Versuche die Angaben von SCHULTZE in Bezug auf die Reindarstellung von Chlorzink in vollem Umfange.

Überblicken wir weiter die Resultate, welche die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks uns geliefert hat, so ist zu sagen:

Auch bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink hängt die Ausbeute ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand.

Die Stromausbeute nimmt zu wie beim Chlor- und Bromblei, bei sinkender Temperatur, steigender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand.

Diese Abweichungen sind auch hier eine Folge der Diffusion von Metall in das elektrolytische Bad.

Die Löslichkeit des Zinks in Chlorzink nimmt zu mit steigender Temperatur.

Auch hier erfolgt eine Wiedervereinigung von Zink im Anodenraum mit Chlor.

Die Diffusion des Zinks ist bedeutend stärker als die des Bleis. Dementsprechend ist auch die Ausbeute bei gleichen Bedingungen beim Chlorzink eine schlechtere, als bei den untersuchten Bleiverbindungen (ausgenommen PbJ_2); dagegen glaube ich, daß der Wirkung des Chlors auf das Zink eine etwas geringere Bedeutung beilegt werden muß.

Zu bemerken ist noch, daß die Leitfähigkeit des reinen Chlorzinks erheblich geringer ist, als diejenige des Chlor- und Brombleis.

Zinnchlorür.

Dieses Salz wurde schon von FARADAY in seiner Untersuchung über das Gesetz der festen chemischen Aktion elektrolysiert.

Schmelzpunkt 280°(?). Den Siedepunkt fand ich zu 629°. Die Elektrolyse geht glatt von statten. Sie bietet einiges Interesse, weil das Chlor nicht als solches entweicht, sondern mit dem Zinnchlorür

sich zu Zinntetrachlorid verbindet, was die stetig sich entwickelnden weißen Wolken an der Anode bestätigen.

Das SnCl_2 schmilzt bei relativ niedriger Temperatur zu einer gelben, bald infolge von Zersetzungs Vorgängen schwarz werdenden Masse. Das Zinnchlorür läßt sich geschmolzen leicht in eine andere V-Röhre übergießen. Die Versuche wurden dementsprechend durchgeführt; denn beim Abkühlen nimmt Zinnchlorür bedeutend Wasser auf, welches dann beim erneuten Schmelzen eine weitere Zersetzung herbeiführt. Es wurde in folgender Weise verfahren: Man ließ die der Elektrolyse unterworfenen Schmelze auf 340° abkühlen, hob die V-Röhre mit einer Zange aus dem Ofen und goß den Inhalt sorgfältig in eine bereitstehende, auf etwa 400° vorgewärmte V-Röhre. Der Zinnregulus blieb als Ganzes stets im hinteren Teile der V-Röhre und wurde durch die rasch erstarrende Zinnchlorürmasse gehalten. Diese Behandlung bot noch den besonderen Vorteil, daß der Regulus beim Erstarren kein Loch erhält. Dies konnte bei den Blei- und Zinkreguli nicht erreicht werden, vielmehr enthielten diese stets eine grubenförmige Vertiefung (Loch), welche auf beistehender Figur (20) zur Anschauung gebracht ist. In der so gebildeten Vertiefung sitzen dann meist Reste, der Schmelze ziemlich fest anhaftend, auf deren sorgfältige Reinigung und Entfernung vor der Wägung ganz besonders geachtet werden mußte. Die Bildung dieses Loches beruht nicht etwa auf einer Zusammenziehung des Regulus, sondern vielmehr auf einer Eindrückung der über dem Regulus erstarrenden Schmelze, in



Fig. 20.

dessen noch weiche Masse. Dies wird dadurch ersichtlich, daß auch bei Zinnreguli ein solches Loch erhalten wird, wenn man dieselben unter der Schmelze erstarren läßt.

Die Behandlung des Regulus war die gleiche wie beim Zink. Das Zinnchlorür löst sich äußerst leicht, zum Teil unter Hydrolyse in Wasser.

Die Reguli zeichnen sich aus durch starken Metallglanz.

Es wurden die gleichen Versuchsreihen, wie bei den bereits behandelten Salzen durchgeführt und folgende Resultate erzielt:

(Siehe Tabelle S. 292.)

Die Ausbeute nimmt ab mit steigender Temperatur; dem entsprechend sinkt die Kurve bis 600° regelmäßig, dort knickt sie infolge des Einflusses der Siedebewegung plötzlich um.

a) Variation der Temperatur.

Stromstärke 1.5 Amp.	Elektrodenabstand 20 mm	
Temperatur	Ausbeute	
300°	94.86	94.60 %
	94.34	
400°	93.38	92.95 „
	92.52	
500°	90.46	89.95 „
	89.44	
600°	86.56	85.67 „
	84.78	
629° Sdp.	68.70	67.17 „
	65.63	

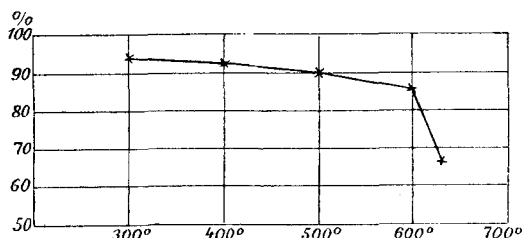


Fig. 21. Zinnchlorür. Einfluß der Temperatur.

Bei 300°, wie bei 400°, ist es notwendig, diejenige Stelle der Anode, wo sich das SnCl_4 entwickelt, speziell zu erhitzen, damit dasselbe entweichen kann, weil sonst das SnCl_4 als schweres Gas die Schmelze in den Kathodenschenkel hinübertreibt und so die Elektrolyse stört.

Die Resultate sind im Verhältnis zu denjenigen des PbCl_2 , PbBr_2 und ZnCl_2 etwas schlechter. Es ist dies nicht sowohl eine Folge des niederen Schmelzpunktes des Zinns, als vielmehr vor allem eine Folge der Auflösung von SnCl_4 in der Schmelze, durch die das Zinn wieder zu Zinnchlorür umgesetzt wird.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°	Elektrodenabstand 20 mm	
Stromstärke in Amp.	Ausbeute	
0.5	70.45	%
1.5	85.67	„
2.5	87.89	„
3.0	88.25	„

(Siehe Kurve S. 293.)

Die Ausbeute nimmt zu mit wachsender Stromdichte und der Kurvenverlauf ist analog dem der früher behandelten Salze.

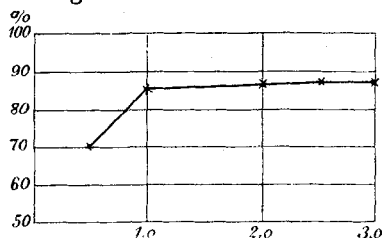


Fig. 22. Zinnchlorür. Einfluß der Stromdichte.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°	Stromstärke 1.5 Amp.
Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	82.11 %
20 „	85.67 „
50 „	86.72 „

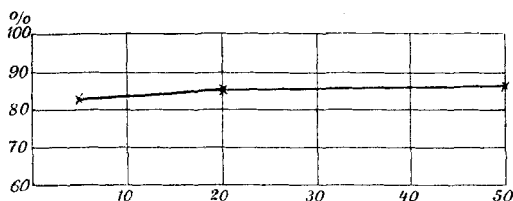


Fig. 23. Zinnchlorür. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft sehr flach und beweist eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute vom Elektrodenabstand. Ich glaube dies auf die gute Löslichkeit des SnCl_4 in geschmolzenem SnCl_2 zurückführen zu müssen, da in diesem Fall der Zinnverlust ziemlich unabhängig vom Elektrodenabstand ist.

