


BEITRAG ZUR ELEKTROLYSE DER AMEISENSÄURE UND OXALSÄURE, SOWIE DES KALIUMKARBONATS.

Von *Franz Salzer*.

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

1. Einleitung.

m Gegensatz zur elektrolytischen Reduktion hat die Oxydation durch Elektrolyse für organische Verbindungen bisher nur geringe Bedeutung erlangt, da der Sauerstoffdruck an der Anode häufig so stark ist, dass eine partielle Oxydation bei komplizierteren organischen Verbindungen vielfach nicht erreicht werden kann, und vollständige Verbrennung stattfindet.

So kann z. B. nach meinen Erfahrungen ein Körper von der hohen Beständigkeit des Pyridins bei gewöhnlicher Temperatur auch an platinierter Anode elektrolytisch vollständig zu Kohlensäure, Essigsäure, Blausäure und anderen einfachen Abbauprodukten verbrannt werden. Der Grund dieser starken Oxydationskraft des elektrolytischen Sauerstoffs dürfte darin zu suchen sein, dass, wie Foerster und Müller¹⁾ kürzlich näher erörterten, der Sauerstoff im Verlauf einer Elektrolyse immer schwerer bei immer höheren Potentialen entweicht, welche schliesslich fast ein Volt über dem Potential des Sauerstoffes liegen.

Um die anodischen Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation näher zu untersuchen, bediente ich mich der als ausgezeichnete Reduktionsmittel bekannten Ameisensäure und Oxalsäure, welche ja glatt zu Kohlensäure oxydiert werden. Meine Untersuchungen bezweckten ferner, zu beobachten, ob das an der Anode entweichende Kohlensäuregas denselben Spannungsunterschied zwischen glatter und platinierter Platinelektrode hervorruft, wie es für Sauerstoff sowie für Wasserstoff beobachtet wurde.

Wenn meine Versuche die hier auftretenden Fragen noch nicht erschöpfend behandeln konnten, teile ich sie doch mit, da sie vielleicht für die Beurteilung der Vorgänge an gasentwickelnden, glatten Elektroden Berücksichtigung verdienen.

2. Versuchsanordnung.

Zur Elektrolyse verwendete ich ein etwa 140 ccm fassendes cylindrisches Glasgefäss, das mit einem sechsfach durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschliessbar war. Drei Bohrungen dienten für die Elektroden, eine für das Gasableitungsrohr, eine für das Thermometer und eine für die Entnahme von Flüssigkeitsproben zur Analyse.

Die Kathoden waren parallel zu beiden Seiten der Anode in einer Entfernung von 2 cm angebracht und wurden in allen Fällen, um alle kathodischen Spannungsveränderungen auszuschliessen, platinirt; die Platinierung geschah mit der Platinierungsflüssigkeit von Lummer und Kurlbaum¹⁾. Die Anode hatte eine beiderseitige Oberfläche von 28 qcm und wurde, falls sie in glattem Zustande zur Verwendung kam, vor jedem Versuche ausgeglüht. In den Stromkreis war ein Strommesser und ein Knallgasvoltmeter eingeschaltet, letzteres, um die jeweilig vorhandene Stromausnutzung in der Zelle durch Gasanalyse feststellen zu können. Als Spannungsmesser diente ein Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske, das infolge seiner ausgezeichneten Dämpfung und des hohen Widerstandes ohne weiteres gestattete, nach Unterbrechung des Stromes die dann zwischen den Elektroden herrschende Spannung, den p -Wert nach Foerster und Müller abzulesen. Die Temperatur war während der Versuche möglichst konstant gehalten.

3. Elektrolyse der Ameisensäure.

Die Zersetzung der Ameisensäure durch Elektrolyse wurde von Bunge²⁾, Jahn³⁾ und Petersen⁴⁾ untersucht. Nach Jahn ist der anodische Vorgang bei der Elektrolyse in der

1) Diese Zeitschrift 8, 532.

1) Siehe Kohlrausch, Wied. Ann. 60, 315 bis 331.

2) Chem. Centralblatt 1881, 104.

3) Ann. der Physik und Chemie, 37, 408.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie, 33, 106.

Lösung: n. H_2SO_4 , n. $HCOOH$. Menge: 135 ccm. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.

Temperatur: 25°.

Versuch 1.

Anode glatt.

Versuch 2.

Anode platinirt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Ameisensäure	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Ameisensäure
1 Min.	2,62	1,7	—	—	Anfangs starkes Schwanken, dann rasches Steigen.				
4 "	2,64	—	—	—	15 Min.	1,9	1,24	—	—
10 "	2,63	—	—	—	20 "	2,07	—	—	—
15 "	2,65	—	—	—	25 "	2,13	—	—	—
20 "	2,66	—	—	—	30 "	2,17	—	82,5	—
30 "	2,66	—	39,8	—	75 "	2,23	—	83,7	—
2 Std.	2,645	—	43,2	—	2 Std.	2,27	—	81,9	—
4 "	2,57	—	56,8	—	3 "	2,3	—	78,2	—
5 "	2,485	—	66,9	0,64 norm.	4 "	2,3	—	75	0,52
6 1/2 "	2,43	—	68,7	—	Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.				
7 1/2 "	2,4	—	64,5	—	4 1/2 Std.	2,32	—	—	—
8 "	2,4	—	61,8	0,33 "	4 3/4 "	—	—	83,5	—
Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.					6 "	2,33	—	81,3	—
8 1/2 Std.	2,4	1,7 — 1,8	67	—	8 "	2,335	1,76	—	—

Weise aufzufassen, dass die Anionen der Ameisensäure $HCOO$ nach ihrer Entladung teilweise mit H_2O unter Sauerstoffentwicklung wieder Ameisensäure geben, teilweise zu CO_2 und H_2O oxydiert werden. Bei der Elektrolyse einer konzentrierten Natriumformiatlösung erhielt Jahn Wasserstoff an der Kathode und Kohlensäure an der Anode und keinen Sauerstoff. Petersen stellte den Einfluss der Stromdichte und Konzentration fest und fand, dass durch Erhöhung beider Faktoren auch die Stromausbeute an Kohlensäure wächst. Diese Untersuchungen wurden an glatten Platinanoden ausgeführt.

Da es bei meinen Versuchen darauf ankam, aus dem Verlauf der Klemmenspannung Schlüsse auf die etwaigen Änderungen des Anodenpotentials zu ziehen, musste darauf geachtet werden, dass der Widerstand des Elektrolyten infolge des Verbrauches des Depolarisators möglichst wenig sich ändert. Daher wurde Wert darauf gelegt, in verhältnismässig stark schwefelsaurer, bezw. alkalischer Lösung zu arbeiten.

A. Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Der Verlauf der Klemmenspannung bei den Versuchen 1 u. 2 ist in der Kurventafel I (Fig. 254) graphisch wiedergegeben. Dabei ist die Zeit als Abscisse, und zwar erst in Minuten, dann in Stunden aufgetragen. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die platinirten, die gestrichelten auf die glatte Anode.

Betrachten wir zuerst die Vorgänge an plati-

nierter Anode. Hier steigt die Spannung erst rasch, dann langsam an, ähnlich, wie es Foerster

Kurventafel I.
n. H_2SO_4 , n. $HCOOH$.

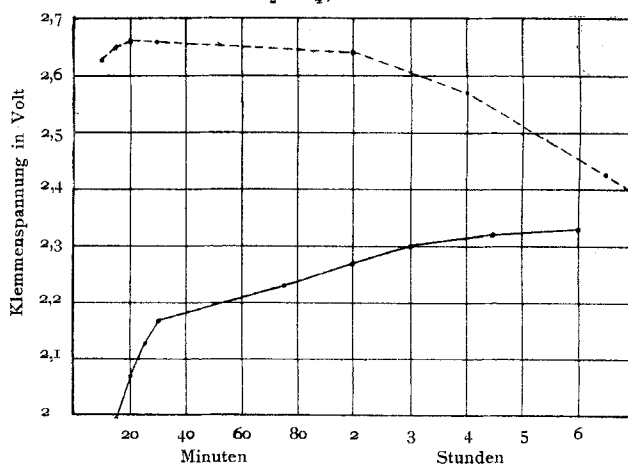


Fig. 254.

und Müller bei der Elektrolyse von Schwefelsäure¹⁾ beobachtet haben. Die an der Anode stürmisch entweichende Kohlensäure scheint auf die Anodenspannung keinen Einfluss auszuüben. Der p -Wert ist anfangs unter der Zersetzungsspannung von n. H_2SO_4 (1,68 Volt), am Schlusse ein wenig über derselben. Da zu Beginn der Elektrolyse eine Gasanalyse wegen der in der Zelle noch vorhandenen Luft nicht vorgenommen werden konnte, war nicht der Nachweis zu erbringen, ob bereits anfangs Sauerstoff entladen

1) Diese Zeitschrift 8, 530.

wurde. Nach 30 Minuten war die Spannung gegen den Anfangswert um 0,27 Volt gestiegen, jetzt zeigte die Analyse, dass sich Sauerstoff entwickelte. Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung ist daher bei der von mir eingehaltenen Konzentration und Stromdichte nicht im Stande, die Sauerstoffentwicklung ganz zu unterdrücken, es tritt an der Anode Kohlensäure neben Sauerstoff auf. Letzterer bewirkt, dass auch hier, ähnlich wie bei der Elektrolyse von reiner $n. H_2SO_4$ ein Spannungsanstieg von 2,17 bis 2,33 Volt stattfindet. Auf die Oxydation hat dieser keinen wesentlichen Einfluss, denn nach 4 Stunden war etwa die Hälfte der Ameisensäure verbrannt und die Oxydation um 8 % gesunken. Nachdem so viel konzentrierte Ameisensäure zugesetzt wurde, dass sie in gleicher Konzentration wie zu Anfang vorhanden war, stellte sich kein anderer als der frühere Oxydationswert ein.

Ganz eigentümlich und vollständig verschieden davon verläuft die Oxydation an glatter Anode. Die Spannung ist nach 15 Minuten um 0,73 Volt höher als an platinierter Anode, also etwa um ebensoviel, als es bei Abwesenheit von Ameisensäure der Fall sein würde, erreicht nach 20 Minuten einen höchsten Wert von 2,66 Volt, behält diesen eine Zeit lang konstant bei, um dann regelmässig, erst langsam, schliesslich rascher auf den Wert 2,4 Volt zu sinken, auf dem sie nunmehr verharret.

Nach 8 Stunden beträgt der Spannungsunterschied zwischen der glatten und platinieren Anode nur 0,07 Volt, d. h. nicht mehr, als nach

Lösung: 2 n. $HCOOH$. Menge: 135 ccm.

Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.

Temperatur: 25°.

Versuch 3.
Anode glatt.

Versuch 4.
Anode platiert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen- tration	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen- tration
3 Min.	6,55	—	—	3 Min.	4,95	—	—
10 „	6,64	—	—	10 „	5,15	—	—
15 „	6,68	—	—	30 „	5,3	98,5	—
20 „	6,69	—	—	60 „	5,4	99	—
25 „	6,7	—	—	90 „	5,6	98,8	—
30 „	6,7	54,2	—	2 Std.	6	97	1,75 n.
75 „	6,78	61,4	—	4 „	6,6	95,6	—
105 „	6,8	64	1,77 n.				
2 1/2 Std.	6,8	71,4	1,63 „				
6 1/2 „	7,14	84,2	—				
8 „	7,48	88,3	1,19 n.				
9 „	7,7	84	1,01 „				

Foerster und Müller durch die an glatter Anode eintretenden Verarmungen ungefähr bewirkt werden müsste. In demselben Masse, wie die Spannung sinkt, steigt die Oxydation von 40 auf 67 Prozent der anodischen Stromarbeit.

Ganz ähnlich verhält sich reine Ameisensäure an glatter und platinierter Elektrode wie Versuche 3 und 4 zeigen.

B. Elektrolyse der Ameisensäure in wässriger Lösung.

Wenn auch die Versuche mit platinierter und glatter Anode nicht gut vergleichbar sind, nachdem durch die nahezu 100prozentige Oxydation an platinierter Anode die Flüssigkeit viel rascher verarmt, so erhalten wir doch ein ungefährtes Bild wenigstens über den Oxydationsverlauf. Die zur Verbrennung der Ameisensäure dienende anodische Stromarbeit ist an platinierter Anode wiederum grösser als an glatter, steigt hier aber im Verlauf der Elektrolyse bis nahezu an solche Werte heran, welche auch dort beobachtet worden sind.

Wenn bei der Elektrolyse der Ameisensäure in wässriger Lösung nicht auch die Spannung an glatter Anode sinkt, so rührt dies daher, dass die Konzentration der ohnehin schlecht leitenden Ameisensäure sinkt, der Badwiderstand also stark ansteigt.

Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dass 2 n. $HCOOH$ etwa 26 mal, 1 n. $HCOOH$ etwa 36 mal so schlecht leitet als $n. H_2SO_4$ bei der Temperatur von 25°. Danach sollte sich bei obiger Versuchsanordnung der Widerstand des Elektrolyten zwischen Beginn und Ende des Versuches 3, wo die Konzentrationsänderung etwa 50 % betrug, um höchstens 2,5 Ohm ändern, dies bedeutet bei 1 Amp. Stromstärke 2,5 Volt Spannungszuwachs. Die Spannung ist aber bei Versuch 3, also an der glatten Anode, nur um 1,2 Volt gestiegen, das Anodenpotential muss folglich gesunken sein.

