

Über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate;¹⁾

von

K. Brand und J. E. Ramsbottom.

Die Salze der Übermangansäure — vor allem das Kaliumpermanganat — sind sowohl in der chemischen Technik, als auch beim wissenschaftlichen Arbeiten sehr geschätzte und häufig angewandte Oxydationsmittel. Wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften findet Kaliumpermanganat außerdem medicinische Anwendung. In England gibt man für diese Zwecke dem Natriumpermanganat den Vorzug, welches in sehr konzentrierten Lösungen — Natriumpermanganat ist im Gegensatz zum Kaliumpermanganat sehr leicht löslich in Wasser — dispensiert wird. Diese Dispensationsform des Natriummanganats dürfte übrigens die Handhabung des geschätzten Desinfektionsmittels seitens der Ärzte und Laien wesentlich erleichtern.

Als Ausgangsmaterial für die Alkalipermanganate dienen die entsprechenden Alkalimanganate, welche entweder auf chemischen, oder aber auf elektrochemischen Wege in jene übergeführt werden können. Rein chemisch gelingt diese Umwandlung der Manganate durch Sättigen ihrer Lösung mit Kohlensäure oder aber mit Chlor. Beim Arbeiten mit Kohlensäure vollzieht sich folgende Umsetzung:²⁾

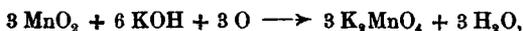


Es werden also nur $\frac{2}{3}$ des angewandten Manganats in Permanganat übergeführt, während $\frac{1}{3}$ in Braunstein verwandelt

¹⁾ Unsere Arbeit lag in der Hauptsache im Manuskript schon fertig vor, als Askensasy und Klonowsky im letzten Hefte der Z. f. Elektrochem. (1910, S. 170) Mitteilung über den gleichen Gegenstand machten. Wir halten trotz dieser Veröffentlichung eine Publikation unserer Versuche für angebracht, da wir zum Teil unter anderen Versuchsbedingungen als die genannten Herren arbeiteten. Eine weitere Vervollständigung unserer Untersuchung behalten wir uns vor.

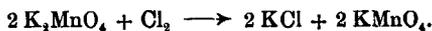
²⁾ S. Dammer, Handb. der anorgan. Chemie.

wird. Da beispielsweise das Kaliummanganat durch Verschmelzen von Braunstein mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung entsteht:



so wird bei der Permanganatgewinnung aus Manganat durch Einleiten von Kohlensäure $\frac{1}{3}$ des aufgeschlossenen Braunsteins zurückgewonnen. Obendrein geht das bei der Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat entstehende Kaliumhydroxyd als solches verloren, da es Kohlensäure bindet. Das Verfahren ist also recht unrentabel.

Leitet man Chlor — Chlor kann auch durch Brom ersetzt werden — in eine Kaliummanganatlösung ein, so findet folgende Umsetzung statt:



Wenn bei dieser Methode auch die gesamte Menge des aufgeschlossenen Braunsteins in Kaliumpermanganat übergeht, so hat sie doch den Nachteil, daß nebenbei Kaliumchlorid¹⁾ entsteht, also eine Verbindungsform des in den Prozeß eingeführten Kaliumhydroxyds, die eine Regeneration desselben mit Kalk unmöglich macht.

Diesen älteren chemischen Permanganatdarstellungsverfahren reihen sich die jetzt in der Technik vielfach angewandten elektrochemischen Methoden an. Wenn auch die ersten Nachrichten über die anodische Oxydation der Manganate bis zum Jahre 1884 zurückreichen, so sind andere als Patentangaben in der Literatur über diesen Gegenstand nicht zu finden. Unsere Kenntnis von diesem interessanten Prozesse fußt also nur auf dem Inhalt der Patentschriften. Im folgenden seien die wichtigsten Angaben über die elektrochemische Permanganatgewinnung mitgeteilt, soweit sie im Chem. Centralblatte referiert sind.

Die erste Fabrik, die sich die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate patentamtlich schützen ließ, war die chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering. Nach den Angaben des D. R. P. 28782 (1884)²⁾ werden die Elektroden durch eine poröse Scheidewand von einander ge-

¹⁾ Nebenher entstehen wohl auch K₂OCl bzw. KClO₃.

²⁾ Vergl. Ber. Ref. S. 451 vom Jahre 1884.

trennt und der Kathodenraum mit Wasser, der Anodenraum hingegen mit der alkalischen Manganatlauge beschickt. Das an der Anode gebildete Kaliumpermanganat fällt im Verlaufe der Elektrolyse aus, während sich im Kathodenraum Kalilauge anreichert.

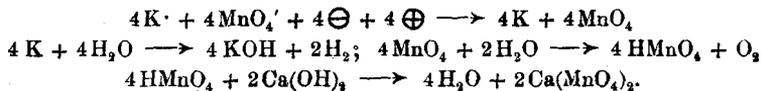
Um die Gewinnung von festem Kaliumpermanganat kontinuierlich zu gestalten, haben die Salzbergwerke Neu-Staßfurt dieses Verfahren etwas modifiziert und auf diese Änderung den Schutz des D. R. P. 101710¹⁾ (1898) erhalten. Bei diesem Verfahren reichert man den Gehalt der Anodenflüssigkeit an Kaliumpermanganat und Kalilauge durch fortgesetzten Zusatz von fester Kaliummanganatschmelze im Verlaufe der Elektrolyse so an, daß sich das in konzentrierter Kalilauge fast unlösliche Kaliumpermanganat in fester Form abscheidet. Zur Erreichung dieses Effekts werden siebartige Gefäße, die mit fester Manganatschmelze gefüllt sind, in die Anodenkammer gehängt. In dem Maße, wie Kaliummanganat durch Oxydation aus der Anodenlösung verschwindet, wird die Schmelze von dieser ausgelaugt. Hat sich eine genügende Menge festen Kaliumpermanganats abgeschieden, so wird dieses durch eine geeignete Vorrichtung am Boden des Anodenraums entfernt, ohne die Elektrolyse zu unterbrechen. Wir kommen später nochmals auf dieses Verfahren zu sprechen.

Im D. R. P. 145368 (1901)²⁾ wird der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ein Verfahren zur Darstellung der Permanganate der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalilauge, Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Chlor geschützt. Die Gewinnung von Calciumpermanganat gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen. Der durch ein Diaphragma vom Anodenraum getrennte Kathodenraum wird mit verdünnter Kalilauge beschickt. In den Anodenraum bringt man eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat, die man durch eingehängte Siebtöpfe mit festem Kaliumpermanganat auf ihrem Sättigungsgrad erhält. Bei der Elektrolyse wandern die Kaliumionen in den Kathodenraum,

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1899, S. 255; C.-Bl. 1899, I, S. 1117; Z. f. Elektrochem. 5, 443 (1898/99); J. d. Elektrochem. 6, 356 (1899).

²⁾ C.-Bl. 1903, II, S. 1097; Z. f. angew. Chem. 1903, S. 1063.

wo sie nach ihrer Entladung an der Kathode mit dem Lösungswasser Kalilauge und Wasserstoff liefern. Die an der Anode entstehende freie Übermangansäure wird fortgesetzt durch Zufügen von aufgeschlämmten Calciumhydroxyd neutralisiert.



Bei richtig geleitetem Calciumhydroxydzusatz soll ein Verschlammten des Diaphragmas nicht zu befürchten sein. Hat sich die Anodenflüssigkeit genügend mit Calciumpermanganat angereichert, so unterbricht man die Elektrolyse und trennt noch vorhandenes Kaliumpermanganat durch Umkristallisieren vom Calciumpermanganat. An Stelle des Calciumhydroxyds kann man auch Calciumchlorid, an Stelle der Kalilauge im Kathodenraum Kaliumchlorid anwenden. In diesem Falle entsteht an der Anode Chlor als Nebenprodukt. Das Kaliumpermanganat soll auch durch Kaliummanganat zu ersetzen sein.

Die Gewinnung von Manganaten und Permanganaten aus Braunstein in einer Operation wurde Dieffenbach im D.R.P. Nr. 195 323¹⁾ geschützt. Läßt man auf Kaliummanganat Wasser einwirken, so findet Zersetzung desselben in Kaliumpermanganat und Braunstein im Sinne folgender Gleichung statt:



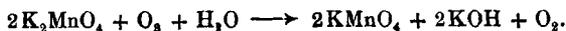
Wie Dieffenbach fand, ist diese Reaktion umkehrbar. Erhitzt man daher Braunstein — am besten Braunstein in hydratisierter Form — mit Kalium- oder Natriumpermanganat in Gegenwart von konzentrierter Kali- oder Natronlauge, so findet Bildung von Kalium- bzw. Natriummanganat statt. Da bei dem langsamen Verlauf dieser Reaktion das Kaliumpermanganat auch mit Kalilauge unter Sauerstoffentwicklung in Kaliummanganat übergeht, so sorgt man dafür, daß stets nur eine geringe Menge derselben vorhanden ist, fügt es also der Mischung von Braunstein und Kalilauge allmählich zu. Den gleichen Effekt erzielt man auch, wenn man nicht direkt von Kaliumpermanganat ausgeht, sondern dieses in dem Maße, wie es nötig ist, durch Elektrolyse aus Kaliummanganat erzeugt. Man elektrolysiert beispielsweise eine heiße Mischung von

¹⁾ C.-Bl. 1908, I, S. 1110. -

30—40 Prozent. Kalilauge, Braunstein und wenig Kaliummanganat unter kräftigem Umrühren. Das Kaliummanganat geht in Permanganat über, welches unter Rückbildung des ersteren den Braunstein in Kaliummanganat überführt. Das auf diese Weise verbrauchte Kaliumpermanganat wird von dem elektrischen Strom regeneriert. Ist aller Braunstein verschwunden, so geht bei genügend lange dauernder Elektrolyse das gesamte Kaliummanganat in Kaliumpermanganat über. Die Reaktion zwischen Braunstein und Kalilauge kann auch durch Kaliumferricyanid eingeleitet werden. Dieses geht hierbei in Kaliumferrocyanid über, das vom Strom wiederum in Kaliumferricyanid verwandelt wird. In dem Maße, wie sich die Anodenflüssigkeit an Kaliummanganat bzw. Kaliumpermanganat anreichert, überwiegt dessen Wirkung über die des Kaliumferricyanids.

Im D. R. P. 105008 (1898)¹⁾ beschreibt Deissler einen Apparat, der ohne Anwendung eines Diaphragmas die Gewinnung von Kaliumpermanganat aus Kaliummanganat gestattet. Die Anordnung ist hier so getroffen, daß die Anoden- und Kathodenflüssigkeit auf Grund ihres verschiedenen spez. Gewichts von einander getrennt werden.

Der Vollständigkeit halber sei hier auch noch auf die Überführung von Manganaten in Permanganate mit Hilfe von Ozon hingewiesen, welche von den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld im D. R. P. 118232 (1901)²⁾ beschrieben wurde:



Die Darstellung von Kaliumpermanganat durch Elektrolyse von Kalilauge unter Verwendung manganhaltiger Anoden³⁾ dürfte für die Technik nicht in Betracht kommen.

Die folgende Arbeit wurde ausgeführt, um einen Einblick in den Verlauf der anodischen Oxydation von Alkalimanganaten zu gewinnen.

¹⁾ Jahrb. d. Elektroch. 6, 357 (1899).

²⁾ C.-Bl. 1901, I, S. 600; Z. f. angew. Chem. 1901, S. 255.

³⁾ Vergl. Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. 12, 293; Griner, D. R. P. 125060 (1901); C.-Bl. 1901, II, S. 1184; Z. f. angew. Chem. 1901, S. 1189.