Diffusionsversuche.

1. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
400°	30 Min.	0.0027 g
600°	30 „	0.0110 g
629° Sdp.	30 „	0.0219 g

2. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Verlust
600°	30 Min.	0.0110 g
600°	60 „	0.0203 g

3. Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur.

	Temperatur	Zeit	Verlust
30 g SnCl_2	629°	30 Min. mit Ausgießen	0.0610 g
30 g „	629°	30 „ ohne „	0.0219 g
30 g SnCl_2 lösen bei 629°			0.0391 g Zinn
mehr als bei 400°.			

Die „Diffusion“ des Zinns verhält sich analog wie die des Bleis und Zinks, nur ist sie in Übereinstimmung mit dem hohen Siedepunkt des Zinns bedeutend geringer.

Was das Verhalten des Elektrolyten während der Elektrolyse betrifft, so ist folgendes zu sagen: Die Schmelze ist bei niedriger Temperatur schwarz, bei Siedetemperatur elektrolysiert, wird sie ganz klar gelbrot; um den Regulus schwebt eine schwarze Schicht, ähnlich wie wir es beim Chlorblei beobachtet haben. Lassen wir langsam erkalten, so scheidet sich in der Schmelze allmählich eine dunkle Schicht von Zinn (Nebeln) aus, die sich langsam gegen den Regulus hin senkt; die darüberstehende Schmelze bleibt dann auch bei niedriger Temperatur gelb und klar. Der Grund, warum die Schmelze erst bei Siedetemperatur klar wird, liegt wohl darin, daß erst bei dieser Temperatur sämtliches Wasser und HCl entweicht. Daher wurde die Schmelze vor jeder Elektrolyse auf Siedetemperatur gebracht, doch konnte es nicht erreicht werden, daß die Schmelze bei niedriger Temperatur während der Elektrolyse klar bleibt; ob das eine Wirkung des SnCl_4 ist, ist nicht aufgeklärt.

Daß wir es auch hier mit einer Metalllösung zu thun haben, konnte sehr gut nachgewiesen werden. Die SnCl_2 -Schicht unmittelbar am Regulus war ganz schwarz, während die übrige Schmelze rötlich war. Diese Regulusschicht erwies sich als stark zinnhaltig.

Cadmiumchlorid.

Die Elektrolyse des Cadmiumchlorids wurde schon von R. LORENZ¹ beschrieben. Den Schmelzpunkt fand CARNELLEY zu 541°, GRAETZ 530°, O. H. WEBER² 566—570°, ich fand ihn zu 565°. Der Siedepunkt liegt nach CARNELLEY und WILLIAMS bei 861—954°, nach O. H. WEBER bei 964°. Infolge des hohen Schmelzpunktes des Cadmiumchlorids und des relativ niederen Siedepunktes des

¹ Z. anorg. Chem. 10, 88.

² Ebenda 21, 344.

Cadmiums (BECQUEREL 770°, O. H. WEBER 770—780°) ist eine starke Cadmiumdiffusion in das Cadmiumchloridbad und dementsprechend bei der Elektrolyse eine sehr kleine Ausbeute an Regulus zu erwarten. R. LORENZ, der mit unreinem Material arbeitete, erhielt stets etwas Cadmiumregulus. Mit ganz reinem CdCl_2 , wie es bei meinen Versuchen vorlag, war die Elektrolyse noch bedeutend schwieriger. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sehen wir von der Kathode aus schwarze Wolken von Cadmiumdampf die gelbe Flüssigkeit durchsetzen; die Schmelze wird in kurzer Zeit dunkelbraun. Nur auf der Anodenseite, wo sich das Chlor entwickelt, wird sie von Zeit zu Zeit etwas durchsichtig gelb; wir können dabei verfolgen, wie das Chlor die Cadmiumdämpfe verzehrt. Auf der Seite der Anode sammelt sich während der Elektrolyse über der Schmelze eine Kruste von reinem, schneeweißem CdCl_2 , ein Produkt der Umsetzung von Chlor mit Cadmiumdampf. Die Kathodenseite zeigt nur graue, mit Cadmiumdampf gesättigte Schmelze.

Bei meinen Versuchen erhielt ich nur einmal bei sehr hoher Stromdichte einen Regulus, der einer Ausbeute von 15,45% entsprach. Die Schmelze war aber vollkommen mit Cadmiumnebeln erfüllt, so daß dieselbe zu einer homogenen, grauen, krystallinen Masse erstarrt, während das reine Salz weiß ist.

Das Cadmiumchlorid bildet den extremsten Fall in der bisher untersuchten Reihe von Salzen. Die Wirkung des Chlors, sowie die Anwesenheit von Cadmiumnebeln läßt sich hier direkt nachweisen und verfolgen. An die Durchführung von Vergleichsversuchen ist daher nicht zu denken.

Immerhin war es interessant, wenigstens einen Diffusionsversuch auszuführen. In einem Reagensrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurden 32 g CdCl_2 geschmolzen und auf 650° erhitzt; hierauf ein Cadmiumregulus von 4 g eingegeben. Der Cadmiumverlust nach einer Erwärmungsdauer von 30 Minuten betrug 2.197 g. Ein solcher Diffusionsverlust erklärt uns vollkommen, warum wir bei der Elektrolyse keinen Regulus erhalten können; denn zu diesem einfachen Verlust kommt bei der Elektrolyse noch derjenige hinzu, der durch die Wirkung des Chlors bedingt wird. Bei diesem Diffusionsversuch des Cadmiums können wir sehr gut die Diffusion der Dämpfe aus dem Elektrolyten heraus nachweisen, indem sich an der Glaswandung über der Schmelze Cadmiumtröpfchen ansammeln, die sogar mit bloßem Auge wahrzunehmen sind.

Wismuthchlorid.

In ähnlicher Weise wie beim Cadmiumchlorid gestaltet sich die Elektrolyse von Wismuthchlorid. Das Wismuthchlorid schmilzt bei niedriger Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; durch die Elektrolyse wird diese sofort schwarz gefärbt, während nur der Anodenschenkel, wo sich das Chlor entwickelt, wasserklar bleibt. Einen Regulus bekommt man auch hier nicht. Die erstarrte Schmelze ist ganz durchsetzt von Wismutmetall und stellt eine grauschwarze, metallisch glänzende Krystallmasse dar.

Der Elektrolyt ist äußerst schwierig zu handhaben; Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen nur etwa 150° auseinander und die Schmelztemperatur ist so niedrig, daß sie durch eine freie Flamme nicht konstant gehalten werden kann. Unter diesen Umständen wurde auf weitere Untersuchungen mit BiCl_3 verzichtet.

Resultate.

Fassen wir die Resultate dieses ersten Teiles der Arbeit zusammen, so ergibt sich folgendes:

Bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen nimmt die Stromausbeute stets ab mit steigender Temperatur (Ausnahme PbJ_2 $600\text{--}800^{\circ}$), mit sinkender Stromdichte und mit abnehmendem Elektrodenabstand.

Als Ursache dieser Erscheinung, die keine Analogie bei den wässerigen Lösungen findet, haben vor allem die „Diffusionsversuche“ folgendes festzustellen vermocht:

1. Geschmolzene Metalle lösen sich sehr erheblich in ihren geschmolzenen Halogenverbindungen.

2. Das Lösungsvermögen der geschmolzenen Salze für Metall nimmt zu mit steigender Temperatur.

3. Es erfolgt eine Diffusion der Metalle aus der Schmelze in die Luft. Wir haben also neben der einfachen Lösung auch durch den Elektrolyten hindurch, eine Metalldestillation.

4. Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch nimmt ebenfalls zu mit steigender Temperatur.

5. Infolge der Diffusionserscheinungen in der Schmelze wird bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze im Anodenraum eine Umkehr der Reaktion hervorgerufen, indem sich das Anionmolekül mit dem gelösten Kationmolekül wieder zu Salz vereinigt. Dadurch entsteht ein wesentlicher direkter Verlust an Metallausbeute; außerdem wird die Diffusion im Bade beschleunigt. Neben dieser Erscheinung kann das Anionmolekül auch direkt bis zum Metallregulus vordringen, um dort das Metall anzugreifen.

Verbindet sich das Anionmolekül mit dem Salze zu einer neuen Verbindung, so ist diese befähigt mit dem Metall wieder eine umgekehrte Reaktion einzugehen. (Beispiel: $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$.)

Die Verbindungsfähigkeit von Anionmolekül mit Kationmolekül hängt ab von der Temperatur.

Außer von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand ist daher die Stromausbeute weiter abhängig:

a) von der Höhe der geschmolzenen Salzschrift über dem Regulus: der Diffusionsverlust als Dampf aus dem Elektrolyten heraus nimmt ab, je höher diese Schicht ist;

b) von der Tiefe, mit welcher die Anode in das Bad eintaucht: die Ausbeute nimmt mit der Tiefe ab;

c) von der Größe der Badoberfläche gegen die Luft: der Diffusionsverlust aus dem Elektrolyten heraus, nimmt zu mit wachsender Oberfläche;

d) von Verunreinigungen des Bades, da die Löslichkeit der Metalle durch solche zurückgedrängt wird: die Ausbeute steigt daher oft bei Anwendung unreineren Materials.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die bisher völlig neue Tatsache, daß in einem Apparat, wie er durch das V-Rohr dargestellt wird, auf keine Weise eine Elektrolyse geschmolzener Salze mit den vom FARADAY'schen Gesetz geforderten Stromausbeuten erreicht werden kann. Es tritt unter allen Umständen ein Reststrom auf, von solcher Beträchtlichkeit, wie er bei wässerigen Lösungen auch nicht annähernd beobachtet werden kann. Ja bei starker Flüchtigkeit und Löslichkeit des Metalles in den Schmelzen kann derselbe zur Haupterscheinung werden, es können 90, ja unter

Umständen 100% des hindurchgesandten Stromes scheinbar ohne elektrolytische Wirkung den Elektrolyten passieren.

Nachdem aber auf solche Weise der Mechanismus des so entstehenden Reststromes festgelegt worden war (zugleich mit der Erkennung der anderen Ursachen von Materialverlusten, namentlich an der Kathode), mußte naturgemäß das Ziel der nun folgenden Untersuchungen darauf gerichtet sein, alle störenden Einflüsse (insbesondere diejenigen des Reststromes) auszuschließen, um so zu einer quantitativen elektrolytischen Behandlung der geschmolzenen Salze zu gelangen. Hierbei mußte sich mit Sicherheit herausstellen, ob die bisher gewonnenen Anschauungen richtig und ausreichend zur Erklärung der Störungen bei der Stromausbeute sind. Es mag vorweg bemerkt werden, daß die folgenden Untersuchungen dargethan haben, daß diese Anschauungen völlig zutreffend waren. Man war im stande, der Reihe nach durch Vermeidung der einzelnen Arten der Verluste immer höhere und höhere Stromausbeuten zu erzielen, die sich dann, bis auf die letzten, nicht zu vermeidenden Störungen völlig den vom FARADAY'schen Gesetz geforderten anschlossen.

Bevor ich jedoch zur Besprechung der hierher gehörigen Versuche übergehe, seien noch einige Versuche mit einem anderen, in Bezug auf die Stromausbeuten minderwertigen elektrolytischen Troge mitgeteilt, die in einiger Hinsicht noch spezielles Interesse besitzen.

B. Verhalten der Elektrolyte im cylinderförmigen Rohre.

Die Untersuchungen der Elektrolyse geschmolzener Salze im cylinderförmigen Rohre mit parallelstehenden Elektroden ist aus mehrfachen Gründen von Wichtigkeit. Einmal gelangt diese Versuchsanordnung in der Technik und bei präparativen Arbeiten im Laboratorium in Gestalt von einfachen Tiegeln, in welche die Elektroden von oben eintauchen, als der scheinbar einfachste und nächstliegendste Apparat, vielfach zu Verwendung. Als ähnliche Apparate sind auch solche anzusehen, bei denen die Tiegel aus Metall sind und gleichzeitig als Elektrode dienen, während ein Kohlenstab oder dergleichen von oben her in den Tiegel hineinragt. Schließlich gehören dem Typus nach auch in diese Kategorie die Versuche im elektrischen Lichtbogen, sei es, daß beide Elektroden

von oben her in den Tiegel (schief) hineinragen, sei es, daß der Tiegel seitlich behufs Elektrodenzuführung durchbohrt ist, oder der eine Pol von unten zugeführt wird. Was zunächst die Elektrolyse der leicht schmelzbaren Elektrolyte (von denen hier ausschließlich die Rede ist) anbelangt, so wurde wohl zuerst immer versucht, dieselbe im Tiegel auszuführen. Auch BUNSEN hat seine Untersuchungen über geschmolzene Salze alle im Tiegel ausgeführt. Mit der Anwendung von Tiegeln bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bereitet man sich jedoch vielfach ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten. Die Oberfläche der Schmelze ist bei diesen viel zu sehr mit der Luft in Berührung, außerdem sind die Tiegel vielfach durchlässig für Feuergase, welche sich an den Reaktionen im Tiegel beteiligen können. Wie mir Prof. R. LORENZ mitteilt, hat derselbe bereits vor Veröffentlichung seiner ersten Arbeit über die Elektrolyse geschmolzener Salze eine ausgedehnte Untersuchung aller Arten von Tiegeln und aller möglichen Versuchsanordnungen in denselben für diesen Zweck unternommen, welche in der betreffenden Arbeit (S. 81) lediglich nur äußerst kurz angedeutet ist. Es ergab sich, daß die Tiegelhöhe und die Undurchlässigkeit für die Feuergase die Grundbedingung zur glatten Elektrolyse geschmolzener Salze abgeben. Aus diesem Grunde folgte mit Notwendigkeit die Anwendung von röhrenförmigen Apparaten aus Glas oder Porzellan, wie sie in der Folgezeit zur Elektrolyse von geschmolzenen Salzen nur noch verwendet werden sollten. In einer systematisch qualitativen Untersuchung der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen von W. HAMPE benutzte dieser ebenfalls ein Reagensrohr aus schwer schmelzbarem Glas, ferner ist von R. LORENZ nach diesen Prinzipien der in seiner Arbeit angegebene, schief liegende, cylinderförmige Elektrolyseur für geschmolzene Salze mit vier Elektroden konstruiert worden. In diesem Apparat versuchte derselbe auch schon einen (allerdings sehr ungenau durchgeführten und unzuverlässigen) Stromausbeuteversuch. Ferner bestimmte er in einem solchen Apparat zum erstenmale die Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Salzes nach der Methode von LE BLANC. In neuerer Zeit versuchte nun CH. C. GARRARD ebenfalls, die Zersetzungsspannungen von geschmolzenen Salzen in einem derartigen Troge zu bestimmen. Aus allen diesen Gründen mußte die Untersuchung eines solchen Troges mit den hier aus einander gesetzten Prinzipien als wünschenswert erscheinen. Nach den gewonnenen Erfahrungen konnte erwartet werden, daß in einem derartigen Apparat die

Stromausbeuteverhältnisse äußerst ungünstige sein würden, da infolge der parallel in den Trog hereinragenden Elektroden die Mischung der anodisch und kathodisch ausgeschiedenen Materialien eine noch größere sein muß, als im V-Rohr und demgemäß der Reststrom ganz ungewöhnlich hohe Beträge annehmen muß. R. LORENZ hat eine derartige Versuchsanordnung als eine niedere Stufe der Entwicklung der Versuchstechnik mit geschmolzenen Salzen bezeichnet.¹

Der Apparat, in welchem die folgenden Versuche ausgeführt wurden, ist in beistehender Figur abgebildet.