C. Elektrolyse des Natriumformiat.

Ameisensaure Alkalisalze werden durch anodische Oxydation in Karbonate verwandelt. Letztere geben auch bei Gegenwart von Formiaten kleine Mengen von Perkarbonat, zu deren Entstehung ein gewisser, nicht ganz unerheblicher Teil der anodischen Stromarbeit verwendet

wird. Das an der Anode gebildete Perkarbonat giebt bei der von mir getroffenen Versuchsanordnung auch zum Auftreten von kathodischer Reduktion Anlass. Versuche, welche am Schluss genauer beschrieben werden sollen, zeigen, dass ein Ueberschuss von Alkali für die Perkarbonatbildung sehr ungünstig ist. Deshalb wurde die Untersuchung über die Oxydation der Ameisensäuren Salze in einer normalen Natriumformiatlösung ausgeführt, die in Bezug auf Alkali doppelt normal war.

Ist das Natriumformiat vollkommen zu Karbonat oxydiert, so hat man eine 2 n. Sodalösung, welches durch kaustisches Alkali normal ist. Die in irgend einem Augenblick vorhandene Formiatmenge liess sich wegen des Ueberschusses an Alkali nach dem Liebenschens Verfahren durch Kaliumpermanganat nicht bestimmen. Es wurde deshalb statt des Formiats das entstandene Karbonat bestimmt, und zwar in der folgenden Weise:

In ein einseitig zugeschmolzenes, etwa 10 bis 15 ccm fassendes Glasrohr, dessen zweifach durchbohrter Kork einen Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr trug, wurde die zu analysierende Lösungsprobe eingefüllt und durch die aus dem Tropftrichter fliessende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Das entweichende Gas wurde in einer Hempelschen Bürette über Quecksilber aufgefangen. Mittels Durchsaugens kleiner Luftmengen durch die im Zersetzungsgefäss verbliebene Flüssigkeit wurden die letzten Spuren der noch zurückgebliebenen Kohlensäure in die Bürette übergetrieben und alsdann die hier angesammelte Menge der letzteren durch Absorption in der Kalipipette bestimmt. Die bei der Elektrolyse alkalischer Formiatlösungen erhaltenen Ergebnisse sind die folgenden (siehe die Versuche 5 bis 8).

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass die Verhältnisse viel einfacher liegen als bei der Elektrolyse in saurer Lösung. Der anfängliche und spätere Anstieg der Klemmenspannung, also auch wohl des Anodenpotentials, sowie die Spannungsdifferenz, bei Benutzung einer glatten und einer platinirten Anode, entsprechen ungefähr den von Foerster und Müller¹⁾ bei der Elektrolyse von $NaOH$ gemachten Beobach-

Elektrolyse von n. $HCOONa$ und 2 n. KOH .
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Flüssigkeitsmenge: 135 ccm.
Versuche bei 0 bis 2°.

Versuch 5. Anode glatt.				Versuch 6. Anode platinirt.			
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen- tration von $HCOONa$	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen- tration von $HCOONa$
$\frac{1}{2}$ Std.	2,95	89,1	—	$\frac{1}{2}$ Std.	2,33	86,1	—
1 "	3,03	88,7	—	1 "	2,38	86,7	—
2 "	3,07	83,9	—	$1\frac{1}{2}$ "	2,42	87,5	—
3 "	3,08	78,9	—	$2\frac{1}{4}$ "	2,47	86,4	—
4 "	3,1	72,1	0,55 n.	3 "	2,49	84,5	—
$5\frac{1}{4}$ "	3,1	63,1	—	$3\frac{1}{2}$ "	2,52	83,4	—
$6\frac{3}{4}$ "	3,12	45	—	4 "	2,52	82	0,545 n.
8 "	3,12	24,4	0,27 n.	$4\frac{1}{2}$ "	2,54	—	—
				$5\frac{1}{2}$ "	2,6	63	—
				7 "	2,66	28,8	—
				8 "	2,7	15	0,28 n.

Versuche bei 25°.

Versuch 7. Anode glatt.			Versuch 8. Anode platinirt.		
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Strom- ausbeute	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Strom- ausbeute
2 Min.	2,38	—	1 Min.	2,04	—
3 "	2,42	—	2 "	2,06	—
5 "	2,49	—	4 "	2,08	—
10 "	2,59	—	6 "	2,1	—
13 "	2,63	—	12 "	2,13	—
15 "	2,66	—	15 "	2,14	—
20 "	2,59	—	23 "	2,16	—
25 "	2,72	—	30 "	2,17	84,3
30 "	2,73	90	35 "	2,18	—
45 "	2,8	—	45 "	2,2	—
60 "	2,81	92	60 "	2,22	—
$3\frac{1}{2}$ Std.	2,88	89,7	$1\frac{1}{2}$ Std.	2,24	88,4
$4\frac{1}{4}$ "	2,83	85,5	5 "	2,39	76,4
			$7\frac{1}{2}$ "	2,53	33,3

Der Strom wird 1 Minute unterbrochen, die Spannung geht auf 2,49 Volt zurück.

$4\frac{1}{2}$ Std.	2,65	84,3
$4\frac{3}{4}$ "	2,85	80,5
$5\frac{1}{4}$ "	2,88	75,1
6 "	2,9	56,1

tungen, wenn auch der durchschnittliche Betrag der Spannungsdifferenz, 0,42 bis 0,65 Volt, etwas kleiner ist, als er bei der Elektrolyse reiner Natronlauge gefunden wurde (0,67 bis 0,76 Volt). Der Oxydationsverlauf ist bei beiden Anodenarten ziemlich übereinstimmend. An glatter Anode ist die Oxydation wohl infolge des höheren Potentials anfangs etwas stärker als an platinierter. Die zur Oxydation verwendete Stromarbeit nimmt in beiden Fällen in dem Masse anfangs langsamer, später schneller ab, wie der Verbrauch des Ameisensäuren Salzes fortschreitet.

1) Diese Zeitschr. 8, 533.

Der in saurer Lösung an glatter Anode beobachtete Spannungsabfall tritt hier nicht ein.

4. Elektrolyse der Oxalsäure.

Dass Oxalsäure an der Anode elektrolytisch zu Kohlensäure oxydiert wird, ist längst bekannt. Der Vorgang erfolgt, wie ich mich durch Analysen des aus der Zelle entweichenden und über Quecksilber aufgefangenen Gases überzeugte, glatt in dem Sinne der Gleichung: $H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2$; d. h., wenn kein Sauerstoff entweicht, enthält das Zellengas auf 1 Vol. H_2 2 Vol. CO_2 , aber keine Spur CO .