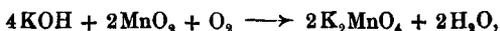
Experimenteller Teil.

A. Herstellung der Manganate.

Manganate erhält man beim Verschmelzen von Braunstein mit Alkalihydroxyden in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Salpeter oder Alkalichlorat. Die Reaktion vollzieht sich entsprechend folgenden Gleichungen:



Bei diesen beiden Reaktionen entstehen also nebenher Kaliumchlorid bzw. Kaliumnitrit. Bei der Umwandlung der Manganate auf chemischem Wege stören die genannten Nebenprodukte nicht im mindesten. Anders liegen die Verhältnisse aber bei der elektrochemischen Oxydation von Manganaten zu Permanganaten. Hier nehmen die Nitrite und Chloride an der Elektrolyse Teil. Bei Anwendung von unangreifbaren Elektroden geben die Chloride nur zur Bildung von Nebenprodukten (Chloraten usw.) Anlaß. Bei Verwendung von Nickel- oder Eisenelektroden aber kann die Anwesenheit von Cl- bzw. NO₂-Ionen veranlassen, daß diese Anoden mehr oder weniger stark angegriffen werden. Für die Herstellung von Permanganaten auf elektrochemischem Wege sind also derart hergestellte Manganatschmelzen nicht zweckdienlich. Nun tritt auch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff beim Verschmelzen von Braunstein mit Alkalihydroxyden die Bildung von Manganaten ein:



ohne daß hierbei unbequeme Nebenprodukte entstehen. Das solchermaßen hergestellte Manganat ist also für die elektrochemische Permanganatgewinnung geeignet. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen günstige Ausbeuten an Manganat erhalten werden. Da inzwischen von anderer Seite¹⁾ ebenfalls Versuche in dieser Richtung veröffentlicht worden sind, die sich sehr eingehend mit den bei der Manganatschmelze obwaltenden Verhältnissen beschäftigen, so verzichten wir darauf,

¹⁾ P. Askenasy u. S. Klonowsky, Z. f. Elektroch. 16, 104 bis 115 (1910); O. Sackur, Ber. 43, 381—388 (1910).

unsere Versuche zu veröffentlichen. Zur Herstellung der für die folgenden Versuche benutzten Manganatlösungen wurden 40 g Braunstein und 60 g Kaliumhydroxyd mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser über freier Flamme in einer eisernen Bratpfanne bis zur vollständigen Trockne erwärmt. Dann wurde die Masse pulverisiert und 2 Stunden lang unter ständigem Umrühren auf Dunkelrotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit 700 ccm Wasser übergossen, längere Zeit kräftig in einer Flasche mit Glasstopfen durchgeschüttelt und schließlich eine Zeit lang zum Absetzen bei Seite gestellt. Die fast klare Lösung wurde dann abgossen und zur Elektrolyse verwandt.

Die grüne Farbe der Lösung besaß einen schwach blauen Ton, ein Zeichen dafür, daß ein geringer Teil des Kaliummanganats bereits in Permanganat übergegangen war. Die Zusammensetzung der Lösung war folgende: 5,86 % K_2MnO_4 und 5,5 % KOH.

Bei diesen Zahlen ist die geringe Menge Permanganat mit als Manganat gerechnet worden. In Summa erhielten wir also bei der Schmelze: 41,02 g Kaliummanganat.

Da 40 g Braunstein 90,5 g Kaliummanganat und 60 g Kaliumhydroxyd 105,5 g Kaliummanganat liefern sollen, so beträgt die Ausbeute auf Braunstein berechnet 45,3 %, auf Kaliumhydroxyd berechnet dagegen 38,9 %. Die Ermittlung des Kaliummanganatgehaltes der Lösung geschah durch Zusatz einer abgemessenen überschüssigen Menge n/10-Oxalsäure zu einem aliquoten Teil der Manganatlösung, Ansäuern mit Schwefelsäure und Rücktitration der unverbrauchten Oxalsäure mit n/10-Kaliumpermanganatlösung nach dem Erhitzen.

Die Bestimmung des Kaliumhydroxydgehaltes führten wir so aus, daß wir mit Hilfe von neutraler Wasserstoffsperoxydlösung das Kaliummanganat reduzierten und dann nach Zusatz von Phenolphthalein den Alkaligehalt mit n-Schwefelsäure in der Siedehitze ermittelten. Der dem Kaliummanganat entsprechende Anteil des in der Lösung enthaltenen Kaliumhydroxyds wurde von dem erhaltenen Werte in Abrechnung gebracht.

Wie gesagt, ist in den erhaltenen Lösungen schon ein geringer Teil des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat

übergegangen. Diese Zersetzung des Kaliummanganats läßt sich ganz vermeiden, wenn man zur Schmelze etwas mehr Kaliumhydroxyd auf die gleiche Menge Braunstein nimmt und sie mit weniger Wasser auslaugt. Man erhält so an Kaliumhydroxyd reichere, aber auch beständigere Lösungen. Wandten wir z. B. zum Auslaugen einer aus 30 g Braunstein und 60 g Kaliumhydroxyd erhaltenen Schmelze 400 ccm Wasser an, so erhielten wir eine rein grüne Lösung, welche 4% Kaliummanganat und 14% Kaliumhydroxyd enthielt. Bei der rasch ausgeführten spektroskopischen Untersuchung einer sehr dünnen Schicht dieser Lösung ließ sich Kaliumpermanganat nicht nachweisen. Beim Eindampfen derselben konnten wir festes K_2MnO_4 erhalten. Wir haben diese Lösung für einige Versuche angewandt.

Natriummanganat erhielten wir in analoger Weise durch Verschmelzen von Braunstein mit Natriumhydroxyd.

B. Oxydation von Kaliummanganat zu Kaliumpermanganat.

Als Bad diente für die im folgenden beschriebenen Versuche ein schlanker Glasstutzen, in dem sich eine Tonzelle zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit befand. Die Nickeldrahtnetz-kathode und die Kathodenflüssigkeit fanden in dem Raum zwischen Tonzelle und Stutzenwandung Platz. Die Anodentonzelle wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die eine Öffnung des Stopfens nahm die Anodenzuführung auf, in der zweiten wurde das Gasableitungsrohr untergebracht und durch die dritte wurde ein Rührer mit Quecksilberschluß in die Anodenzelle eingeführt. Der Fortschritt der Oxydation des Kaliummanganats wurde anfangs gasometrisch und titrimetrisch, später nur noch gasometrisch verfolgt. Die aus der Anodenzelle unbenutzt entweichende Sauerstoffmenge wurde also mit der in derselben Zeit in einem Öttelschen Knallgasvoltmeter entwickelten Knallgasmenge verglichen. Außer der Elektrolysezelle und dem Knallgasvoltmeter wurden noch ein Regulierwiderstand und ein genaues Ampèremeter in den Stromkreis eingeschaltet. Ein empfindliches Voltmeter befand sich im Nebenschluß und diente zum Messen der Klemmenspannung. Die Versuche wurden mit

wenigen Ausnahmen, die bei höherer Temperatur angestellt wurden, aber außer schöner ausgebildeten KMnO_4 -Kristallen nichts Besonderes ergaben, bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 20°) ausgeführt. Bei den ersten Versuchen ermittelten wir auch den zeitlichen Verlust der Anodenflüssigkeit bzw. die zeitliche Zunahme der Kathodenflüssigkeit an Alkali. Später beschränkten wir uns auf die Feststellung der Gesamtalkaliezunahme der Kathodenlauge. Als Anodenmaterial fanden Nickel, Eisen und in einigen besonderen Fällen auch Platin Verwendung.

I. Einfluß des Rührens auf den Verlauf der anodischen Oxydation des Kaliummanganats.

Es war von vornherein zu erwarten, daß kräftige Durchmischung der Anodenlauge günstig auf die Stromausbeuten wirken würde. Da aber andererseits die Verwendung eines Rührers mit Quecksilberschluß immer eine gewisse Unbequemlichkeit in sich birgt, so stellten wir erst durch die folgenden Versuche fest, daß die erhöhte Komplikation der Apparatur wirklich im Verhältnis zur Verbesserung der Versuchsergebnisse steht.

Bei den folgenden Versuchen diente eine 4% Kaliummanganat und 14% Kaliumhydroxyd haltende Lösung als Anodenflüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit war eine 2,2-prozent. Kaliumhydroxydlösung. Anode und Kathode bestanden durchweg aus Nickeldrahtnetz.

a) Versuche ohne Rührer.

1. Menge der Anodenflüssigkeit: 270 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 550 ccm.

Einseitige Anodenoberfläche: 200 qcm; Stromstärke: 2,5 A.;

Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden- O_2	% Stromausbeute
200	66,6	4,0	94
200	66,6	6,2	90,7
200	66,6	14,8	77,8
200	66,6	24,0	64,0
200	66,6	35,8	46,3
200	66,6	50,4	24,4
200	66,6	59,0	11,5
200	66,6	63,0	5,5
200	66,6	66,6	0
1800	600	324	46 %

Die Gesamtstromausbeute beträgt also bei diesem Versuche 46%, falls man die letzte Messung, bei der aller Sauerstoff unbenutzt entweicht, mitrechnet. Sieht man diese Messung nur als Kontrolle für das Ende der Oxydation an und berücksichtigt man sie bei der Ausbeuteberechnung nicht, so beträgt die Gesamtstromausbeute: 51,4%.

2. Menge der Anodenflüssigkeit: 120 ccm.
 Menge der Kathodenflüssigkeit: 300 ccm.
 Einseitige Anodenoberfläche: 120 qcm; Stromstärke: 1 A.

Stromdichte: 0,0083 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O ₂	ccm des unbenutzten Anoden-O ₂	% Stromausbeute
200	66,6	2	97
200	66,6	26,5	61,7
200	66,6	55,5	16,6
200	66,6	66,6	0
800	266,4	150,6	43,6

Die Gesamtstromausbeute beträgt bei diesem Versuche:

- a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 43,6%
 b) ohne " " " " 53,1%
 3. Menge der Anodenflüssigkeit: 150 ccm.
 Sonst genau so wie bei Versuch 2. Stromstärke: 2,5 A.

Stromdichte: 0,0208 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O ₂	ccm des unbenutzten Anoden-O ₂	% Stromausbeute
200	66,6	4,2	93,7
200	66,6	22,5	66,6
200	66,6	26,8	59,8
200	66,6	58,8	11,8
200	66,6	61,8	7,3
200	66,6	66,6	0
1200	400	240,7	39,9

Bei diesem Versuche beträgt die Stromausbeute:

- a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 39,9%
 b) ohne " " " " 47,8%

b) Versuch mit Rührer.

4. Menge der Anodenflüssigkeit: 270 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 550 ccm.

Einseitige Anodenoberfläche: 200 qcm; Stromstärke: 2,5 A.

Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O ₂	ccm des unbenutzten Anoden-O ₂	% Stromausbeute
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	44,6	33
200	66,6	66,6	0
1200	400	111,2	72,2

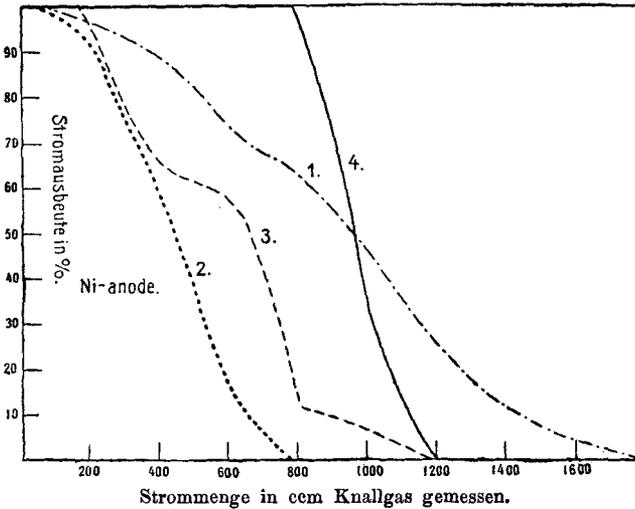
Bei diesem Versuche beträgt die Stromausbeute:

- a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 72,2 %
- b) ohne " " " " 86,6 %

Tafel 1.