Er besteht im wesentlichen aus einem schwer schmelzbaren Reagensglas von 12 mm innerem Durchmesser. Die 3 mm dicken Elektroden laufen parallel und besitzen, infolge der Enge der Glasröhre, einen Abstand von höchstens 3—4 mm. Die Kathode ruht auf dem Boden des Reagensglases auf, während die Anode nur wenige Millimeter über dem Boden sich befindet. Die geschmolzene Chlorbleischicht besaß eine Höhe von 1.5—2.0 cm. Diffusion und Depolarisierung sind sehr groß, wie die folgenden Versuche beweisen.



Fig. 24.

1. Variation der Stromstärke.

Dauer der Elektrolyse 40 Min.		Temperatur 600°
Stromstärke in Amp.	Ausbeute	
0.5	59.13	54.77 %
	50.40	
1.0	30.15	33.81 „
	37.46	
1.5	15.60	21.34 „
	20.85	
	27.56	

Bei dieser Kombination stoßen wir zunächst auf die merkwürdige Thatsache, daß die Ausbeute mit wachsender Stromstärke abnehmen kann. Diese Erscheinung ist folgendermaßen zu erklären: Bei starker Stromstärke wird sehr viel Metall abgeschieden, Diffusion und Wiedervereinigung der abgeschiedenen Stoffe können daher

¹ Z. anorg. Chem. 23, 7.

bald eintreten. Dementsprechend beobachtet man zu Beginn der Elektrolyse eine starke Chlorentwicklung, die nach und nach schwächer wird und schließlich ganz aufzuhören scheint. Es braucht offenbar eine gewisse Menge Metall, damit Diffusion und Wiedervereinigung in wirksamer Weise zur Geltung kommen. Bei schwachen Strömen dauert es viel länger, bis diese Menge abgeschieden ist und deshalb haben wir bei gleicher Zeitdauer der Elektrolyse in der Zelle bei schwachen Strömen größere Ausbeuten, als bei starken. Mit anderen Worten: Die Bildungsgeschwindigkeit und Verlustgeschwindigkeit der ausgeschiedenen Materialien stehen hier bei jeder Stromstärke in einem gewissen bestimmten Zusammenhange. Die Vermischungsmöglichkeit (Diffusion und mechanische Umrührung) ist bei dieser Versuchsanordnung unter allen Umständen eine sehr große, aber demgegenüber steht die Thatsache, daß, wenn die Bildungsgeschwindigkeit klein ist (schwache Stromstärke), dann auch nur wenig Stoff zur Diffusion bereit steht; daraus folgt also eine gleichzeitige geringe Verlustgeschwindigkeit. Ist hingegen die Bildungsgeschwindigkeit groß (große Stromstärke), so wächst gleichzeitig die Diffusion und daher die Verlustgeschwindigkeit. Nach dieser Berechnung war zu erwarten, daß, wenn man künstlich z. B. die Diffusion unterstützen würde, dann der Charakter des Troges als einem zu enormen Restströmen geneigten Apparat deutlich zum Ausdruck kommen müsse. Daß sich die Sache so verhält, zeigt folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus von 1 g wurde in die auf 600° erhitzte Schmelze eingegeben und hierauf bei 0.5 Amp. elektrolysiert. Die Ausbeute betrug jetzt, bei einer Elektrolysierungsdauer von 40 Min., 0⁰/₁₀.

Hiernach ist also die soeben entwickelte Theorie der Elektrolyse in diesem Trog als begründet anzusehen. Und es liegt in der That — daß die Ausbeute mit sinkender Stromstärke in diesem Trog steigt — nur daran, daß eben eine in der Zeiteinheit geringe Menge ausgeschiedener Materialien auch nur eine geringe Verlustgeschwindigkeit verursachen kann. Diese Ergebnisse mußten daher mit Konsequenz zu Untersuchungen über die Änderung der Stromausbeute mit der Zeit, bei konstanter Stromstärke führen. Denn es ist ersichtlich, daß sich infolge anfangs geringer Verlustgeschwindigkeit im Trog (weil noch wenig abgeschieden ist) die Materialien mit größerer Stromausbeute anhäufen werden. Hierdurch wird aber die Verlustgeschwindigkeit successive erhöht werden (gerade als wenn man die Materialien, wie bei obigem Versuch, künstlich zusetzt) und demgemäß nun die Stromausbeute mit

wachsender Elektrolysisierungszeit sinken. Dies ist, wie folgende Versuche zeigen, in äußerst rapider Weise der Fall.

Abhängigkeit der Stromausbeute von der Elektrolisierungsdauer.

Zeit in Min.	Temperatur	0.5 Amp. Ausbeute	1.0 Amp. Ausbeute	1.5 Amp. Ausbeute
4	600°	—	83.45 %	76.89 %
40	600°	54.77 %	33.81 „	21.34 „
90	600°	40.56 „	23.97 „	10.15 „

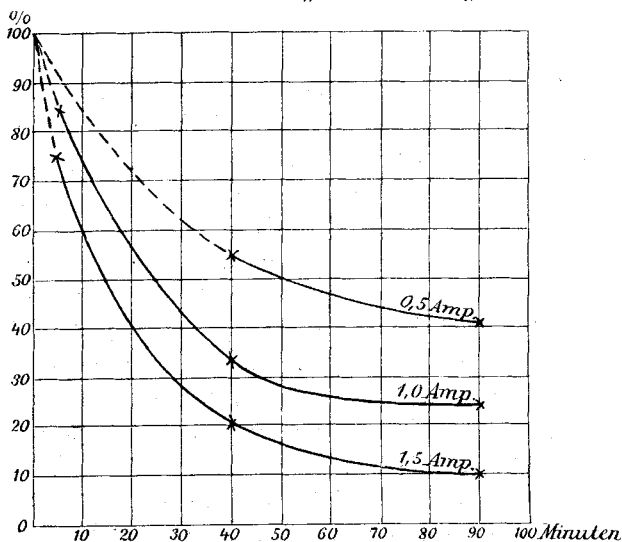


Fig. 25. Bleichlorid. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zeit.