Oettel¹⁾ fand, dass bei kleinerer Stromdichte die für diesen Oxydationsprozess verbrauchte Stromarbeit grösser ist, als bei höherer Stromdichte. Kürzlich stellte Ackerberg²⁾ fest, dass an glatter Anode die Oxydation der Oxalsäure gering war, während unter sonst gleichen Umständen an platinierter Anode der Prozess nahezu 100prozentige Ausbeute lieferte.

Ich habe unter den in der Einleitung erwähnten Gesichtspunkten diese Dinge etwas eingehender verfolgt. Zu diesem Zwecke elektrolysierte ich Oxalsäure in schwefelsaurer und alkalischer Lösung, sowie für sich in wässriger Lösung.

A. Elektrolyse der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung.

Die Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Oxalsäure kann in zweierlei Weise verlaufen. Sie kann an glatter Anode bei niedriger Spannung und hoher anodischer Oxydationswirkung oder bei höherer Spannung und geringerer Oxydationswirkung stattfinden.

Bei dem folgenden Versuch 9 wurde zunächst, um eine möglichste Konstanz des Badwiderstands zu erreichen, bei Gegenwart von etwas fester Oxalsäure gearbeitet, so dass der Elektrolyt 2 n. H_2SO_4 war und in Bezug auf Oxalsäure gesättigt, d. h. 1,33 n. blieb.

Man sieht, die Klemmenspannung schnellte nach etwa einer halben Stunde um 0,85 Volt in die Höhe. Welchen Wert die anodische Oxydation vorher hatte, liess sich hier nicht ermitteln. Bei der höheren Spannung wurde

Versuch 9.

Elektrolyt: 2 n. H_2SO_4 mit Oxalsäure gesättigt.
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Temperatur: 25°. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1,35	—	—
2 "	1,37	—	—
5 "	1,42	—	—
8 "	1,45	—	—
12 "	1,48	—	—
15 "	1,5	0,8 — 0,9	—
23 "	1,52	—	—
28 "	1,6	—	—
30 "	2,45	—	—
40 "	2,47	—	—
45 "	2,48	—	9,3
60 "	2,5	—	9,7
1 1/2 Std.	2,49	—	8
2 1/2 "	2,47	—	—
5 1/4 "	2,46	1,7	—

nur ein geringer Teil des anodisch entweichenden Sauerstoffs zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. An platinierter Anode war die Oxydationswirkung bei 1 Amp. und 0,036 Amp/qcm Stromdichte dauernd 100%, und zwar so lange, als die Konzentration der Lösung in Bezug auf Oxalsäure über 0,4 n. war. Von diesem Punkte an stieg auch hier die Spannung innerhalb einer

Versuch 10.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 , 0,6 n. $H_2C_2O_4$.
Stromdichte: 0,036 Amp/qcm. Temperatur: 25°. Anode platinert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure
1 Min.	1,28	—	—	—
7 "	1,265	—	—	—
13 "	1,27	—	—	—
17 "	1,28	—	—	—
25 "	1,32	—	100	0,42 n.
30 "	1,36	—	—	—
35 "	1,44	—	97,6	—
37 "	1,54	—	—	—
38 "	1,61	—	—	—
40 "	1,69	—	—	—
41 "	1,72	—	—	—
42 "	1,76	—	—	—
43 "	1,81	—	—	—
46 "	1,86	—	—	—
48 "	1,89	—	—	—
55 "	1,96	—	—	—
59 "	1,99	—	—	—
61 "	2,00	—	83,8	—
69 "	2,045	—	—	—
75 "	2,08	—	—	—
80 "	2,1	—	—	—
86 "	2,12	—	62	—
90 "	2,13	—	—	—
95 "	2,145	—	—	—
105 "	2,17	—	—	—
120 "	2,195	—	—	—
128 "	2,2	1,6 — 1,7	—	0,21 n.

1) Diese Zeitschr. 1, 90.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 161.

Viertelstunde bedeutend an, indem gleichzeitig die Oxydationswirkung zurückging.

Diese letztere Thatsache hat auch Ackerberg schon festgestellt¹⁾. Seine Beobachtungen werden im wesentlichen bestätigt durch folgende Versuche, bei welchen eine Lösung von geringerer anfänglicher Oxalsäurekonzentration an platinierter Anode elektrolysiert wurde (siehe Versuch 10).

An glatter Anode lässt sich die anfangs niedrige Spannung um so länger aufrecht erhalten, je niedriger die Stromdichte und je höher die Oxalsäurekonzentration ist. Dies zeigen zwei Vergleichsversuche, welche mit der kleineren Stromdichte von 0,018 Amp/qcm ausgeführt wurden, und von denen derjenige mit platinierter Anode wieder mit niedriger Oxalsäurekonzentration begonnen wurde.

Stromstärke: 0,5 Amp. Stromdichte: 0,018 Amp/qcm.

Temperatur: 25°.

Versuch 11.

Anode glatt.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 ,

n. $H_2C_2O_4$.

Versuch 12.

Anode platinirt.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 ,

0,36 n. $H_2C_2O_4$.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure
1 Min.	1,34	—	—	1 Min.	1,125	—	—
3 "	1,355	—	—	8 "	1,135	—	—
5 "	1,36	—	—	10 "	1,14	—	—
11 "	1,39	—	—	17 "	1,145	100	—
14 "	1,4	—	—	25 "	1,16	—	—
18 "	1,42	—	—	30 "	1,175	—	—
21 "	1,34	—	—	37 "	1,2	—	—
24 "	1,37	100	—	41 "	1,23	—	—
25 "	1,38	—	—	46 "	1,3	—	—
28 "	1,4	—	—	48 "	1,36	—	—
34 "	1,44	—	—	51 "	1,58	—	—
36 "	1,45	—	—	52 "	1,65	—	—
39 "	1,46	100	0,84 n.	53 "	1,68	95	0,26 n.
45 "	1,46	—	—	54 "	1,7	—	—
49 "	1,5	—	—	56 "	1,72	—	—
52 "	1,54	—	—	61 "	1,77	—	—
57 "	2,2	—	—	62 "	1,78	—	—
58 "	2,3	—	—	65 "	1,8	83	—
60 "	2,34	—	—	68 "	1,82	—	—
63 "	2,37	—	—	73 "	1,84	—	—
68 "	2,38	—	—	80 "	1,87	—	—
82 "	2,39	—	—	90 "	1,9	—	—
90 "	2,39	13,6	—	101 "	1,92	66	—
115 "	2,395	11,3	—	132 "	1,985	48,8	0,1 n.
				155 "	2,1	—	—

Der folgende Versuch zeigt schliesslich die anfänglichen Spannungsverhältnisse an glatter und platinierter Anode bei gleicher Konzentration des Elektrolyten und ganz niedriger Stromdichte (0,007 Amp/qcm).