Folgende Kurven geben die erhaltenen Resultate wieder:

Einfluß des Rührens auf die Stromausbeute.



Die Versuche zeigen deutlich, daß eine gute Durchmischung der Anodenflüssigkeit während der Elektrolyse durchaus nötig ist, um einigermäßen einwandfreie Resultate zu erhalten. Bei den Versuchen ohne Rührer wird von Beginn der Elektrolyse an ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stromes zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff verwandt, und zwar in dem Maße, wie die Oxydation fortschreitet, in einem um so größeren Umfange. Die Stromausbeutekurven 1 und 3 dieser Versuche nähern sich daher ganz allmählich der Abzissenachse. Die geringen Stromausbeuten haben bei diesen Versuchen ihren Grund darin, daß an der Anode mehr Manganat in Permanganat übergeführt wird, als durch Diffusion in die Anodennähe gebracht werden kann. Der Strom findet deshalb teilweise zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff Verwendung. In dieser Verarmung der Anodenlösung an Manganat in der Anodennähe dürften auch die vielen Unregelmäßigkeiten der Stromausbeutekurven 1 und 3 ihren Grund haben. Unterstützt man die Diffusion von Manganat nach der Anode durch Rühren der Anodenflüssigkeit, so bilden sich Verarmungserscheinungen an Manganat in der Anodennähe nicht oder nur in geringem Umfange aus, wie aus dem Versuch 4 bzw. Kurve 4 deutlich hervorgeht. Die Stromausbeute hält sich bei diesem Versuch während des größten Teiles der Elektrolyse auf 100%; fast die gesamte Strommenge dient also der Umwandlung von Manganat- in Permanganationen. Demgemäß verläuft die Kurve 4 lange Zeit der Abzissenachse parallel, um sich dann ganz steil abfallend, fast parallel der Ordinate, der Abzissenachse zu nähern. Nicht ganz so günstig wie intensives Durchmischen der Anodenflüssigkeit wirkt Verminderung der Stromdichte. Hier werden an der Anode in der Zeiteinheit weniger Manganat-Ionen in Permanganat-Ionen verwandelt; deshalb reicht die Diffusion des Manganats beinahe zur Ergänzung des an der Anode in Permanganat umgewandelten aus. Die Stromverluste sind daher auch nur gering und die Kurve 2 zeigt einen der Kurve 4 ähnlichen Verlauf. Nebenbei sei gesagt, daß selbstverständlich, namentlich gegen Ende der Elektrolyse, wenn also schon die größte Menge Kaliummanganat in Permanganat verwandelt worden ist und die Konzentration des ersteren also sehr gering ist,

auch die Rührgeschwindigkeit auf den Oxydationsverlauf von Einfluß ist. Genaue Versuche in dieser Richtung anzustellen, verbot uns der Mangel an geeigneten Apparaten.

II. Elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats an Nickelanoden unter Benutzung verschieden hoher Anodenstromdichten.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um festzustellen, bis zu welcher Höhe man die Anodenstromdichte bei der Kaliummanganatoxydation steigern kann, ohne nennenswerte Stromverluste durch Sauerstoffentwicklung befürchten zu müssen. Bei diesen Versuchen wurde die Anodenlösung kräftig gerührt. Angewandt wurden Kaliummanganatlösungen, welche beim Auslaugen der Manganatschmelze in der Seite 342 angegebenen Weise erhalten wurden. Sie enthielten 5,8% K_2MnO_4 und 5,5% KOH, doch war ein geringer Teil des Manganats bereits in Permanganat übergegangen, was schon die — allerdings geringe — blaue Nuance der grünen Lösung andeutete. Der wirkliche Manganatgehalt erreicht also den Betrag von 5,8% nicht ganz. Als Kathodenlösung diente eine etwa 2prozent. Kalilauge. Ihr Gehalt an KOH wurde zu Beginn und am Schluß der Elektrolyse durch Titration ermittelt. Die Anode und Kathode bestanden in allen Fällen aus Nickeldrahtnetz.

Versuch 1.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 1 A.

Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	2,08 Volt
50	16,6	0	100	2,08
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,07

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	2,07 Volt
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	0	100	2,11
50	16,6	2,0	88	2,11
50	16,6	3,2	80,8	2,10
50	16,6	4,8	71,2	2,09
50	16,6	6,0	64	2,09
50	16,6	7,8	53,2	2,08
50	16,6	10,0	40	2,08
50	16,6	12,2	26,8	2,08
50	16,6	14,8	11,2	2,08
50	16,6	16,6	0	2,08
1150	383,3	77,4	79,8	—

Die Stromausbeute betrug also bei diesem Versuche:
79,8 (83,4) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	8,53 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	<u>6,62 g</u>
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . .	1,91 g

Versuch 2.

Genau die gleichen Versuchsbedingungen wie beim vor-
hergehenden Versuche; doch war die Rührgeschwindigkeit be-
deutend größer wie bei Versuch 1.

350 Brand u. Ramsbottom: Elektrochem. Umwandl. etc.

Stromstärke: 1 A.

Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	2,07 Volt
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	2,8	83,2	2,25
50	16,6	14,2	14,8	2,26
50	16,6	16,6	0	2,28
900	300	33,6	88,8	—

Die Stromausbeute beträgt bei diesem Versuche also:
88,8 (94) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	7,77 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	5,97 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit	<u>1,80 g</u>

Versuch 3.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 2,5 A. Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	2,77 Volt
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,79
50	16,6	0	100	2,84
50	16,6	0	100	2,83
50	16,6	0	100	2,83
50	16,6	0	100	2,77
50	16,6	0	100	2,77
50	16,6	0	100	2,80
50	16,6	0,7	95,8	2,80
50	16,6	1,7	89,8	2,73
50	16,6	2,8	83,2	2,87
50	16,6	4,0	76	2,85
50	16,6	7,8	53,2	2,86
50	16,6	8,6	48	2,86
50	16,6	10,3	38,2	2,85
50	16,6	11,5	31,0	2,83
50	16,6	14,0	16,0	2,83
50	16,6	14,0	17,8	2,83
50	16,6	14,3	14,2	2,83
50	16,6	15,3	8,2	2,83
50	16,6	16,6	0	2,83
1200	400	121,6	69,6	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute: 69,6 (72,6) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß
 der Elektrolyse 8,53 g
 KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn
 der Elektrolyse 6,62 g
 KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit 1,91 g

Versuch 4.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 4,0 A.

Stromdichte: 0,02 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O.	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	4,58 Volt
50	16,6	0	100	4,56
50	16,6	0	100	4,54
50	16,6	0,5	97	4,56
50	16,6	1,3	92,2	4,55
50	16,6	1,5	91	4,48
50	16,6	2,1	87,4	4,44
50	16,6	3,0	82	4,38
50	16,6	3,6	78,4	4,36
50	16,6	3,9	76,6	4,35
50	16,6	4,9	70,6	4,34
50	16,6	5,2	68,8	4,32
50	16,6	5,5	67	4,30
50	16,6	5,8	65,2	4,28
50	16,6	6,8	59,2	4,26
50	16,6	7,2	56,8	4,24
50	16,6	7,6	54,4	4,22
50	16,6	7,8	53,2	4,20
50	16,6	8,2	50,8	4,18
50	16,6	8,6	48,4	4,15
50	16,6	9,5	43	4,14
50	16,6	11,8	29,2	4,00
50	16,6	12,9	22,6	3,98
50	16,6	13,2	20,8	3,90
50	16,6	13,4	19,6	3,86
50	16,6	13,6	18,4	3,84
50	16,6	14,0	16	3,76
50	16,6	14,9	10,6	3,72
50	16,6	14,5	13	3,60
50	16,6	14,7	11,8	3,60
50	16,6	15,3	8,2	3,60
50	16,6	16,6	0	3,60
1600	533,3	247,9	53,5	—

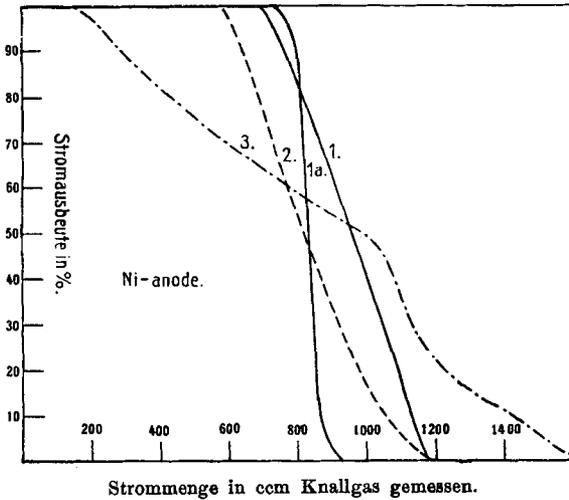
Die Stromausbeute betrug demnach bei diesem Versuche:
53,5 (55,2) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß	
der Elektrolyse	9,11 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn	
der Elektrolyse	<u>6,62 g</u>
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit	2,49 g

Tafel 2.

Die folgenden Kurven geben die eben mitgeteilten Resultate graphisch wieder.

Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute.



Die vorhergehenden Versuche und die beistehende Tafel zeigen deutlich, daß die Stromausbeuten bei der Oxydation des Kaliummanganats mit steigender Stromdichte sinken, auch wenn man durch Rühren für ständige Erneuerung des Manganats in der Anodennähe sorgt.

Die für eine sachgemäße Oxydation des Kaliummanganats höchstens zulässige Stromdichte beträgt an einer Nickelanode unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen 0,0125 A./qcm. Wenn hier auch die Ausbeute nicht mehr ganz bis zum Schluß

der Elektrolyse 100% beträgt, so dürfte doch die geringere Dauer der Elektrolyse gegenüber derjenigen mit niederer Stromdichte die minder gute Stromausnutzung aufwiegen. Bis auf den Versuch 2, wo die Klemmenspannung mit Beginn der Sauerstoffentwicklung plötzlich ansteigt, zeigen die Versuche keine Regelmäßigkeit in dieser Hinsicht. Es dürfte sich das damit erklären, daß infolge der Konzentrationsänderungen usw. Änderungen des Badwiderstandes eintreten, die den Einfluß der Elektrodenvorgänge auf die Klemmenspannung verdecken. Spätere Versuche, welche weiter unten beschrieben sind zeigen, wie übrigens vielleicht auch Versuch 2, daß mit Beginn der Sauerstoffentwicklung ein kräftiger Anstieg des Anodenpotentials eintritt. Die Kaliumhydroxydzunahme der Kathodenflüssigkeit bzw. der Kaliumhydroxydverlust der Anodenflüssigkeit beträgt bei unseren Versuchen, von einigen Ausnahmen abgesehen, für eine 50 ccm Knallgas entsprechende Strommenge 0,08 g im Durchschnitt.

Im Verlaufe der Elektrolyse wurden beim Versuch	1	1,91 g
„ „ „ „ „ „ „	2	1,80 g
„ „ „ „ „ „ „	3	1,91 g
„ „ „ „ „ „ „	4	2,49 g

Kaliumhydroxyd aus dem Anodenraum in den Kathodenraum geschafft

III. Elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats an Eisenanoden unter Benutzung verschieden hoher Stromdichten.