Die hier erhaltenen Kurven scheinen sich, wenn man sie extrapoliert (gestrichelte Zeichnung in der Figur) bei 100% Stromausbeute zu schneiden. Es würde also in unendlich kurzer Zeit der Elektrolyse (d. h. zu Beginn) das FARADAY'sche Gesetz hier erfüllt sein. Doch ist zu bemerken, daß auch dies nur eine rein theoretische Vermutung ist, in Wirklichkeit wird auch schon im ersten Momente des Stromschlusses das abgeschiedene Metall durch seine Löslichkeit in der Schmelze ganz beträchtlich vermindert sein müssen. Leider ist eine Beobachtung dieses Teiles der Kurven unmöglich, es ist jedoch anzunehmen, daß der Einfluß des Verlustes durch Löslichkeit sogar die Oberhand gewinnen könnte; an dieser Stelle müßten dann die Kurven einen Knick aufweisen und wieder den niederen Stromausbeuteprozenten zustreben.

Zweiter Teil.

Die quantitative Elektrolyse geschmolzener Salze.

Ich gehe nunmehr über zu der Beschreibung der quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze.

Wie schon erwähnt, kam es darauf an, alle die Ausbeute schädigenden Faktoren entweder ganz zu eliminieren, oder doch wenigstens auf ein Minimum zurückzudrängen.

Die „Diffusion“ ist nie völlig zu eliminieren, aber dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, daß man bei ganz niedriger Badtemperatur arbeitet, möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Salzes, wo die Löslichkeit des Metaldampfes beinahe Null ist.

Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch ist wenigstens im Kathodenschenkel dadurch völlig wegzuschaffen, daß man die oberste Salzschrift während der Elektrolyse ausfrieren läßt, ein Prinzip, welches bereits von BUNSEN in seinen berühmten Untersuchungen mit Erfolg angewendet worden ist. Es wird in diesem Falle dadurch bewerkstelligt, daß die Heizquelle wesentlich auf die Anodenseite gestellt wird.

Um die Ausbeute weiter zu vermehren, wählen wir eine sehr hohe Salzschrift und lassen die Anode nur 5 mm tief ins Bad eintauchen. Hierdurch wird die mechanische Umrührung des Elektrolyten thunlichst vermieden.

Für die Ausbeute weit wichtiger ist aber die Verhinderung der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Stoffe. Hier giebt es, wenn wir von der technisch nicht in Betracht kommenden Kombination FARADAY'S (Anwendung einer löslichen Anode) absehen, nur einen Ausweg, nämlich Trennung von Anoden- und Kathodenraum.

Auf die sorgfältige Trennung von Kathoden- und Anodenraum bei der kurzen Elektrolyse der geschmolzenen Salze zum Zwecke der Polarisationsmessung ist in unserem Laboratorium bereits von O. H. WEBER hingearbeitet worden. Er verwendet zu diesem Zwecke zwei unten U-förmig umgebogene Röhren für die Aufnahme der Elektroden, welche gemeinsam in ein größeres Cylinderrohr mit dem Elektrolyten eintauchen. Ein derartiger Apparat ist zum ersten Male im Laboratorium von OSTWALD von LASH MILLER¹ zur Mes-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 10, 459.

sung von geschmolzenen Ketten zur Anwendung gekommen; zur Elektrolyse wurde er aber bisher nicht verwendet. Es sollte jedoch im folgenden nicht von einem fertigen Apparat ausgegangen werden, sondern gemäß dem Ziele der Untersuchung sollte die Einwirkung der Eliminierung der verschiedenen Verlustumstände auf die Verbesserung der Stromausbeute successive studiert werden. Demgemäß wurde das Prinzip der „Einkapselung“ der Elektroden aufgenommen, aber nicht sogleich völlig durchgeführt, sondern zuert an Anode und Kathode einzeln zur Anwendung gebracht und ferner in verschiedenem Grade verfolgt. Um die Versuche möglichst den bisherigen Erfahrungen anschließen zu können, wurde das V-Rohr beibehalten. Erst nachdem dieser Teil der Untersuchungen abgeschlossen war, wurde ebenfalls die von O. H. WEBER gebrauchte Versuchsanordnung in den Kreis der Untersuchung gezogen.

A. Quantitative Elektrolyse im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

1. Einkapselung der Kathode.

Die Kohlenelektrode wurde zunächst in eine scharf anliegende Hülse aus schwer schmelzbarem Glas gesteckt, die bis über die V-Röhre hinausragte (siehe Fig. 26); am unteren Ende der Hülse ragte die Kohle etwa 5 mm frei hervor. Diese isolierte Elektrode kam nun in ein schwer schmelzbares Reagensglas von 13 mm innerem Durchmesser, welches in einer Höhe von 45 mm vom Boden mit einem runden Loch (s. Fig. 26 bei *L*) von 3 mm Durchmesser versehen war. Dieses Loch hatte den Zweck, eine Verbindung des Kathodenraumes mit dem V-Rohrraum und dadurch auch mit dem Anodenraum herzustellen. Das Reagensglas samt der isolierten Elektrode kam nun in den einen Schenkel des V-Rohres zu liegen. Die V-Rohre wurden hier zur Aufnahme der Elektrodenkapseln entsprechend weiter gewählt, als bei den früheren Versuchen, und zwar hatten sie einen inneren Durchmesser von 23 mm, so daß die Kathodenkapsel leicht neben der Hülse des Thermoelementes in einem Schenkel Platz fand. Das Loch des Reagensglases wurde aufwärts gestellt, so daß die flüssige Schmelze leicht zirkulieren konnte.

2. Einkapselung der Anode.

In ähnlicher Weise wurde auch die Anode eingekapselt, jedoch mit einigen, den Funktionen der Anode entsprechenden Modifikatio-

nen. Da das Anionmolekül aus dem Bad in die Luft entweichen muß, wurde zunächst eine Kohlenelektrode von 2 mm Durchmesser in eine Glasröhre von 8 mm innerem Durchmesser und diese in ein Reagensglas, ähnlich demjenigen der Kathode, gesteckt; der Durchmesser dieses Reagensglases war etwa 15 mm. Das Loch des Reagensglases war hier nur 40 mm vom Boden entfernt. Das innere Glasrohr, in welches die Anode frei hineinzuliegen kam, war am unteren Ende zweizackig ausgebrochen, damit es nicht vollständig auf dem Reagensglasboden aufrufen und so die Verbindung von Anoden- und Kathodenraum stören konnte. Diese eingekapselte Anode wurde so in das V-Rohr eingesetzt, daß sie auf der Kathodenhülse auflag. (Fig. 26.)

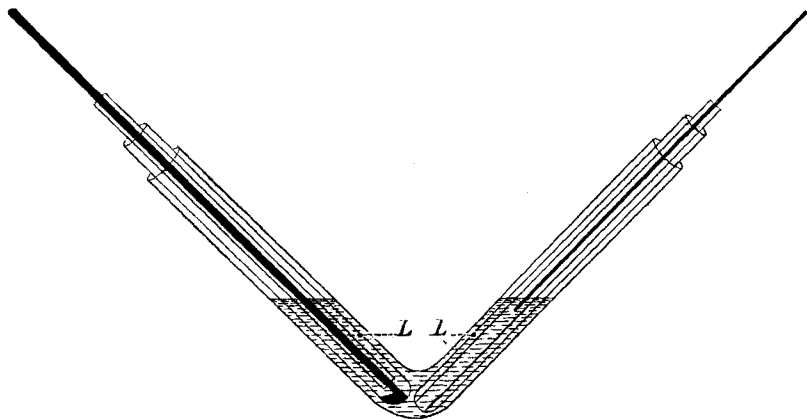


Fig. 26.