Versuch 13.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 , n. $H_2C_2O_4$.

Stromstärke: 0,2 Amp. Stromdichte: 0,007 Amp/qcm.

Temperatur: 25°.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung		Differenz
	Anode glatt	Anode platinirt	
1 Min.	1,14	1,02	0,12
2 "	1,15	bleibt konstant.	—
4 "	1,16		—
8 "	1,17		—
11 "	1,18		—
15 "	1,185		—
25 "	1,2		—
50 "	1,23		—
60 "	1,23		0,21

Die Ergebnisse der Versuche 11 bis 13 bezüglich des Verlaufes der Klemmenspannung sind in der Kurventafel II (Fig. 255) zur Darstellung ge-

Kurventafel II.

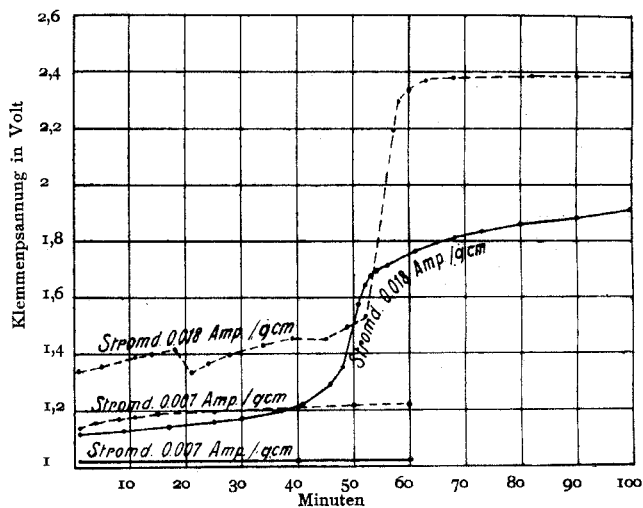


Fig. 255.

bracht. Es beziehen sich wieder die ausgezogenen Kurven auf platierte, die punktierten auf glatte Anoden. Man sieht, die Klemmenspannung ist anfangs stets eine Zeit hindurch kleiner, als zur Zersetzung der Schwefelsäure erforderlich wäre (1,68 Volt). Die Oxalsäure ist dann also ein starker Depolarisator, wie auch der p -Wert erkennen lässt. Bei einer bestimmten Oxalsäurekonzentration reichen aber die an die Anode gelangenden Anteile dieser Verbindung nicht mehr aus, um allen Sauerstoff zu absorbieren. Dann tritt freier Sauerstoff auf, die Oxydationswirkung ist kleiner als 100%, und die Spannungskurve nimmt den Verlauf wie bei der Elektrolyse von reiner Schwefelsäure.

Dieser Punkt tritt an glatter Anode bei viel höherer Oxalsäurekonzentration ein als an plati-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 182.

niertes, und an ein- und derselben Elektrodenart bei um so höherer Oxalsäurekonzentration, je höher die Stromdichte ist. So erfolgt der Anstieg der Spannungskurve an platinierter Anode bei der Stromdichte 0,036 Amp/qcm, wenn die Oxalsäure 0,41 n. ist und bei halb so grosser Stromdichte, wenn der Elektrolyt durch Oxalsäure nur 0,26 n. ist.

An glatter Anode liegt, solange hier die Oxydationswirkung die Sauerstoffentwicklung ausschliesst, die Klemmenspannung, z. B. beim Versuch 13 nur 0,12 bis 0,21 Volt höher als an platinierter Anode. Dieser Unterschied rührt wohl im wesentlichen von der an der glatten Anode vorhandenen Verarmung an Oxalsäure her, ganz ähnlich wie zur Elektrolyse von Jodkalium nach Foerster und Müller¹⁾ an glatter Anode nur etwa 0,07 Volt mehr erforderlich sind als an platinierter Anode, solange dort kein freier Sauerstoff entweicht. Während aber bei der Jodkaliumelektrolyse in diesem Falle an der Anode keinerlei Gas entweicht, umkleidet sich bei der Oxydation der Oxalsäure die glatte Anode dicht mit grossen Kohlensäureblasen, und man sieht, dass durch deren Entwicklung kein erheblicher Anstieg des Anodenpotentials bewirkt wird. Erst die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode, welche sich sofort dadurch ankündigt, dass an Stelle der lange haftenden Blasen der Kohlensäure sehr kleine, schnell entweichende Gasblasen treten, ruft einen starken Anstieg der Spannung hervor, welche auf den zur Sauer-

stoffentwicklung erforderlichen Betrag sich erhebt und schnell darüber hinaus auf diejenige Höhe gegenüber der an platinierter Anode zu beobachtenden Spannung gelangt, welche dem sonst in schwefelsaurer Lösung zwischen beiden Elektrodenarten bestehenden Unterschiede entspricht. Sehr auffallend ist es, wie diesen starken Anstieg ein plötzliches Herabgehen des Oxydationswertes von 100% auf etwa 10% begleitet, während an platinierter Anode nach Beginn der Sauerstoffentwicklung die Oxydationswirkung langsam und stetig abnimmt. Von Interesse war die Frage, ob auch in oxalsaurer Lösung an glatter Anode nach erfolgtem Anstieg ein allmähliches Wiederherabsinken der Anodenspannung und zugleich ein Ansteigen der Oxydationswirkung eintritt. Bei Versuch 9 liess sich eine Andeutung der Erscheinung erkennen. Deutlicher trat sie hervor bei der Oxydation reiner Oxalsäurelösungen.

B. Elektrolyse der Oxalsäure in wässriger Lösung.

Während bei der Elektrolyse der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung das Verschwinden der Oxalsäure, das übrigens an glatter Anode, wie z. B. in Versuch 9, ein äusserst langsames war, nur von geringem Einflusse auf den Widerstand des Elektrolyten sein konnte, ist dies bei den Versuchen ohne Schwefelsäure nicht der Fall, weshalb die während der Elektrolyse eintretende Widerstandsänderung von mir bestimmt wurde. Der Widerstand des Elektrolyten beträgt zu Anfang (2 n. Oxalsäure) bei der Annahme, dass

1) Diese Zeitschr. 8, 534.

Elektrolyt: 2 n. Oxalsäure. Flüssigkeitsmenge: 135 ccm. Temperatur: 25°. Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.

Versuch 14.
Anode glatt.