Da die Oxydation des Kaliummanganats in alkalischer Lösung vorgenommen wird, so kommt von unedlen Metallen, außer Nickel, vor allen noch Eisen als Anodenmaterial in Betracht. Folgende Versuche wurden unternommen, um den Oxydationsvorgang an Eisenanoden kennen zu lernen. Die Versuchsbedingungen, Zusammensetzung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit usw. waren im übrigen genau so, wie bei den Versuchen mit Nickelanoden.

Versuch 1.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 1 A.

Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	2,52 Volt
50	16,6	0	100	2,52
50	16,6	0	100	2,48
50	16,6	0	100	2,50
50	16,6	0	100	2,52
50	16,6	0	100	2,47
50	16,6	0,5	97	2,48
50	16,6	0,8	95,2	2,48
50	16,6	1,0	94	2,47
50	16,6	1,5	91	2,47
50	16,6	1,8	89,2	2,47
50	16,6	2,0	89,2	2,47
50	16,6	2,3	86,2	2,47
50	16,6	2,5	86	2,47
50	16,6	2,7	83,8	2,47
50	16,6	3,0	82	2,47
50	16,6	4,2	74,8	2,47
50	16,6	6,3	62,2	2,47
50	16,6	8,9	46,6	2,47
50	16,6	11,6	30,4	2,47
50	16,6	12,6	24,4	2,47
50	16,5	14,1	15,4	2,47
50	16,6	15,1	9,4	2,47
50	16,6	16,6	0	2,47
1200	400	107,5	73,1	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute:
73,1 (76,3) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	7,98 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	<u>6,44 g</u>
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit	1,54 g

Versuch 2.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 2,5 A.

Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	3,45 Volt
50	16,6	0	100	3,48
50	16,6	1,0	94	3,48
50	16,6	1,2	92,8	3,48
50	16,6	2,1	87,4	3,45
50	16,6	2,5	85	3,46
50	16,6	2,7	83,8	3,48
50	16,6	3,0	82	3,45
50	16,6	2,9	82,6	3,43
50	16,6	3,2	80,8	3,43
50	16,6	3,7	77,8	3,40
50	16,6	4,0	76	3,40
50	16,6	4,8	71,2	3,38
50	16,6	5,2	68,8	3,38
50	16,6	6,0	64,0	3,37
50	16,6	7,0	58	3,36
50	16,6	7,2	56,8	3,36
50	16,6	7,4	55,6	3,36
50	16,6	8,7	47,8	3,36
50	16,6	9,4	43,6	3,35
50	16,6	9,2	44,8	3,35
50	16,6	9,6	42,6	3,35
50	16,6	10,8	35,2	3,35
50	16,6	11,8	29,2	3,32
50	16,6	12,0	34,0	3,32
50	16,6	12,6	24,4	3,32
50	16,6	13,6	10,4	3,28
50	16,6	14,9	10,6	3,24
50	16,6	13,3	20,2	3,23
50	16,6	14,7	11,8	3,23
50	16,6	15,4	7,6	3,23
50	16,6	16,6	0	3,23
1600	533,3	235,5	—	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute:
55,9 (57,7) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß	
der Elektrolyse	8,75 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn	
der Elektrolyse	6,44 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . .	<u>2,31 g</u>

Versuch 3.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 4 A.

Stromdichte: 0,02 A./qcm.

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	0	100	4,62 Volt
50	16,6	1,4	91,6	4,60
50	16,6	5,6	66,4	4,60
50	16,6	7,2	62,8	4,60
50	16,6	7,1	57,4	4,48
50	16,6	7,3	56,2	4,45
50	16,6	7,9	52,2	4,42
50	16,6	7,9	52,2	4,42
50	16,6	6,4	61,6	4,42
50	16,6	7,2	56,8	4,42
50	16,6	8,2	50,8	4,40
50	16,6	8,7	47,8	4,38
50	16,6	8,0	52	4,34
50	16,6	8,2	50,8	4,30
50	16,6	9,6	42,4	4,28
50	16,6	10,0	40	4,28
50	16,6	8,8	47,2	4,27
50	16,6	9,5	43	4,25
50	16,6	9,7	41,8	4,20
50	16,6	10,0	40	4,18
50	16,6	10,4	37,6	4,16
50	16,6	10,6	36,4	4,14
50	16,6	10,9	34,6	4,13
50	16,6	11,3	32,2	4,10
50	16,6	11,4	31,6	4,08
50	16,6	12,8	23,2	4,06
50	16,6	12,0	28,0	4,04
50	16,6	12,6	24,4	4,04

Knallgas- menge in ccm	ccm O ₂	ccm unver- braucht aus der Anodenz. entw. O ₂	% Strom- ausbeute	Klemmen- spannung
50	16,6	11,4	31,6	4,14 Volt
50	16,6	13,6	18,4	4,12
50	16,6	12,6	24,4	4,04
50	16,6	14,4	13,6	4,04
50	16,6	14,0	16,0	4,03
50	16,6	12,0	28	4,03
50	16,6	16,0	4	4,02
50	16,6	13,7	17,8	4,02
50	16,6	13,6	18,4	4,02
50	16,6	14,6	12,4	4,02
50	16,6	14,8	11,2	4,02
50	16,6	15,2	8,8	4,02
50	16,6	15,3	8,2	4,02
50	16,6	15,4	7,6	4,02
50	16,6	15,9	4,6	4,02
50	16,6	16,6	0	4,02
2200	733	469	35,9	—

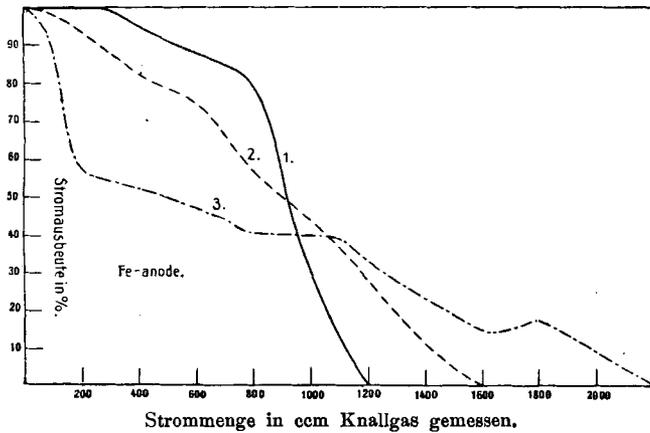
Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute:
35,9 (36,8^{0/0}).

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	9,87 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	<u>6,44 g</u>
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit	3,43 g

Die Resultate der vorhergehenden Versuche sind in der
Tafel 3 (S. 359) wiedergegeben.

Die Versuche mit Eisenanoden zeigen genau so wie die-
jenigen mit Nickelanoden, daß die Stromausbeuten mit zu-
nehmender Stromdichte sinken. Während aber bei Ver-
wendung von Nickelanoden noch bei 0,0125 A./qcm Anoden-
stromdichte praktisch brauchbare Stromausbeuten erhalten
werden, ist für Eisenanoden die höchstens zulässige Stromdichte
0,005 A./qcm. Aber auch bei dieser Stromdichte sind die
Ausbeuten doch noch recht ungünstige. Die mit einer Strom-
dichte von 0,02 A./qcm erhaltene Stromausbeutekurve zeigt
sehr viele Unregelmäßigkeiten, was wohl darauf zurückzuführen

Tafel 3.



ist, daß sich am Eisen Konzentrationsänderung des Manganats in der Nähe der Anode stärker, als am Nickel bemerkbar machen. Was aber noch weiter zu Ungunsten der Anwendung von Eisenanoden an Stelle von Nickelanoden spricht, ist die Tatsache, daß die Klemmenspannung bei Verwendung der ersteren von Anfang an viel höher liegt, als bei Anwendung von Nickelanoden. Folgende Tabelle zeigt alle die genannten Unterschiede sehr deutlich.

Zusammenstellung der erhaltenen Versuchsergebnisse.

Stromdichte	% Stromausbeute		Durchschnittliche Klemmenspannung	
	Nickel	Eisen	Nickel	Eisen
0,005 A./qcm	83,4	76,3	2,08	2,47
	94	—	2,15	—
0,0125 „	72	57,7	2,83	3,35
0,02 „	55,2	36,8	4,06	4,31

Bei gleicher Stromdichte ist also die Stromausbeute an einer Nickelanode stets größer, als an einer Eisenanode.¹⁾ Die

¹⁾ Da nach den Untersuchungen von Coehn und Osaka (Z. f. anorg. Chem. 34, 86 [1903]) für die Abscheidung von Sauerstoff aus Kalilauge an Eisenanoden ein negativeres Potential erforderlich ist als an Nickel, so hätte man gerade das Gegenteil erwarten sollen. Wir werden in einer späteren Arbeit hierauf noch zurückkommen. Vgl. auch Seite 366 dieser Abhandlung.

Differenz zwischen den Stromausbeuten an den beiden verschiedenen Metallen nimmt mit zunehmender Stromdichte zu. Bemerkte sei aber, daß sich das an Eisenanoden erhaltene Kaliumpermanganat als frei von Eisen erwies.

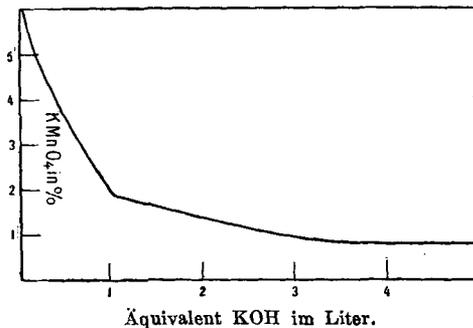
IV. Die Herstellung von festem Kaliumpermanganat.

Bei den oben beschriebenen Versuchen zur Herstellung von Kaliumpermanganat wurde natürlich nur ein Teil dieser Verbindung direkt in fester Form erhalten, ein nicht unbedeutlicher Teil dagegen blieb in Lösung. Der Theorie nach sollen aus 250 ccm einer 5,8 prozent. Kaliummanganatlösung, welche 14,5 g K_2MnO_4 enthält, 11,6 g Kaliumpermanganat erhalten werden. Bei den obigen Versuchen hatten sich nach Beendigung der Elektrolyse nur zwischen 4–5 g festes Kaliumpermanganat abgeschieden, d. h. 26–35 % der zu erwartenden Menge. In der Mutterlauge befanden sich demnach 7,6–6,6 g. Die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in Wasser ist verschiedene Male bestimmt worden, dagegen konnten wir keine Angaben über die Löslichkeit in Kalilauge, die viel geringer ist als die in reinem Wasser, finden. Um uns über die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in verschieden konzentrierter Kalilauge einigermaßen zu orientieren, stellten wir darüber annähernde Versuche an und erhielten folgende Werte:

Bei 17,8°–18° lösten 100 Teile

1 N-Kalilauge:	1,998 g $KMnO_4$	
2	1,300 g	„
3	0,998 g	„
4	0,855 g	„
5	0,791 g	„ (?)

Tafel 4.



Da unsere Anodenlösung etwa 1 Äquiv. KOH im Liter enthält, so sollten nach der eben mitgeteilten Löslichkeit des KMnO_4 in n-Kalilauge in den 250 ccm unserer Anodenlösung etwa 5 g KMnO_4 gelöst sein. Da KMnO_4 aber sehr langsam vollständig auskristallisiert, wies unsere Anodenlösung einen etwas höheren KMnO_4 -Gehalt auf.