Mit dieser Kombination wurden die Versuche durchgeführt. Es leuchtet sofort ein, daß der zu überwindende Widerstand bei dieser Anordnung sehr groß ist. Ich habe alle Versuche mit einem Strom von 75 Volt Spannung ausgeführt und dabei im Maximum eine Stromstärke von 2 Amp. erhalten.

Bei den ersten Versuchen wurde die Einkapselung schrittweise vorgenommen: zuerst die Anode allein eingekapselt, dann die Kathode allein und schließlich beide zusammen. Dabei war der Einfluß, den die Einkapselung jeder Elektrode hatte, genau zu verfolgen. Es wurde bei möglichst niedriger Temperatur elektrolysiert.

Bleichlorid.

Der Elektrodenabstand hat hier keine wesentliche Bedeutung und wurde daher nur ungefähr gemessen.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
520°	1.5 Amp.	97.92	
520°	1.5 „	98.32	
520°	1.5 „	97.72	97.95 %
520°	1.5 „	97.83	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
520°	1.5 Amp.	99.33	
520°	1.5 „	99.65	99.46 %
520°	1.5 „	90.41	

c) Einkapselung der Anode und der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
520°	0.5 Amp.	99.86	
520°	0.8 „	99.90	
520°	1.0 „	99.94	
520°	1.0 „	100.01	99.98 %
520°	1.0 „	99.97	
520°	1.0 „	99.98	

Wir beobachten hier bei allmählicher Einkapselung der Elektroden eine successive Steigerung der Ausbeute.

Die Einkapselung der Anode ist gegenüber derjenigen der Kathode von weit geringerer Bedeutung für die Ausbeute. Mit derselben wird immerhin eine bessere Ausbeute erzielt, als ohne Einkapselung.

Dies entspricht ganz und gar den entwickelten Ansichten, daß es wesentlich der an die Anode gelangende „Metallnebel“ ist, welcher die Stromausbeute verringert, und viel weniger der Einfluß des diffundierenden Chlors.

Die hier gewonnene Erhöhung der Stromausbeute auf 99.98% (bei Einkapselung beider Elektroden) ist nicht lediglich auf die Eliminierung des Reststromes (Diffusion), sondern auch auf die Eliminierung der Verluste durch Löslichkeit des Bleis in der kathodischen Schmelze und der Diffusion der Bleidämpfe aus derselben in das kathodische Rohr zurückzuführen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei allen hier besprochenen Versuchen stets ein Elektrolyt zur Verwendung kam, welcher vorher über seinem

Metall umgeschmolzen war. Hierdurch ist der Verlust durch Löslichkeit bei 520° ebenfalls vermieden. Der Verlust durch Diffusion des Metaldampfes nach außen ist aber (wie schon erwähnt) durch das Ausfrieren der Badoberfläche vermieden.

Die Einkapselung beider Elektroden, unter Berücksichtigung aller dieser die Ausbeute beeinflussenden Faktoren bringt beim Chlorblei die genaue Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes mit sich. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen ist man jetzt unabhängig von der Stromstärke geworden. Dafs man auch von der Temperatur unabhängig ist, wird weiter unten ausführlich gezeigt werden. Damit ist erwiesen, dafs im ersten Teil dieser Arbeit sämtliche Einflüsse, welche die Ausbeute zu vermindern im stande sind, aufgedeckt wurden. Der noch vorhandene, kaum in Betracht kommende Rest von im Mittel 0.02% dürfte auf den Versuchsfehlern beruhen, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden. Dieselben betrugen nämlich 0.05% im Maximum.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung ist aufserdem ein neuer experimenteller Beweis der Richtigkeit des FARADAY'schen Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen erbracht, in direktem Anschlufs und in Ergänzung der Versuche von FARADAY.

Bleibromid.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.5 Amp.	96.45	
480°	1.5 „	96.83	96.74 %
480°	1.5 „	96.95	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.5 Amp.	99.45	
480°	1.5 „	99.17	99.31 %
480°	1.5 „	99.32	

c) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.0 Amp.	99.95	
480°	1.0 „	99.97	99.94 %
480°	1.0 „	99.89	

Auch beim Bleibromid finden wir den gleichen Einfluß der Einkapselung der Elektroden wie beim Chlorblei. Die Einkapselung

beider Elektroden zeigt uns auch hier das FARADAY'sche Gesetz erfüllt. Der kleine Fehlbetrag ist auf eine geringe Diffusion des Bleis in das Kathodenrohr zurückzuführen, da es bei diesen Versuchen wegen zu großer Unterkühlung nicht möglich ist, die Schmelze auszufrieren.

Jodblei.

Bei der Einkapselung der Anode ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Jod sich in fester Form an die Anodenkapsel ansetzt und dadurch leicht eine Verstopfung herbeiführt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man die Stelle, wo sich das Jod absetzt, auf höhere Temperatur und treibt so das Jod aus dem Anodenraum hinaus.

Von einer Einkapselung der Anode allein wurde hier Abstand genommen.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
450°	1.5 Amp.	94.50	
450°	1.5 „	95.05	94.76 %
450°	1.5 „	94.72	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.0 Amp.	96.25	
480°	1.0 „	96.70	96.48 %
480°	1.0 „	96.69	

Die Resultate des PbJ_2 sind deshalb von Wichtigkeit, weil wir bei den früheren Versuchen nicht einmal eine Annäherung an das FARADAY'sche Gesetz erzielt haben. Bei den erwähnten Versuchen erhalten wir zwar nicht wie beim Chlor- und Bromblei die Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes, aber doch eine sehr gute Annäherung. Der Fehlbetrag scheint hier auf eine Wirkung von PbJ_4 auf Pb zurückzuführen zu sein.

Chlorzink.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
600°	1.0 Amp.	95.62	
600°	1.0 „	95.48	95.64 %
600°	1.0 „	95.82	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
600°	0.5 Amp.	92.16	
600°	0.5 „	91.54	91.88 %
600°	0.5 „	91.95	

Die Leitfähigkeit des Chlorzinks ist ohnehin schon gering; durch die Einkapselung wächst aber der Widerstand des Bades noch bedeutend. Um unter diesen Umständen einen einigermaßen starken Strom zu erhalten, mußte bei höherer Temperatur gearbeitet werden. Bei 600° ist die Diffusion des Zinks schon so beträchtlich, daß bei Einkapselung beider Elektroden die Ausbeute scheinbar zurückgeht. Daß wir es hier mit einem Diffusionsverlust zu thun haben, zeigte ein Diffusionsversuch. Bei 600° wurde ein gewogener Zinkregulus in den eingekapselten Kathodenraum eingeführt; nach 40 Minuten (Dauer der Elektrolyse) zeigte sich ein Zinkverlust von 0.0130 g. Wenn man diesen Verlust in Rechnung zieht, so erhält man bei Einkapselung beider Elektroden eine Ausbeute von 99.38%.

Zinnchlorür.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
300°	1.8 Amp.	98.05	97.85 %
300°	1.8 „	97.64	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
400°	1.8 Amp.	98.30	98.47 %
400°	1.8 „	98.64	

Auch hier gilt die gleiche Bemerkung wie beim Jodblei, nämlich, daß das an der Anode sich bildende SnCl_4 , infolge der Enge der Röhre, bei der Einkapselung leicht eine Verstopfung herbeiführen kann. Verkürzung des inneren Kapselrohres und Erhitzung an der Anode gestatten auch hier, die Versuche glatt auszuführen.