Versuch 15.
Anode platinirt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
1 Min.	1,89	—	—	—	1 Min.	1,51	—	—	—
3 "	1,98	—	—	—	2 "	1,56	—	—	—
7 "	—	1,2	—	—	15 "	1,57	0,86	—	—
10 "	2,71	—	—	—	30 "	1,575	—	100	—
15 "	2,7	—	—	—	1 Std.	1,59	—	100	—
20 "	2,685	—	—	—	1 3/4 "	1,63	—	100	—
30 "	2,67	—	29,3	—	3 3/4 "	1,88	0,86	100	0,78 n.
45 "	2,655	—	—	—	6 1/4 "	—	1,4?	72,9	0,102 "
60 "	2,64	—	32,6	—					
1 1/2 Std.	2,64	—	35,3	—					
3 "	2,64	—	34	—					
3 1/2 "	2,66	—	32,9	—					
5 3/4 "	2,67	—	32	1,32 n.					

nur das durch die Elektroden gegebene Flüssigkeitsprisma leitet ($28 \text{ qcm} \times 2 \text{ qcm}$) $0,7 \text{ Ohm}$, am Schlusse der Elektrolyse mit glatter Anode ($1,3 \text{ n.}$) $0,87 \text{ Ohm}$. Bei 1 Amp. Stromstärke sollte also infolge dieser Widerstandsänderung die Spannung, da die Stromlinienstreuung vernachlässigt ist, einen Zuwachs von höchstens $0,17 \text{ Volt}$ erfahren. In Wirklichkeit aber nimmt sie eher ab als zu, d. h. ein geringes Sinken des Anodenpotentials ist unverkennbar. In dem Umstande, dass trotz Abnahme der Oxalsäurekonzentration die Oxydationswirkung fast konstant bleibt, kann man auch erkennen, dass die Neigung des anodischen Sauerstoffs zur Oxydation der Oxalsäure im Laufe der Elektrolyse vermutlich zugenommen hat.

Die Oxydation der Oxalsäure in alkalischer Lösung konnte unter den bisher innegehabten Bedingungen wegen der Schwerlöslichkeit des Kalisalzes in alkalischer Lösung nicht untersucht werden. In einer in Bezug auf Oxalsäure $\frac{1}{4}$ normalen, durch KOH normalen Lösung betrug die Oxydation an glatter Elektrode 20 bis 25% , an platinierter 45 bis 50% . Die Klemmenspannung zeigt dasselbe Verhalten wie bei der Elektrolyse von Kalilauge, und das bei der Oxydation des Natriumformiats in alkalischer Lösung Gesagte trifft bei der Oxalsäure ebenfalls zu. Die durch Verbrennung gebildete Kohlensäure wird vom Alkali gebunden und kann daher auf die glatte Anode nicht einwirken.

Die eben beschriebenen Versuche lehren also, dass der Unterschied der Spannung an glatter und platinierter Anode in fast demselben Betrage auftritt, wenn Natronlauge in reinem Zustande oder bei Gegenwart eines bis etwa 90% des anodischen Sauerstoffs absorbierenden Reduktionsmittels elektrolysiert wird, d. h. solange von Kohlensäure freier Sauerstoff an der Anode entweicht. Dies lehren die Versuche 5 bis 8 .

Findet in saurer Lösung starke Depolarisation an der Anode statt, so dass nichts als Kohlensäure entweicht, wie in Versuch 13 , so besteht zwischen glatter und platinierter Anode kein wesentlich grösserer Potentialunterschied, als ihn die stärkeren Verarmungserscheinungen an jener vermuten lassen.

Entweicht in saurer Lösung neben Kohlensäure auch Sauerstoff, so tritt der auch bei Abwesenheit des Reduktionsmittels zu beobachtende

Anstieg der Spannung an glatter Anode über die Spannung an platinierter Anode hervor (Versuch 1 , 2 und 9 bis 12). Die hierbei entstehende Spannungsdifferenz kann sich aber von selbst wieder verringern, indem das Anodenpotential an der glatten Anode, vielleicht durch den Einfluss der Kohlensäure, allmählich herabgeht und sich demjenigen der platinierter Elektrode nähert. Die Annäherung ist eine um so stärkere, je grösser der Gehalt des an der Anode entweichenden Gases an Kohlensäure ist. Dies tritt bei den Versuchen 1 und 2 charakteristisch hervor.

Eine Erklärung dieses merkwürdigen Einflusses der Kohlensäure kann so lange nicht gegeben werden, als die Natur des Spannungsanstieges an glattem Platin so wenig geklärt ist, wie es zur Zeit der Fall ist.

5. Elektrolyse des Kaliumkarbonats.

Constam und Hansen¹⁾ fanden, dass bei der Elektrolyse einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung bei Temperaturen unter -10° sich nach einiger Zeit ein himmelblaues Salz ausscheidet, welches in trockenem Zustand ziemlich beständig ist und, analysiert, der Formel $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ entspricht.

Wie ich schon in Abschnitt 3 C erwähnte, zeigte sich bei der Elektrolyse von ameisen-saurem Natrium, sobald sich eine gewisse Menge Natriumkarbonat gebildet hatte, aktiver Sauerstoff, der auf die Bildung von Perkarbonat zurückzuführen war. Es war auffallend, dass sich bei Gegenwart des reduzierend wirkenden Natriumformiats Perkarbonat bilden konnte. Der Versuch, ob eine Lösung von reinem Perkarbonat, hergestellt durch Auflösen von festem Perkarbonat in Wasser, Natriumformiat zu oxydieren vermag, zeigte, dass dies thatsächlich nicht der Fall war.

Im Anschlusse an die Versuche von Constam und Hansen, welche mit Verwendung eines Diaphragmas bei ganz niedriger Temperatur und hoher anodischer Stromdichte die günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Perkarbonats ausforschten, untersuchte ich den Einfluss der Platinierung bei der Elektrolyse einer verdünnten Pottaschelösung, wobei auf die Beobachtung der Spannungsverhältnisse das Hauptaugenmerk gerichtet war. Ferner wurde die Möglichkeit der

1) Diese Zeitschrift **3**, 137.

Elektrolyt: K_2CO_3 2 n. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm. Temperatur: 0 bis 20.

Versuch 16.

Anode glatt.

Versuch 17.