Um diesen nicht geringen Teil an Kaliumpermanganat in fester Form zu gewinnen, waren wir genötigt, die Lösung einzudampfen. Infolge des Gehaltes der Lösung an KOH, dessen Einfluß mit zunehmender Konzentration steigt, kann aber das Kaliumpermanganat beim Erhitzen eine Zersetzung in Kaliummanganat erleiden:



namentlich dann, wenn man über freier Flamme eindampft. Wenn diese Reaktion auch nur in Gegenwart von Braunstein und anderen Oxyden des Mangans in beträchtlichem Umfange eintritt, so muß ihr doch Rechnung getragen werden. Denn ist auch die Lösung anfangs frei von Braunstein, so kann sich dieser beim Eindampfen durch einfallende Staubteilchen usw. bilden. Schützt man die Lösung vor derartigen Verunreinigungen und nimmt man ihre Konzentration auf dem Wasserbade vor, so gelingt das Eindampfen ohne nennenswerte Zersetzung. Zweckdienlicher und sicherer arbeitet man jedoch, wenn man die Kalilauge vor dem Eindampfen unschädlich macht. Dies kann entweder in der Weise geschehen, daß man die gesamte Alkalimenge aus der Anodenlösung heraus elektrolysiert oder aber dadurch, daß man sie mit Kohlensäure sättigt. Die erste Methode erfordert begreiflicherweise einen recht bedeutenden Stromüberschuß, dessen Größe von der Art des Diaphragmas usw. abhängig ist. Immerhin dürfte dieses Verfahren im Laboratorium, wo das Kaliumpermanganat nur als Übungsbeispiel hergestellt wird und die Stromkosten nicht berücksichtigt werden, den Vorzug der Bequemlichkeit haben. Den Endpunkt der Elektrolyse, d. h. den Zeitpunkt, wo das überschüssige Alkali aus der Anodenlösung entfernt ist, erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen der Anodenlösung auf Filterpapier bringt. Ist in einer Kaliumpermanganatlösung viel Kaliumhydroxyd enthalten, so entsteht ein grüner, innerhalb einer Minute braun werdender Fleck. Bei geringerem Gehalt an Ka-

liumhydroxyd erhält man einen roten Fleck, der sich aber innerhalb einer Minute braun färbt. Sobald die Kaliumpermanganatlösung aber frei von Kaliumhydroxyd ist, behält der auf Filtrierpapier erzeugte Fleck seine rote Farbe länger als 5 Minuten. Dampft man die bis zu diesem Zeitpunkt elektrolysierte Anodenlösung auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich aus ihr beim Erkalten schön kristallisiertes Kaliumpermanganat aus, das sofort rein ist und den Ansprüchen des D. A. B. IV. genügt. Wir gewannen auf diese Weise noch 5,5—6 g KMnO_4 . Die Gesamtausbeute an Kaliumpermanganat betrug also bei Anwendung von 250 ccm einer 5,8 prozent. Kaliummanganatlösung als Anodenflüssigkeit rund 10,5 g. Das sind 90 % der Theorie. Durch weiteres Einengen der letzten Mutterlauge ließe sich dessen Menge noch vergrößern.

Sättigt man die Anodenflüssigkeit vor dem Eindampfen mit Kohlendioxyd — wozu man filtrierte Rauchgase anwenden kann, — so scheidet sich beim Erkalten der eingeengten Lösung neben Kaliumpermanganat immer etwas Kaliumcarbonat aus, welches durch Umkristallisieren zu entfernen ist.

Die Unbequemlichkeiten und Kosten, welche die Gewinnung von festem Kaliumpermanganat auf dem eben geschilderten Wege in sich birgt, vermeiden die Salzbergwerke Neustaßfurt dadurch, daß sie die Anodenlösung durch fortgesetzten Zusatz fester Manganatschmelze während der Elektrolyse so stark an Kaliumhydroxyd anreichern, daß das gebildete Kaliumpermanganat darin fast unlöslich wird (siehe obige Tabelle) und sich zum weitaus größten Teile schon im Verlaufe der Elektrolyse in fester Form abscheidet. Wir haben dieses Verfahren ebenfalls zur Gewinnung von festem Kaliumpermanganat angewandt.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe, welche wir früher angegeben haben, nur die Anode besaß eine etwas abgeänderte Form. Das obere Drittel des Nickeldrahtnetzylinders war durch einen in $\frac{2}{3}$ Höhe des Zylinders angebrachten Siebboden, der aus zwei Nickeldrahtnetzscheiben bestand, in einen Behälter zur Aufnahme der festen Manganatschmelze verwandelt. Um den größten Teil des beim Auflösen der Schmelze zurückbleibenden Braunsteins aus der Anodenlösung zurückzubehalten, befand sich zwischen den beiden

Nickelscheiben eine Schicht von Glaswolle. Unten wurde der Nickeldrahtnetzzyylinder durch ein kleines Kristallisierschälchen geschlossen, in dem sich das ausgeschiedene Kaliumpermanganat ansammelte. Der Kathodenraum wurde mit 2 prozent. Kalilauge, der Anodenraum mit 200 ccm reinem Wasser beschickt, und nach und nach wurden in den oberen Abteil des Anodenzyinders 200,0 g Manganatschmelze gebracht. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke von 2,5 A. bis zum Auftreten kräftiger Sauerstoffentwicklung durchgeführt; der Anodenflüssigkeit wurden 11,25 Amp.-Stunden zugeführt. Beim Auseinandernehmen des Apparates hatten sich in der Anodenkammer — die Hauptmenge in der Kristallisierschale — 56 g (nach dem Trocknen gewogen) Kaliumpermanganat abgeschieden, welches allerdings 20 % Manganoxyde enthält. An reinem Kaliumpermanganat wurden also 44 g erhalten. Da 11,25 Amp.-Stunden bei 100 % Stromausnutzung 66,4 g Kaliumpermanganat liefern sollen, so beträgt die Stromausbeute rund 67 %. Nehmen wir auf Grund der früheren Versuche (Seite 342) an, daß in 200 g Manganatschmelze 82 g Kaliummanganat enthalten waren, so betrug die Materialausbeute 68,8 % an festem Kaliumpermanganat. Ein geringer Teil des Kaliumpermanganats war natürlich noch in der Mutterlauge gelöst. Diese enthielt 34 % Kaliumhydroxyd, und konnte direkt zu einer neuen Schmelze verwandt werden. Berücksichtigt man, daß sich bei Ausführung des eben beschriebenen Versuches in großem Maßstabe die Apparatur noch zweckentsprechender wählen läßt, so darf man wohl annehmen, daß sich sowohl die Strom- wie die Materialausbeuten noch ganz beträchtlich steigern lassen.

V. Das Anodenpotential bei der elektrochemischen Oxydation von Kaliummanganat.

Wie schon oben mitgeteilt wurde, treten bei der Oxydation von Manganaten im Anoden- und Kathodenraum Konzentrationsänderungen des Kaliumhydroxyds und damit auch Änderungen des Badwiderstandes ein. Infolge dessen geben die gemessenen Werte der Klemmenspannung kein eindeutiges Bild von dem Verlauf der Oxydation. Um von diesen Störungen unabhängig zu sein, haben wir in den folgenden Ver-

suchen die Änderungen des Anodenpotentials im Verlaufe der Elektrolyse untersucht. Auch bei diesen Versuchen trennten wir den Anoden- von dem Kathodenraum, und zwar durch ein Asbestdiaphragma. Als Kathode diente immer ein Nickelblech von 40 qcm einseitiger Oberfläche, als Anode ein Nickel- oder Eisenblech von derselben Größe wie die Kathode.

Das Anodenpotential wurde unter Berücksichtigung der von Haber¹⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln gegen eine Calomel-Normalelektrode gemessen. Während der Dauer des Versuchs wurde die Anodenflüssigkeit intensiv gerührt, eine Maßregel, welche für die Erlangung vergleichbarer Resultate unbedingt erforderlich ist.

a) Versuche mit einer Nickelanode.

Versuch 1. Kathodenflüssigkeit: 200 ccm einer zwei-prozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung von 22 g K_2MnO_4 und 100 g KOH im Liter. Temperatur: 18°. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Regulierwiderstandes konstant gehalten und betrug 0,5 A., also die Stromdichte 0,0125 A./qcm. Die EMK. der Kette Ni-Anode/ K_2MnO_4 , KOH/KCl, HgCl/Hg betrug 0,28 Volt.

Um aus den in folgender Tabelle angegebenen Werten das Anodenpotential bezogen auf die Calomel-Normalelektrode abzulesen, müssen sie um den Betrag von 0,56 Volt vergrößert werden.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
11,50	374	12,25	426	1	754	1,30	800
11,55	380	12,30	496	1,05	766	1,35	802
12,00	386	12,35	578	1,10	776	1,40	804
12,05	392	12,40	656	1,15	784	1,45	806
12,10	398	12,45	696	1,20	790	1,50	808
12,15	406	12,50	722	1,25	796	—	—
12,20	416	12,55	740	—	—	—	—

Nach Unterbrechung des Stromes betrug die EMK. der Kette Ni-Anode/ $KMnO_4$, KOH/KCl, HgCl/Hg = 0,39 Volt.

Der Versuch zeigt nun im wesentlichen folgendes: Damit die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,5 A. beginnen kann,

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 32, 207 (1900).

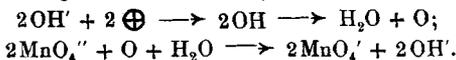
ist ein nur wenig negatives Anodenpotential, als das Eigenpotential der Anodenlösung erforderlich. Während das Eigenpotential der Anodenlösung $-0,84$ Volt beträgt, zeigt die Anode beim Beginn der Elektrolyse ein Potential von $-0,934$ Volt. Die Elektrolyse führt nun zur Bildung von Kaliumpermanganat. Da dieses ein stärkeres Oxydationsmittel ist als Kaliummanganat, so nimmt im Laufe der Elektrolyse das Eigenpotential der Anodenlösung auch einen negativeren Wert an. Diese Steigerung des Eigenpotentials der Anodenlösung muß Schritt für Schritt mit der Zunahme des Kaliumpermanganats in der Anodenlösung, also ganz allmählich erfolgen. Damit die Stromstärke im Verlaufe der Elektrolyse konstant bleibt, ist aber erforderlich, daß auch der Anodenpotentialwert immer negativer wird. Die vorhergehende Tabelle und die folgende Kurve zeigen deutlich den Verlauf des Anodenpotentials in eben geschilderter Weise. Ist schließlich der weitaus größte Teil des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat übergegangen, so ist eine beträchtliche Änderung des Eigenpotentials der Anodenlösung nicht mehr zu erwarten. Gleichzeitig findet aber auch der anodisch entladene Sauerstoff nicht mehr im vollen Umfange Verwendung zur Überführung des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat. Ein Teil davon entweicht vielmehr gasförmig.

In diesem zweiten Stadium der Elektrolyse fällt das Anodenpotential rapid auf einen sehr negativen Betrag und erreicht in kürzester Frist einen Wert, welcher der reinen anodischen Sauerstoffentwicklung aus Kalilauge an Nickel für die gewählte Stromdichte zukommt. Während in dem ersten Stadium der Elektrolyse, in dem also die Kaliumpermanganatbildung dominiert, das Anodenpotential innerhalb 35 Minuten nur um $0,052$ Volt negativer wird, fällt es in den nächsten 35 Minuten beinahe um den 6fachen Betrag, nämlich um $0,328$ Volt. Im letzten Stadium der Elektrolyse treten dann nur noch die zeitlichen Änderungen des Anodenpotentials auf, welche auch bei der Elektrolyse reiner Kalilauge beobachtet werden.