Der Grund, warum man hier nicht auf 100% kommt, liegt entweder darin, daß das SnCl_4 doch in den Kathodenraum gelangen kann, oder aber, daß das SnCl_2 etwas HCl enthält. Eine Wasserstoffentwicklung ist hier wegen der dunkel gefärbten Schmelze nicht zu bemerken.

Immerhin beobachtete man eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute bei Einkapselung der Elektroden. Die Annäherung an die genaue Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes ist auch hier eine beträchtliche.

Cadmiumchlorid.

Chlorcadmium leitet den Strom auch eingekapselt sehr gut. Es wurden sofort beide Elektroden eingekapselt. Gleich bei Beginn

der Elektrolyse sah man die Kathodenkapsel sich dunkel färben, während die übrige Schmelze klar gelb blieb. Ganz allmählich kamen dann die dunklen Cadmiumnebel aus dem Kathodenraum hervor und breiteten sich zwischen Kathoden- und Anodenraum aus. Der eigentliche Anodenraum in der Kapsel blieb immer gelb und klar. Es vermochte wohl nur wenig Cadmium hinein zu gelangen und dieses wurde sofort durch das Chlor verzehrt.

Bei der enormen Diffusionsfähigkeit des Cadmiums durch die Schmelze, die, wie ersichtlich, selbst durch die Kapsellöcher noch stattfindet, ist eine Übereinstimmung der Stromausbeute mit dem FARADAY'schen Gesetz natürlich nicht zu erwarten, die folgenden Zahlen sind jedoch ein beträchtlicher Fortschritt.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute
600°	1.5 Amp.	76.32 %
600°	1.5 „	78.45 „
600°	2.0 „	84.20 „
600°	2.0 „	82.59 „

Interessant sind die Resultate im Vergleich mit denjenigen ohne Einkapselung der Elektroden; während man dort bei einer Stromstärke von 2.0 Amp. keine Ausbeute erhält, kommen wir hier bis auf 80%. Bei der großen Löslichkeit des Cadmiums in Chlorcadmium bei 600° dürfen wir die Abweichung vom FARADAY'schen Gesetz ebenfalls der Metaldiffusion zur Anode zuschreiben.

B. Quantitative Elektrolyse im cylinderförmigen Rohre.

Der cylinderförmige Trog, wie er hier zur Anwendung kam, nebst der dazu gehörigen Versuchsanordnung (Ofen, Gebläseluft u. s. w.), ist ausführlich in der Arbeit von O. H. WEBER mitgeteilt, so daß auf eine Beschreibung verzichtet werden kann. Der Apparat wurde ohne Abänderung übernommen. Die Resultate sind dieselben wie die eben mitgeteilten, nur mit dem kleinen Unterschied, daß hier das Ausfrierenlassen des Elektrolyten unterbleiben mußte. Außerdem eignete sich die Versuchsanordnung besser zum Studium der Frage, ob man bei genügender Trennung des Anoden- von dem Kathodenraum, wie theoretisch zu erwarten, thatsächlich auch von dem Einfluß der Temperatur auf die Stromausbeute unabhängig wird. Daß der Einfluß der Stromstärke eliminiert wird, ist oben schon wiederholt dargethan worden.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Chlorblei.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
560°	0.7 Amp.	99.32	99.22 %
		99.12	
560°	1.0 „	99.52	99.45 %
		99.38	

Chlorcadmium.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
620°	1.5 Amp.	83.42	83.97 %
		84.51	
620°	2.0 „	86.23	86.69 %
		87.15	

Chlorsilber.

Endlich sei hier noch ein Versuch erwähnt, der mit Chlorsilber ausgeführt wurde. Dieses Salz in den Kreis der Stromausbeuteversuche und der quantitativen Elektrolyse zu ziehen, war deshalb bis jetzt nicht möglich, weil sich das Silber aus geschmolzenem Chlorsilber dentritenförmig abscheidet und sich dann zu feinen Flitterchen im Elektrolyten suspendiert und nicht zur Wägung gelangen kann. Bei Polarisationsversuchen, wo es sich nur darum handelt, kürzere Stromstöße durch den Elektrolyten hindurch zu senden, kommt dieser Übelstand nicht in Frage, während er hier als Hindernis auftritt. Er konnte jedoch in der hier benutzten Versuchsanordnung umgangen werden, weil dieselbe (Porzellan) auch für sehr hohe Temperaturen brauchbar ist. Demgemäß wurde der Ausbringungsversuch aus geschmolzenem Chlorsilber bei so hoher Temperatur (1050°) vorgenommen, daß das Silber sich als geschmolzener Regulus abschied. Der Versuch ergab nun die Eigentümlichkeit, daß das ausgebrachte Silber mehr betrug als dem FARADAY'schen Gesetz entspricht. Gleichzeitig war aber auch in der Anodenkapsel (neben Chlor) etwas Silber ausgeschieden. Es rühren diese Unregelmäßigkeiten davon her, daß das Chlorsilber bei diesen Temperaturen von der Porzellanmasse sehr heftig, unter Reduktion zu metallischem Silber, angegriffen wird. Diese Beobachtung steht in völligem Einklange mit der von O. H. WEBER, der aus diesem Grunde die Silberkette nicht bis zu so hohen Temperaturen messend verfolgen konnte, resp. Unregelmäßigkeiten erhielt. Subtrahiert man das im Anodenraum abgeschiedene Silber von dem

im Kathodenraum, so ist die Stromausbeute immer noch über 100%. Dies rührt daher, daß das im Anodenraum zurückbleibende Silber nur den Rest darstellt, der dort nicht vom Chlor verzehrt worden ist. Immerhin läßt dieser Versuch den qualitativen Schluß zu, daß auch bei so hohen Temperaturen, wie sie hier zur Anwendung kamen, die Stromausbeute dem FARADAY'schen Gesetze noch entsprechen muß und mithin die Wirksamkeit des Prinzipes der Trennung von Anoden- und Kathodenraum sich noch bewährt.

Einfluß der Temperatur.

Im weiteren wurde nun noch in dem Cylinderapparat eine Versuchsreihe durchgeführt, die den Zweck hatte, nachzuweisen, daß bei Einkapselung der Elektroden die Ausbeute nur in ganz unerheblicher Weise von der Temperatur abhängig ist. Zur Verwendung gelangte Chlorblei.

Stromstärke 1.0 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Temperatur	Ausbeute
560°	99.45 %
600°	99.25 „
700°	98.45 „
800°	97.76 „
860°	96.84 „

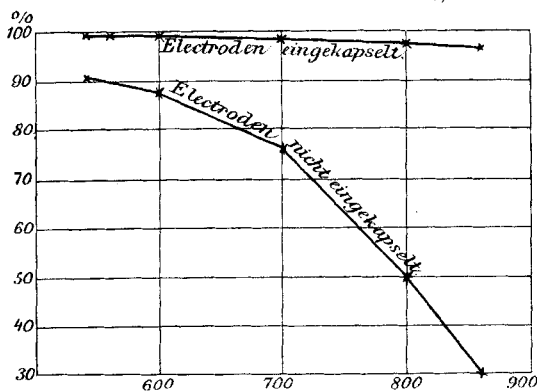


Fig. 27.

Die beiden Kurven zeigen einen recht erheblichen Unterschied. Die Ausbeute ändert sich bei Einkapselung der Elektroden mit steigender Temperatur nur wenig. Der Reststrom verschwindet noch bei hohen Temperaturen, nur die einfache Bleidiffusion nach außen kommt bei der Ausbeute in Betracht.