Anode platiert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio- sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio- sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
$\frac{1}{4}$ Std.	3,06	22,5	7,1	—	$\frac{1}{4}$ Std.	2,73	4	0	—
$\frac{1}{2}$ "	3,09	20,7	9	—	$\frac{1}{2}$ "	2,76	3,1	2,1	—
$\frac{3}{4}$ "	3,1	21,3	12,3	—	$\frac{3}{4}$ "	2,76	—	—	—
1 "	3,1	20,8	13,8	—	1 "	2,76	5,7	3,1	1,1
$1\frac{1}{2}$ "	3,12	24,3	16,9	—	$1\frac{1}{2}$ "	2,78	—	—	—
3 "	3,12	23,9	21,8	—	$1\frac{1}{2}$ "	2,78	7,9	5,6	—
$3\frac{1}{2}$ "	3,12	23,8	22,4	—	2 "	2,78	8	5,9	1,8
$5\frac{1}{2}$ "	3,16	27,3	24	—	$2\frac{1}{2}$ "	2,79	9,1	7,4	—
6 "	3,16	26,8	24	—	3 "	2,79	9,1	7,9	2,5
$6\frac{1}{2}$ "	3,16	25,3	24,5	—	4 "	2,8	10,2	9,1	2,8
7 "	3,16	24,6	24,4	8,9	$5\frac{1}{2}$ "	2,81	10	9,7	2,7
					$6\frac{1}{2}$ "	2,82	10	9,2	2,3
					$7\frac{1}{2}$ "	2,81	10,4	10,9	2,5

Entstehung des Perkarbonats in alkalischer und saurer Lösung untersucht. Wie bei den früheren Versuchen waren Anoden- und Kathodenraum nicht getrennt, weshalb sich durch die Reduktionswirkung an der Kathode die Lösung nur bis zu einem bestimmten Grade an Perkarbonat, resp. Wasserstoffsuperoxyd, in welches ein Teil des Perkarbonats durch das frei gewordene Alkali möglicherweise übergang, anreichern konnte. Das Maximum an aktivem Sauerstoff war erreicht, wenn Oxydations- und Reduktionswirkung gleich, die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff mithin Null wurde. Aus dem Vergleiche dieser Werte und der durch Titration bestimmten Mengen des gebildeten aktiven Sauerstoffs konnte der Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die Bildung des Perkarbonats festgestellt werden. Die zeitweise ausgeführte Bestimmung des aktiven Sauerstoffs geschah in der Weise, dass ich die während der Elektrolyse entnommene Probe in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung einfließen liess. Zur Beschleunigung der Jodausscheidung wurde eine Spur Molybdänsalzlösung zugefügt, und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ n. Thiosulfatlösung titriert. Für die Versuche verwendete ich eine doppelt normale Pottaschelösung. Die Arbeitsbedingungen waren sonst die gleichen wie bei den bisherigen Versuchen.

A. Elektrolyse einer neutralen Lösung.

Diese Tabellen geben ein ungefähres Bild über den Oxydationsverlauf und die Spannungsverhältnisse an glatter und platinierter Anode. Die Spannungsdifferenz beträgt nach $5\frac{1}{2}$ Stunden

0,35 Volt und ist fast halb so gross als der in einer gleich konzentrierten Alkalilösung von Foerster und Müller gefundene Wert. Die Oxydation ist, wie zu erwarten, an glatter Anode viel höher, sie beträgt 27 %, an frisch platinierter Anode schliesslich etwa 10 %. Die Platinierung gewährt der Elektrode eine viel grössere Oberfläche, wodurch die für die Vereinigung der KCO_3 -Ionen nötige Stromdichte erniedrigt wird; ausserdem kommt auch die katalysierende Wirkung des Platinschwamms in Betracht. Immerhin ist es interessant, dass sich Perkarbonat auch an platinierter Anode bilden kann, während dies bei Persulfat nicht der Fall ist. Die ungenügende Durchmischung des Elektrolyten hat zur Folge, dass die durch Titration und durch die Gasanalyse gefundenen Werte schwanken.

Polarisiert man eine platierte Anode zunächst in reiner Kalilauge und benutzt sie dann in der Karbonatlösung, so ist die Spannung, also das Anodenpotential, von Anfang an höher als an frisch platinierter Anode, und die Perkarbonatbildung erfolgt mit etwas höherer Strom-

Versuch 18.

Platierte Anode, 24 Stunden in Kalilauge anodisch polarisiert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio- sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
$\frac{1}{4}$ Std.	2,86	—	—	—
$\frac{1}{2}$ "	2,88	7,4	3,9	1,4
1 "	2,89	7	4,3	—
$1\frac{1}{2}$ "	2,9	8,2	1,3	—
2 "	2,91	10,6	8,5	2,4
3 "	2,91	11	11,2	3,2
5 "	2,91	10,9	14,3	3,6

Versuche bei höherer Stromdichte.

Versuch 19.

Glatte Gitteranode, platinierter Kathodenbleche.

Versuch 20.

Glatte Gitteranode und glatte Gitterkathoden.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
$\frac{1}{2}$ Std.	3,39	51,3	20,1	—	$\frac{1}{2}$ Std.	4,12	50	13,6	—
1 "	3,38	52,4	28,2	10	1 "	4,12	44,4	20	10,7
2 "	3,37	36,1	34,6	12,6	2 "	4,13	35,4	27	1,5
3 "	3,36	39	36,6	13	3 "	4,12	35	27,6	16,3
6 "	—	37,9	38,8	12,4	6 "	—	25,6	29,6	1,5
					Ohne Stromunterbrechung wird 0,2 g Kaliumchromat zugesetzt				
					7 Std.	4,12	18,4	—	20,1
					$7\frac{1}{2}$ "	4,12	9,7	—	18,9

Elektrolyt: 2 n. K_2CO_3 , n. KOH . Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0,036 Amp/qcm. Temperatur 0 bis 2°.

Versuch 21.

Anode glatt.

Versuch 22.

Anode platinert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
$\frac{1}{4}$ Std.	3,06	—	—	—	$\frac{1}{4}$ Std.	2,4	—	—	—
$\frac{1}{2}$ "	3,07	0,6	1,6	—	$\frac{1}{2}$ "	2,45	1,0	0	—
$\frac{3}{4}$ "	3,08	2,7	1,3	—	1 "	2,5	0	0	0,1
1 "	3,08	1,7	2,2	0,9	$1\frac{1}{2}$ "	2,52	0	0	—
$1\frac{1}{2}$ "	3,08	0	3	—	2 "	2,6	—	—	0,1
2 "	3,08	1,6	1,8	0,9	—	—	—	—	—
$4\frac{3}{4}$ "	3,08	1,6	1,6	0,9	—	—	—	—	—

ausbeute als an einer solchen. Versuch 18 gibt hierüber Aufklärung.