Nach Coehn und Osaka¹⁾ erfordert die Abscheidung von gasförmigem Sauerstoff aus n-Kalilauge an einer Nickelanode ein Anodenmindestpotential von $-0,79$ Volt, gemessen

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 34, 86 (1903).

gegen die Normalcalomelektrode. Dieser Betrag wird bei unserem Versuche, aus den oben angegebenen Gründen, schon zu Beginn der Elektrolyse nicht unbeträchtlich überschritten. Wenn nun trotzdem in diesem ersten Stadium der Elektrolyse gasförmiger Sauerstoff an der Anode nicht entweicht, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß der anodisch abgeschiedene Sauerstoff mit sehr großer Geschwindigkeit im Sinne der folgenden Gleichung verbraucht wird:



Erst wenn die Lösung an Manganationen verarmt, entweicht Sauerstoff unbenutzt. Hiermit stehen im besten Einklang die Stromausbeuteversuche, welche früher mitgeteilt wurden. Auch die im folgenden Kapitel mitgeteilten Versuche lassen sich hiermit in beste Übereinstimmung bringen.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man als Ursache für die große Geschwindigkeit, mit der die Oxydation von Kaliummanganat an einer Nickelanode erfolgt, die intermediäre Bildung von Nickelsuperoxyd ansieht.¹⁾

Versuch 2. Kathodenflüssigkeit: zweiprozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung von 20 g K_2MnO_4 und 100 g KOH im Liter. Temperatur 18°. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder; ihre graphische Darstellung findet sich auf Seite 367, Kurve Nr. 2.

Die EMK. der Kette Ni-Anode/ K_2MnO_4 /KOH/KCl. HgCl/Hg betrug: 0,28 Volt.

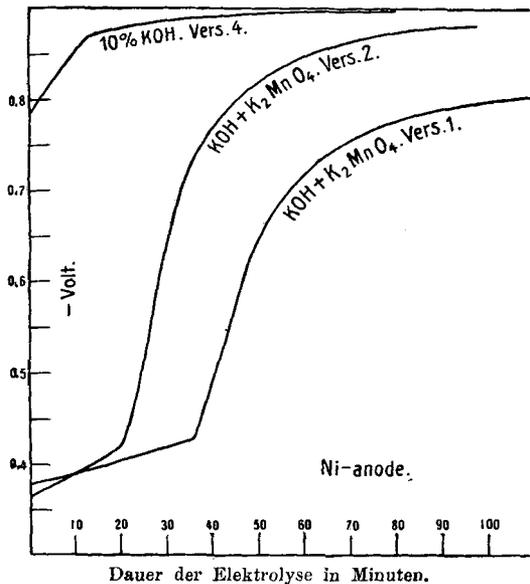
Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
2,20	370	2,45	500	3,10	826	3,35	874
2,25	378	2,50	662	3,15	844	3,40	876
2,30	386	2,55	732	3,20	858	3,45	878
2,35	400	3,00	776	3,25	860	3,50	878
2,40	416	3,05	804	3,30	870	3,55	878
—	—	—	—	—	—	4,00	880 ?

Die geringen Abweichungen, welche die Ergebnisse des 1. und 2. Versuches voneinander zeigen, sind nicht geeignet, das Gesamtbild des Anodenvorganges zu entstellen. Sie vermögen höchstens dessen charakteristischen Züge etwas zu

¹⁾ Versuche zur Prüfung dieser Auffassung sind im Gange.

verschieben, wie namentlich aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sehr schön hervorgeht. Daß der Versuch 2 etwas von dem Versuch 1 abweichende Resultate ergab, liegt einmal daran, daß beim Versuch 1 die Anodenflüssigkeit mehr K_2MnO_4 enthielt als beim Versuch 2. Andererseits war beim Versuch 1 auch die Rührgeschwindigkeit eine andere als beim Versuch 2. Wie aber aus früheren Versuchen hervorgeht, ist die Rührgeschwindigkeit bei der anodischen Oxydation des Kaliummanganats auf die Stromausbeute von größtem Einfluß.

Tafel 5.



Versuch 3. Um zu sehen, welchen Einfluß die Kaliummanganatkonzentration auf den Verlauf des Anodenpotentials während der Elektrolyse hat, wurde der folgende Versuch unternommen.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2 Prozent. Kalilauge.

Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung, welche im Liter 57 g K_2MnO_4 und 100 g KOH enthielt. Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm.

Wir erhielten folgende Resultate: EMK. der Kette: Ni-Anode/ K_2MnO_4 , KOH/KCl, HgCl/Hg: 0,252—0,250 Volt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
2,30	312	3,30	338	4,35	396	5,40	772
2,35	316	3,35	340	4,40	410	5,45	782
2,40	318	3,40	342	4,45	434	5,50	790
2,45	320	3,45	344	4,50	464	5,55	796
2,50	322	3,50	348	4,55	498	6	806
		3,55	352	5	524	6,05	810
2,55	324	4	356	5,05	600	6,10	812
3	326	4,05	360	5,10	644	6,15	816
3,05	328	4,10	364	5,15	678	6,20	820
3,10	330	4,15	368	5,20	704	—	—
3,15	332	4,20	372	5,25	726	—	—
3,20	334	4,25	380	5,30	744	—	—
3,25	336	4,30	388	5,35	760	—	—

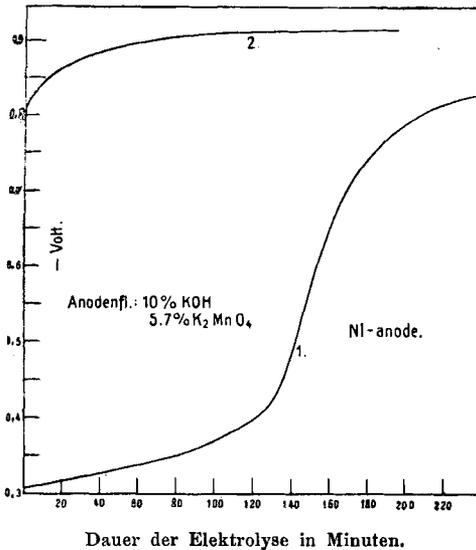
Die Elektrolyse wurde 6,20 abgebrochen und erst am folgenden Tage vollendet. Bei Wiederbeginn der Elektrolyse nahm das Anodenpotential sofort wieder beinahe den Wert an, den es beim Abbrechen der Elektrolyse zeigt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
1	818	1,50	890	2,40	904	3,30	911
1,05	828	1,55	892	2,45	905	3,35	912
1,10	844	2	894	2,50	906	3,40	912
1,15	860	2,05	896	2,55	907	3,45	912
1,20	870	2,10	897	3	907	3,50	912
1,25	874	2,15	898	3,05	908	3,55	912
1,30	878	2,20	900	3,10	908	4	913
1,35	882	2,25	901	3,15	909	4,5	913
1,40	884	2,30	902	3,20	910	5,5	916
						5,25	917
1,45	886	2,35	903	3,25	910	7	918

Nach Ausschalten des Stromes zeigte die Kette Ni-Anode/ KMnO_4 , KOH/KCl , HgCl/Hg eine EMK. von 0,430 Volt. Diese hielt sich längere Zeit konstant, war jedoch am anderen Tage auf einen Betrag von 0,373 Volt gefallen. Es war teilweise Zersetzung des Kaliumpermanganats eingetreten, denn als wir wieder eine kurze Zeit lang elektrolysiert hatten, zeigte die Kette nach Unterbrechung des Stromes wiederum den Wert von 0,43 Volt. Der Versuch lieferte im wesentlichen die gleichen Ergebnisse, wie die früheren, welche mit einer geringeren Manganatkonzentration unter-

nommen wurden. Entsprechend der größeren Menge des vorhandenen Kaliummanganats hält sich das Anodenpotential aber viel längere Zeit auf einem weniger negativen Werte. Der fast horizontale Ast der Kurve ist deshalb auch viel größer, als bei den früheren Versuchen. Vergleicht man die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse mit derjenigen des Stromausbeuteversuchs 3 auf Seite 351, Kurve 2, auf Seite 353, so sieht man deutlich die Übereinstimmung beider.

Tafel 6.



Der zweite Teil unserer Versuchsergebnisse stellt wohl nichts weiter dar, wie die zeitlichen Änderungen des Anodenpotentials bei der Elektrolyse 10 Prozent. Kalilauge.

Versuch 4. Um das Anodenpotential kennen zu lernen, welches eine Nickelanode bei der Elektrolyse von 10 Prozent. Kalilauge mit einer Stromdichte von 0,0125 A./qcm annimmt, wurde der folgende Versuch ausgeführt.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2 Prozent. Kalilauge.

Anodenflüssigkeit: 200 ccm 10 Prozent. Kalilauge.

Die Stromstärke betrug 0,5 A., die Stromdichte also 0,0125 A./qcm

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
11,25	780	11,40	880	11,55	890	12,10	894
11,30	860	11,45	884	12,00	892	12,15	896
11,35	876	11,50	888	12,05	893	⋮	⋮
						12,50	1008

Beistehende Ergebnisse sind auf Seite 367 graphisch wiedergegeben.

Das Anodenpotential fällt also zu Beginn der Elektrolyse sehr rasch auf $-1,42$ Volt, dann aber sehr langsam innerhalb von 55 Minuten auf $-1,456$ Volt. Setzt man die Elektrolyse noch 35 Minuten lang fort, so wird das Anodenpotential immer noch, wenn auch äußerst langsam, negativer und erreicht den Wert von $-1,568$ Volt. Um Konstanz des Anodenpotentials zu erhalten, hätten wir die Elektrolyse noch länger fortsetzen müssen. Für unsere Zwecke genügte aber diese Elektrolysendauer.

Die Änderung des Anodenpotentials im Verlaufe der Elektrolyse von 2 n-Kalilauge haben schon Foerster und Piguet¹⁾ verfolgt. Sie verwandten bei ihren Versuchen außer Nickel auch noch andere Anodenmaterialien. Sind die von den beiden genannten Autoren angewandten Versuchsbedingungen auch den unseren nicht gleich, so sind sie ihnen doch sehr ähnlich und zweifelsohne vergleichbar. Foerster und Piguet fanden für das Anodenpotential einer Nickelanode bei einer Stromdichte von $0,033$ A./qcm nach zweistündiger Dauer der Elektrolyse etwa den Wert von $1,83$ Volt. Bei dieser Angaben haben wir von den Klemmenspannungswerten der Herren Foerster und Piguet schon den Betrag für $JW = 0,17$ Volt in Abrechnung gebracht. Beziehen wir unsere Potentialwerte auf die Wasserstoff-Kalilaugeelektrode, so beträgt das Anodenpotential zu Beginn der Elektrolyse $1,87$ Volt, nach einer Stunde aber $2,10$ Volt.

b) Eisen als Anodenmaterial.

Bei unseren früheren Versuchen über die Stromausbeute an Eisenanoden fanden wir, daß diese im Verhältnis zu denen

¹⁾ Z. f. Elektroch. 10, 714 (1904).

an Nickelanoden viel geringer sind. Es war also zu erwarten, daß diese Verhältnisse in sinngemäßer Weise auch ihren Ausdruck in den zeitlichen Potentialänderungen der Anode finden würden.

Versuch 1. Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2prozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer 2% K_2MnO_4 und 10% KOH haltender Lösung. Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte: 0,0125 A./qcm. Die EMK. der Kette: Fe-Anode/ K_2MnO_4 , KOH/KCl, HgCl/Hg betrug 0,27 Volt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
4,55	590	5,25	634	5,55	646
5,00	594	5,30	640	6,00	650
5,05	610	5,35	646	6,05	646
5,10	620	5,40	646	6,25	646
5,15	626	5,45	646	6,50	646
5,20	630	5,50	646	—	—

Nach Ausschalten des Stromes betrug die EMK. der Kette Fe-Anode/ $KMnO_4$, KOH/KCl, HgCl/Hg: 0,43 Volt. Am anderen Tage war die EMK. der Kette auf 0,36 Volt zurückgegangen, stieg aber nach kurzer Elektrolysendauer wieder auf 0,43 Volt. Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse findet sich auf Seite 373.