C. Geschmolzene Lösungen.

Mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtungen zur quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze konnte nun auch der Nachweis erbracht werden, daß die Ausbringung von geschmolzenem Metall aus geschmolzenen Lösungen ebenfalls dem FARADAY'schen Gesetze gemäß geleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wurde in eine äquivalent molekulare Mischung von geschmolzenem LiCl, NaCl, KCl Chlorblei eingetragen. Die Eigenschaften einer solchen Mischung in elektrochemischer Hinsicht sind von Herrn P. RIEDER in unserem Laboratorium eingehend studiert worden. Ihm verdanke ich die Anweisungen zur richtigen Behandlung dieses Elektrolyten. Die so gewonnene Bleilösung wurde bei 680° mit 1.5 Amp. im V-Rohre mit Einkapselung elektrolysiert; die Stromausbeute ergab sich zu 98.33 %. Der Regulus war reines Blei und enthielt kein Alkalimetall eingeschlossen.

D. Anwendung von Thondiaphragmen.

Wenn es auch durch die Einkapselung beider Elektroden gelingt, den Reststrom zwischen Anion- und Kationmolekel bei der Elektrolyse zu verhindern, so besitzt diese Anordnung doch den Nachteil, daß man mit viel höher gespannten Strömen arbeiten muß; der Widerstand des Bades ist zu groß. Dies wird bei Anwendung von Thondiaphragmen beseitigt. Folgendes ist die hierbei verwendete Versuchsanordnung: In einen Porzellanbecher von 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe wurden 2 Thonzellen von 1 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gesteckt. Als Lösungsmittel kam eine äquimolekulare Mischung von NaCl und KCl, Schmelzpunkt 670° , zur Verwendung. Der Becher mit der Schmelze wurde in einem Fletscherofen erhitzt. Sobald das Lösungsmittel geschmolzen war, wurde $PbCl_2$ eingegeben; dieses löste sich klar und homogen in der Schmelze auf. Hierauf wurden die beiden Thonzellen eingesetzt und mit der flüssigen Schmelze gefüllt, aber so, daß der obere Rand der Zellen über das Niveau der Schmelze hinausragte. In jede der beiden Zellen kam eine Elektrode, und zwar tauchten beide bis auf den Zellboden in die Flüssigkeit ein. Der Strom mußte auf diese Weise durch die Thonwandungen hindurch, d. h. diese dienten als Diaphragma.

Die Elektrolyse geht genau gleich vor sich, wie bei Anwendung von Thondiaphragmen in wässrigen Lösungen. Der Widerstand des Bades ist aber bedeutend geringer, als bei eingekapselten Elektroden und doch erhält man hier eine Stromausbeute, die derjenigen bei Einkapselung der Elektroden nicht nachsteht, wie die folgenden Resultate zeigen:

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
640°	1.5 Amp.	99.15	99.09 %
		99.02	
700°	1.5 „	98.54	98.43 %
		98.32	

Der Fehlbetrag bis 100% entspricht auch hier dem einfachen Diffusionsverlust an Blei nach außen bei den entsprechenden Temperaturen.

Zusammenfassung und Resultate.

In der vorliegenden Arbeit „Über die Anwendung des Gesetzes von FARADAY bei der Elektrolyse geschmolzener Salze“ wurde die Stromausbeute unter den verschiedensten Verhältnissen und unter Anwendung verschiedener Apparate bestimmt, sowie die Ursachen der Stromverluste festgestellt. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, die Bedingungen, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zur Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes nötig sind, präzise anzugeben und durch den Versuch zu bestätigen.

Zur Elektrolyse gelangten folgende Substanzen:

PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , CdCl_2 , BiCl_3 , AgCl .

Die Resultate der Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Weder im V-Rohr (wie es von FARADAY zuerst angewendet wurde), noch im cylindrischen Troge, noch in irgend einem einfacheren Apparate, der keine besondere Vorrichtung zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes enthält, läßt sich eine quantitative Zerlegung geschmolzener Salze dem FARADAY'schen Gesetze gemäß durchführen.

2. Die auf solche Weise erhaltenen Stromausbeuten hängen vielmehr von Temperatur, Stromstärke und Elektrodenabstand, sowie

von der Zeitdauer der Elektrolyse und der Konstruktion des Apparates ab. Die Abweichungen der Ausbeuten vom FARADAY'schen Gesetz sind hierbei sehr groÙe und können unter besonderen Umständen sogar bis zu 100% betragen.

3. Die Ursachen der mangelhaften Stromausbeute sind:

a) Der sich ausbildende Reststrom. Derselbe rührt von der Diffusion der ausgeschiedenen anodischen und kathodischen Körper und deren Wiedervereinigung im Elektrolyten her. Hierbei kommt den Metallen der Hauptanteil zu. Teils lösen sich dieselben im Elektrolyten, teils bilden sie darin Nebel von fein verteilten Metalltröpfchen. Die Halogene spielen hingegen bei der Ausbildung des Reststromes eine geringere Rolle. Von ihnen wirkt das Jod stärker als das Brom und dieses stärker als das Chlor. Mit steigender Temperatur steigt die Reststrombildung. Diese wird weiter unterstützt durch die mechanischen Bewegungen im Elektrolyten und alle sie fördernden Umstände, hierher gehört ebenfalls die Temperatur, ferner die Entfernung der Elektroden, sowie ihre Lage im Troge.

b) Die Löslichkeit und Nebelbildung der Metalle im Elektrolyten. Dieselbe verringert die Stromausbeute durch einfachen Verlust an abgeschiedenem Material. Die Löslichkeit und Nebelbildung **steht in einem deutlichen Zusammenhange mit deren Dampfspannung**, sie tritt auf, wenn diese merklich wird, steigt mit steigender Temperatur und ist bei gleicher Temperatur groÙe bei stark flüchtigen und klein bei schwach flüchtigen Metallen.

c) Die Diffusion von Metалldämpfen aus der Schmelze. Dieselbe steigt mit steigender Temperatur und Sättigung der Schmelze und verursacht einen ebenfalls rein mechanischen Verlust an abgeschiedenem Material.

4. Nach Beseitigung aller der unter 3. besprochenen Umstände erfolgt die Elektrolyse der geschmolzenen Salze quantitativ nach dem FARADAY'schen Gesetz und ist unabhängig von Stromstärke, Zeitdauer des Versuches und Temperatur. Die unter 3. angegebenen Umstände geben also sämtliche auftretenden Störungen erschöpfend wieder. Die Beseitigung derselben erfolgt:

a) Der Reststrom wird entfernt durch völlige Trennung der Anode von der Kathode mit Hilfe von hierzu geeigneten Konstruktionen, Schaffung eines gesonderten Anoden- und Kathodenraumes.

b) Die Fehler, welche durch Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen entstehen, werden beseitigt durch vorherige Sättigung der Schmelzen mit Metall bei den betreffenden Temperaturen.

c) Die Diffusion von Metaldämpfen in die Luft kann durch Einfrierenlassen der Oberfläche der Schmelze im Kathodenraume vermieden werden.

5. Geschmolzene Lösungen können ebenso behandelt werden wie die homogenen Salze.

6. Die Trennung der Anode und Kathode kann durch Thondiaphragmen quantitativ erfolgen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Sommersemester 1899 und Wintersemester 1899/1900 im Elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RICHARD LORENZ, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung und den Beistand, den er mir jederzeit bei derselben hat zu teil werden lassen.

*Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.
Februar 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1900.