Diese Versuche demonstrieren den Einfluss der anodischen Stromdichte auf die Oxydation, der kathodischen Stromdichte auf die Reduktion. Die Perkarbonatbildung wird bei Verwendung einer Gitteranode anstatt eines glatten Bleches gesteigert, die Reduktionswirkung durch eine Gitterkathode herabgemindert und durch Chromatzusatz vollständig beseitigt, wodurch ebenfalls die Perkarbonatbildung steigen muss. Hierdurch hätte man ein Mittel in der Hand, Perkarbonat ohne Diaphragma ebenso wie Persulfat¹⁾ darzustellen, wenn nicht mit der Anreicherung an Alkali die Perkarbonatbildung immer mehr erschwert würde, so dass es zur Ausscheidung dieses Salzes gar nicht kommen kann. Eine Neutralisation des Alkalis durch Einleiten von Kohlensäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, der, wie bei der Elektrolyse in saurer Lösung gezeigt werden wird, ebenfalls schädigend wirkt, ist schwer durchführbar; ausserdem verliert das kathodische Diaphragma von Chromoxyd allmählich seine Wirksamkeit.

1) Vergl. E. Müller und O. Friedberger, diese Zeitschr. 8, 230.

B. Elektrolyse in alkalischer Lösung.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass bei überschüssiger Kalilauge die Perkarbonatbildung auf ein Minimum herabgedrückt wird, was darin seine Ursache haben kann, dass die Anionen der Kohlensäure schwerer entladbar sind als die im Ueberschusse vorhandenen Hydroxylionen. Der Spannungsunterschied zwischen glatter und platinierter Anode ist bei Gegenwart von Kalilauge grösser als in neutraler Lösung.

C. Elektrolyse in saurer Lösung.

Versuch 23.

Elektrolyt: 2 n. $KHCO_3$. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0,036 Amp/qcm. Temperatur 0 bis 2°. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten.
$\frac{1}{2}$ Std.	3,5	—
1 "	3,49	0,4
$1\frac{1}{2}$ "	3,49	—
2 "	3,48	1,2
$2\frac{1}{2}$ "	3,39	—
3 "	3,29	3,7
6 "	3,18	4,7
$8\frac{1}{2}$ "	3,12	4,8
24 "	—	4,8

Perkarbonat bildet sich hier im Anfang sehr wenig, da jedoch Kohlensäure entweicht, wird

die Lösung immer weniger sauer, und die Oxydation steigt, was aus dem Anwachsen der verwendeten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung zu ersehen ist.

Um über die Menge des aus dem Elektrolyten entwichenen Kohlensäuregases im klaren zu sein, bestimmte ich zu Beginn und nach $8\frac{1}{2}$ Stunden, von welcher Zeit an keine Kohlensäure mehr zur Entwicklung kam, die in der Lösung vorhandene Kohlensäuremenge, wobei ich fand, dass der Elektrolyt am Schlusse noch aus ungefähr 9 Teilen $KHCO_3$ und 1 Teil K_2CO_3 bestand.

Auffallend ist auch hier der Spannungsabfall an der glatten Elektrode bis fast zur Klemmenspannung, welche in Versuch 16 bei der Elektrolyse von K_2CO_3 in neutraler Lösung erhalten wurde, obwohl der Gehalt an $KHCO_3$ bei weitem überwiegt. Auf eine Verringerung des Leitungswiderstandes ist dieses Verhalten nicht zurückzuführen, da Widerstandsmessungen von Kaliumbikarbonat und -Karbonatlösungen, die in Bezug auf Kalium zweifach normal waren, das Verhältnis 79:78 ergaben, und in diesem Falle nur ein Zehntel dieser Differenz in Betracht käme.

Um die Bildung des Perkarbonats in saurer Lösung unter konstanten Verhältnissen zu beobachten, wurde während der Elektrolyse einer zweifach normalen Kaliumbikarbonatlösung ein gleichmässiger Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten geleitet.

Elektrolyt: 2 n. $KHCO_3$ mit CO_2 während der Elektrolyse gesättigt.

Versuch 24.

Anode glatt.

Versuch 25.

Anode platinirt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm $\frac{1}{100}$ n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1 Min.	3,46	—	1 Min.	2,79	—
$\frac{1}{4}$ Std.	3,5	0,6	$\frac{1}{2}$ Std.	2,94	0,1
$\frac{1}{2}$ „	3,47	1	$\frac{3}{4}$ „	3	—
$3\frac{1}{2}$ „	3,27	0,9	$1\frac{1}{2}$ „	3,06	0,1

Die Perkarbonatbildung ist hier andauernd sehr gering, bei der platinirten Anode nur in Spuren nachzuweisen. Auch hier findet an der glatten Anode ein starker Potentialabfall statt, was ich schon einige Male zu beobachten Gelegenheit hatte, wenn sich Kohlensäure in grösserer Menge an der glatten Anode entwickelt.

Um kurz zu rekapitulieren, verläuft die Perkarbonatbildung am günstigsten in neutraler Lösung, wird durch einen Ueberschuss von OH -Ionen und die Anwesenheit von Bikarbonat geschädigt und durch die Platinierung der Anode stets bedeutend herabgedrückt.

Für die auch hier beobachteten eigentümlichen Spannungsverhältnisse an der glatten Anode lässt sich ebensowenig wie bei der Elektrolyse von Oxalsäure und Ameisensäure zur Zeit eine bestimmte Erklärung abgeben.

(Eingegangen: 29. Oktober.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Annalen der Physik **9**, Heft 4, 781—792. E. Warburg.

Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff. (B. f.)

ib. 854—886. F. Streintz. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. (B. f.)

ib. 919—938. W. Schmidt. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen. (B. f.)

Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, Heft 1, 1—17. J. Koppel. Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats. Durch systematische Löslichkeitsversuche gelangte Verf. zu einem Salze $CuSO_4Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$, welches oberhalb $16,7^\circ$ aus Na_2SO_4 und $CuSO_4$ entsteht und in Gegenwart der Lösung beständig bleibt. Es kommt in der Natur als Kröhnkit vor. H. D.

ib. 50—59. G. Preuner. Ueber die Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette. (B. f.)

ib. 60—68. J. B. Goebel. Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen. (B. f.)

ib. 81—109. E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. I.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, Heft 17, 3593—3598. G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. IV. Vergl. S. 877.

ib. 3608—3612. F. Giesel. Ueber Radium und radioaktive Stoffe.

ib. 3612—3619. O. Ruff und W. Plato. Zur Darstellung des Calciums. (B. f.)

Zeitschr. f. anorgan. Chemie **32**, Heft 4, 385—403. F. Plzák. Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässriger Natronlauge. (B. f.)

ib. 464—469. M. Vézes und J. Lababut. Apparat zur Darstellung reinen Wasserstoffs. (B. f.)

Wien. Anz. **82**, 34—36. R. Wegscheider. Ueber den Einfluss der Konstitution auf die Affini-