Bei Anwendung von Eisenanoden an Stelle von Nickelanoden zeigt das Potential während der Elektrolyse einen ganz anderen Verlauf. Während am Nickel bei Beginn der Elektrolyse das Eigenpotential der Anodenlösung nur um etwa 0,09 Volt überschritten wird, ist das Anodenpotential am Eisen sofort um 0,22 Volt negativer, als das Eigenpotential der Anodenlösung. Um also an Eisen die Elektrolyse zu bewirken, ist ein viel negativeres Potential erforderlich, als unter gleichen Bedingungen an Nickel. Die Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat scheint also an Eisenanoden schwerer zu erfolgen, als an Nickelanoden¹⁾ Das an Eisenanoden auftretende sehr negative Potential bietet deshalb schon in einem viel früheren Stadium, als dies an Nickelanoden der Fall ist, die

¹⁾ Dies rührt wohl daher, daß kein Sauerstoffüberträger vorhanden ist. Vergl. S. 366.

Möglichkeit zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff. Ein plötzlicher Anstieg der Anodenpotentialswerte, wie er beim Nickel beobachtet wurde, bleibt beim Eisen aus. Ganz stetig nähert sich vielmehr das Eisenanodenpotential einem konstanten Werte. Dieser sollte der anodischen Sauerstoffentwicklung in 10 Prozent. Kalilauge entsprechen und nach den Angaben von Coehn und Osaka¹⁾ einerseits und Foerster und Piguet¹⁾ andererseits unter dem entsprechenden Werte des Nickels liegen. Bei unseren Versuchen ist das Gegenteil der Fall. Der Grund für den weniger negativen Wert des Eisenanodenpotentials für die Sauerstoffentwicklung liegt wohl darin, daß unsere, zur Herstellung des Manganats angewandte Kalilauge nicht ganz rein²⁾ war. Wir haben deshalb die Änderungen des Eisenanodenpotentials in 10 Prozent. Kalilauge, welche aus einem auch zur Manganatschmelze angewandten Kaliumhydroxyd dargestellt wurde, verfolgt und dabei folgende Werte erhalten.

Versuch 2. Kathodenlösung: 200 ccm 2 Prozent. Kalilauge. Anodenlösung: 200 ccm 10 Prozent. Kalilauge.

Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
1,00	660	1,25	678	1,50	678
1,05	670	1,30	678	2,00	684
1,10	674	1,35	678	2,20	682
1,15	678	1,40	678	2,80	682
1,20	678	1,45	678	4,25	688

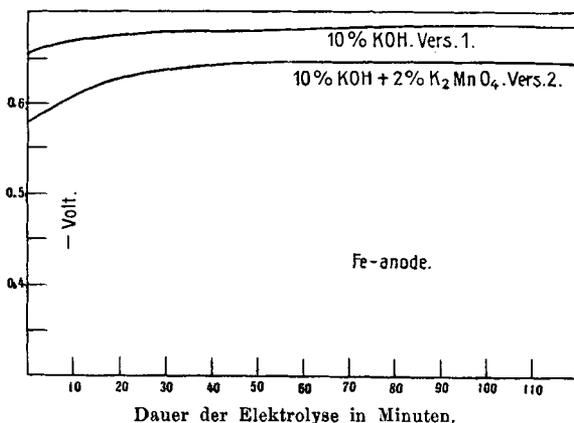
Wie dieser Versuch zeigt, fällt in der von uns angewandten Kalilauge das Eisenanodenpotential ebenfalls nicht auf den nach den Angaben von Coehn und Osaka³⁾, sowie von Foerster und Piguet⁴⁾ zu erwartenden Wert, sondern bleibt beträchtlich darüber. Das Eisen wurde unter Bildung

¹⁾ Siehe oben.

²⁾ Es hätte keinen Zweck gehabt, zur Herstellung der Manganatschmelze absolut reines KOH anzuwenden, da auch der Braunstein nie ganz rein ist, und wir obendrein unsere Versuche zunächst möglichst unter den in der Technik üblichen Bedingungen ausführen wollten. Hier ist aber die Verwendung von ganz reinem KOH ausgeschlossen.

³⁾ und ⁴⁾ siehe oben.

Tafel 7.



von eisensaurem Kalium etwas angegriffen, funktionierte also als Lösungselektrode. Bei Verwendung von gewöhnlichem Stahlblech war die Bildung von eisensaurem Kalium sehr viel geringer, bei Anwendung von feinstem polierten Federstahl blieb sie ganz aus. Trotzdem konnte ein nennenswert negativerer Wert für das Anodenpotential nicht beobachtet werden. Der Grund für diese Erscheinung dürfte also wohl in der Beschaffenheit der Kalilauge zu suchen sein. Sind in dieser Hinsicht unsere Versuche nicht ganz einwandfrei, so entsprechen sie aber doch den in der Technik bei der Darstellung von Kaliumpermanganat herrschenden Verhältnissen. Weiterhin zeigen sie auch, und das ist wesentlich, daß schon im Anfangsstadium der Elektrolyse der an Eisenanoden herrschende sehr negative Wert des Potentials günstige Bedingungen für die anodische Sauerstoffentwicklung schafft, die sich bei Anwendung von Nickelanoden erst im Verlaufe der Elektrolyse ausbilden. Hiermit finden aber auch die an Eisenanoden beobachteten geringeren Stromausbeuten eine hinreichende Erklärung.

Wir sind damit beschäftigt, sowohl unsere Versuche mit reinen Materialien zu wiederholen, als auch Anoden aus anderem Material in der eben angedeuteten Richtung zu untersuchen.

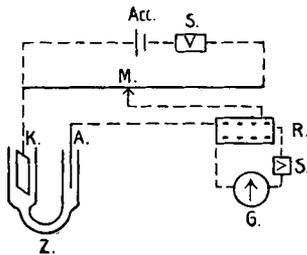
VI. Die Zersetzungsspannung von Kalilauge in Gegenwart von Kaliummanganat.

Die folgenden Versuche, welche zeitlich vor den im vorhergehenden Kapitel mitgeteilten liegen, wurden unternommen,

um einen Anhaltspunkt über die anodische Depolarisationskraft des Kaliummanganats zu gewinnen.

Bei unseren Versuchen bedienten wir uns des von Nernst zuerst empfohlenen „Knickpunktsverfahren“ und anfangs auch des im Göttinger Laboratorium vielfach benutzten Apparates. Später wandten wir einen ganz ähnlich konstruierten Apparat an, der nur, unseren Absichten Rechnung tragend, etwas anders dimensioniert war. Folgende Skizze gibt unsere Versuchsanordnung wieder.

Die Zersetzungszelle *Z* bestand im wesentlichen aus zwei Glaszylindern, welche durch ein engeres gebogenes Glasrohr mit einander verbunden waren.



Letzteres wurde mit gereinigtem Asbest angefüllt, um eine zu rasche Diffusion des Kaliummanganats aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zu verhindern. Die Kathode *K* war ein platinirtes Platinblech von 24 qcm Oberfläche. Sie wurde mit Wasserstoff gesättigt, welcher

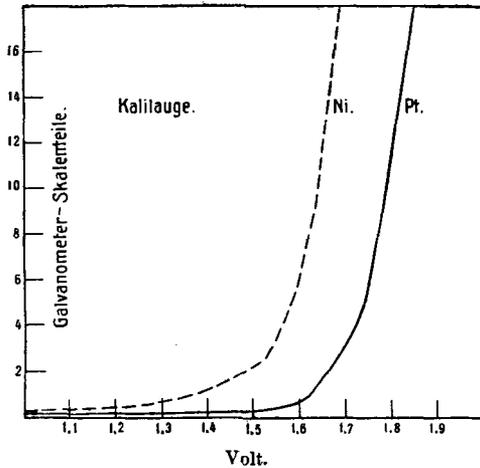
aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt und in der üblichen Weise gereinigt wurde. Ihre Konstanz prüften wir öfters mit Hilfe einer Calomelektrode. Die Anode *A* bestand aus einem kurzen, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platin- oder Nickeldraht. Vor jedem Versuche wurde sie sorgfältig gereinigt. Der Akkumulator *Acc.*, dessen EMK. öfter mit einem Normalelement verglichen wurde, wurde durch die kalibrierte Meßbrücke *M* geschlossen. Von ihr wurde die elektromotorische Kraft, welche an die Elektroden der Zersetzungszelle angelegt wurde, abgezweigt. Das Spiegelgalvanometer *G* war mit Hilfe des Rheostaten *R* in den Nebenschluß gelegt. Ein Skalenteil desselben entsprach $2,3 \times 10^{-8}$ Amp.

Versuche mit Normal-Kalilauge.

Um die Brauchbarkeit unseres Apparates sicher zu stellen, bestimmten wir zunächst die Zersetzungsspannung von Normalkalilauge, und zwar sowohl unter Benutzung einer Nickel- als auch einer Platinanode. Folgende Tabellen und Kurven geben die erhaltenen Resultate wieder.

Ni				Pt			
Volt	J in Skalen- teilen	Volt	J in Skalen- teilen	Volt	J in Skalen- teilen	Volt	J in Skalen- teilen
0,404	- 0,9	1,120	0,4	0,404	- 3,3	1,22	0,2
0,306	0,7	1,220	0,4	0,506	2,8	1,33	0,2
0,612	0,4	1,331	0,6	0,612	2,4	1,43	0,2
0,714	0,1	1,430	1,1	0,714	2,0	1,53	0,2
0,806	+ 0,1	1,532	2,8	0,806	1,7	1,63	0,8
0,918	0,2	1,631	8,6	0,918	0,3	1,73	4,5
1,020	0,3	1,731	26,5	1,02	+ 0,2	1,83	15,0
—	—	—	—	1,12	0,2	1,93	40,0

Tafel 8.



Die obigen Kurven zeigen also zwischen 1,4—1,5 Volt (Nickel) bzw. 1,6—1,7 Volt (Platin) einen Knickpunkt.

Versuche mit Kaliummanganat.

Wir haben uns dann der Untersuchung alkalischer Manganatlösungen zugewandt. Die Anodenabteilung des oben beschriebenen Apparats wurde jetzt mit der betreffenden Kaliummanganatlösung, die Kathodenabteilung dagegen bei allen Versuchen mit 1 n-Kalilauge gefüllt. Bei den Versuchen ist zu berücksichtigen, daß bei niedriger Betriebsspannung das Element Anode/ K_2MnO_4 /KOH/ H_2 einen Strom liefert. Hierbei

376 Brand u. Ramsbottom: Elektrochem. Umwandl. etc.

schlagen sich Spuren von Braunstein auf der Anode nieder, welche die Versuchsergebnisse darstellen können. Deshalb ist es nötig, rasch — wenigstens zu Beginn des Versuches — zu arbeiten und vor jeder Wiederholung eines Versuches die Anode zu reinigen. In den folgenden Tabellen geben wir nur eine Auswahl sehr zahlreicher Versuche.

Versuch 1. Anodenflüssigkeit: 0,07 % K_2MnO_4 , 0,25 % KOH.

1. Nickelanode:		1. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— 11×10^{-7} Amp.	—	$8,0 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 2	—	2,0
1,319	+ 0,2	+	0,3
1,422	+ 2,5	+	1,4
1,525	+ 3,7	+	2,3
1,625	+ 4,7	+	3,4
1,727	+ 7,0	+	6,6
1,829	+ 12,3	+	12,3
1,932	+ 18,4	+	19,0

Versuch 2. Anodenflüssigkeit: 0,25 % K_2MnO_4 , 1 % KOH.

2. Nickelanode:		2. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— $11,3 \times 10^{-7}$ Amp.	—	$9,8 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 0,7	—	3,4
1,319	+ 1,5	+	0,4
1,422	+ 4,4	+	4,7
1,525	+ 7,3	+	7,7
1,625	+ 10,0	+	8,3
1,727	+ 12,5	+	10,0
1,829	+ 16,3	+	14,7
1,932	+ 21,6	+	21,0

Versuch 3. Anodenflüssigkeit: 0,5 % K_2MnO_4 , 2 % KOH.

3. Nickelanode:		3. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— 7×10^{-7} Amp.	—	$3,8 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 2,6		0
1,319	+ 0,6	+	0,3
1,422	+ 4,0	+	0,4
1,525	+ 9,0	+	0,5
1,625	+ 14,0	+	0,8
1,727	+ 18,2	+	2,6
1,829	+ 22,3	+	8,8
1,932	+ 27	+	17,6

Versuch 4. Anodenflüssigkeit: 0,925 % K_2MnO_4 , 4 % KOH.

4. Nickelanode:		4. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— 5×10^{-7} Amp.	—	15×10^{-7} Amp.
1,217	— 0,3		0
1,319	+ 1,2		+ 0,4
1,422	+ 5,0		+ 0,4
1,525	+ 8,5		+ 0,4
1,625	+ 12,4		+ 1,2
1,727	+ 16,5		+ 6,0
1,829	+ 22,0		+ 15,0
1,932	+ 29,3		+ 26

Versuch 5. Anodenflüssigkeit: 1,05 % K_2MnO_4 , 4,2 % KOH.

5. Nickelanode:		5. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— $6,8 \times 10^{-7}$ Amp.	—	$1,0 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 1,5		+ 0,2
1,319	+ 1,5		+ 0,3
1,422	+ 6,8		+ 0,4
1,525	+ 13,5		+ 0,6
1,625	+ 20,9		+ 1,2
1,727	+ 28,4		+ 3,4
1,829	+ 35,8		+ 7,5
1,932	+ 42,3		+ 12,3

Versuch 6. Anodenflüssigkeit: 1,5 % K_2MnO_4 , 5 % KOH.

6. Nickelanode:		6. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— $14,7 \times 10^{-7}$ Amp.	—	$0,8 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 3,2		± 0
1,319	+ 2,5		+ 0,3
1,422	+ 9,8		+ 0,3
1,525	+ 17,3		+ 1,0
1,625	+ 25,4		+ 1,8
1,727	+ 33,6		+ 3,7
1,829	+ 41,8		+ 14,0
1,932	—		+ 25,0

Versuch 7. Anodenflüssigkeit: 2 % K_2MnO_4 , 8 % KOH.

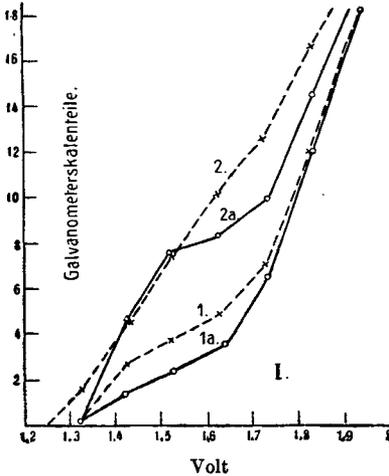
7. Nickelanode:		7. a) Platinanode:	
1,013 Volt	— $4,4 \times 10^{-7}$ Amp.	—	$9,7 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	— 0,6		— 1,0
1,319	+ 1,4		+ 1,7
1,422	+ 5,6		+ 6,7
1,525	+ 10,2		+ 12,3
1,625	+ 17,2		+ 18,7
1,727	+ 23,5		+ 25,3
1,829	+ 30,0		+ 31,8
1,932	+ 36,3		+ 38,2

Versuch 8. Anodenflüssigkeit: 4% K_2MnO_4 , 16% KOH.

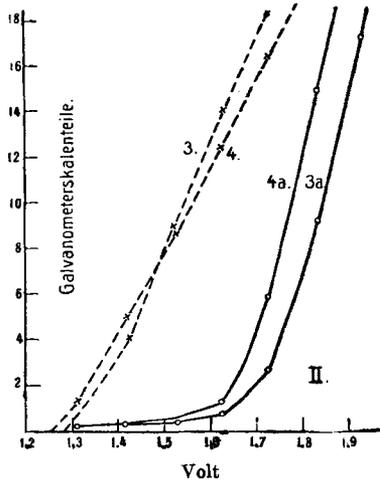
8. Nickelanode:		8. a) Platinanode:	
1,018 Volt	—	$9,3 \times 10^{-7}$ Amp.	—
1,217	—	1,4	—
1,319	+	4,7	+
1,422	+	11,4	+
1,525	+	19	+
1,625	+	26,6	+
1,727	+	34,2	+
1,829	+	42	—

In den folgenden Zeichnungen sind die Resultate graphisch wiedergegeben:

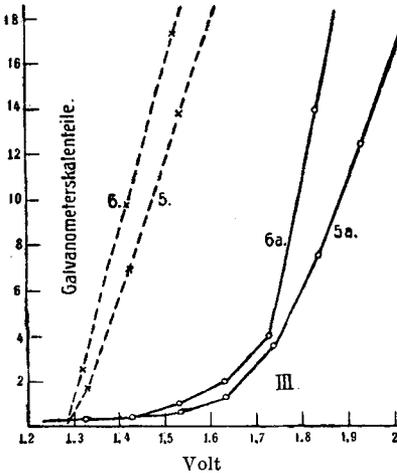
Tafel 9.



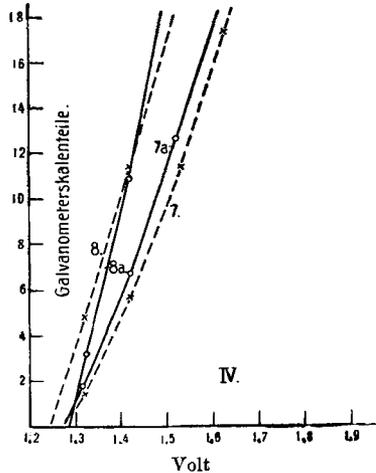
Tafel 10.



Tafel 11.



Tafel 12.



Betrachten wir zunächst die mit Nickelanoden erhaltenen Versuchsergebnisse. Die Stromstärkespannungskurven lassen bei Anwendung von Anodenlösungen, welche 4, 2, 1,5 und 1% Kaliummanganat enthalten, keine deutlichen Knickpunkte in ihrem Verlauf im positiven Teile des Koordinatensystems erkennen. Man kann sie praktisch vielmehr als gerade Linien ansehen. Wendet man verdünntere Anodenlösungen an, so erhält man bei einem Gehalt derselben an 0,5% und 0,25% K_2MnO_4 zwar nur einen undeutlichen, bei einem Gehalt derselben an 0,07% K_2MnO_4 aber einen sehr scharfen Knickpunkt in der Stromstärkespannungskurve.

Am Platin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier stellen die mit höher konzentrierten Manganatlösungen erhaltenen Stromstärkespannungskurven gerade Linien dar. Während aber beim Nickel schon 1 Prozent Manganatlösungen in den Stromstärkespannungskurven keinen Knickpunkt mehr erkennen lassen, fallen sie bei Verwendung von Platinanoden erst bei 2 Prozent. Lösungen fort.

Die Vorgänge der anodischen Oxydation lassen sich in zwei Klassen einteilen. Bei der einen Klasse von Reaktionen bedingt die anodische Oxydation entweder Verminderung des Wasserstoff- oder Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der zu oxydierenden Substanz. Hierher gehört die Oxydation von Äthylalkohol zu Acetaldehyd und Essigsäure. Die zweite Klasse von Oxydationsvorgängen umfaßt solche Reaktionen, welche lediglich eine Vermehrung der positiven Ladungen von Kationen oder aber eine Verminderung von negativen Ladungen von Anionen hervorbringen. Zu dieser Klasse gehört die Überführung von Ferrosalzen in Ferrisalze und die Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat.

Über die Formulierung der ersten Klasse von Oxydationserscheinungen kann ein Zweifel nicht bestehen, denn sie beruhen auf der Wirkung des anodisch entladenen Sauerstoffs auf die zu oxydierende Substanz:



Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei denjenigen Oxydationsprozessen, welche lediglich eine Ladungsänderung

von Ionen bewirken. Für die Oxydation des Kaliummanganats kommen beispielsweise zwei Formulierungen in Frage:

1. $2 \text{MnO}_4'' + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{MnO}_4' + 2\text{OH}'$.
2. $\text{MnO}_4'' + \oplus \longrightarrow \text{MnO}_4'$.

Nur in der ersten Gleichung wird dem anodisch entladenen Sauerstoff eine Bedeutung für die Oxydation beigemessen, nicht dagegen in der zweiten. Hier sättigt der Strom an der Anode lediglich eine negative Ladung des Manganations ab. Wegen ihrer Einfachheit wurde früher dieser Formulierung des Oxydationsvorganges fast allgemein der Vorzug gegeben. Neuerdings sind gegen die Richtigkeit dieser Auffassung berechtigte Zweifel erhoben worden. Namentlich hat Nernst darauf hingewiesen, daß sich diese Anschauung nicht mit den Folgerungen des Faradayschen Gesetzes in Einklang bringen läßt. Auch Diethelm und Foerster¹⁾ haben gegen diese Formulierung Bedenken erhoben und für die kathodische Umwandlung des vierwertigen Titanions in das dreiwertige die Unzulässigkeit derselben bewiesen. Die Ladungsänderungen bewirkenden elektrochemischen Oxydationen sind Ionenreaktionen, die mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Werden sie nicht durch anodisch entladenen Sauerstoff, sondern lediglich durch reine Ladungsentziehung bewirkt, so sollte die Art des angewandten Anodenmaterials ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges sein. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Entladung von Manganationen an Anoden von verschiedenem Material gleich rasch erfolgt. Für die gegenteilige Annahme liegen aber bisher noch keine Beobachtungen vor.

Elektrodenvorgänge, die mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich gehen, zeigen nun, worauf unseres Wissens Haber zuerst hinwies, charakteristische Stromstärkespannungskurven. Letztere besitzen die Form gerader Linien. Legt man beispielsweise an die Elektroden eines Bades, dessen Anodenraum eine anodisch sehr schnell oxydierbare Lösung enthält, eine stetig wachsend elektromotorische Kraft an, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer in dem Augenblick, wo die angelegte EMK. so groß geworden ist, daß das

¹⁾ Z. phys. Chem. 62, 129 (1908).

Anodenpotential das Eigenpotential der Lösung überschreitet, einen die Zelle passierenden kräftigen Strom an. In diesem Augenblicke setzt also schon die Oxydation in beträchtlichem Umfange ein. Der anodisch abgeschiedene Sauerstoff wird also in dem Maße, wie er entladen wird, verbraucht. Trägt man nun die Anodenpotentiale auf die Abszisse, die dazu gehörigen Stromstärken auf der Ordinate eines Koordinatensystems ab und verbindet die erhaltenen Punkte miteinander, so entsteht eine gerade Linie. Anders verläuft dagegen die Stromstärkespannungslinie, wenn eine elektrolytische Oxydation nur mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft. Dann wird nur ein Teil des entladenen Sauerstoffs verbraucht, ein anderer Teil hat aber Zeit, in gasförmigen Zustand überzugehen. Dies äußert sich in den Stromstärkespannungskurven durch das Auftreten eines mehr oder weniger deutlichen Knickpunktes.

Wie unsere Versuche zeigen, verläuft die Oxydation des Manganats — eine hohe Konzentration desselben vorausgesetzt — mit sehr großer Geschwindigkeit. Erst bei niedriger Manganatkonzentration weisen die Stromstärkespannungskurven Knickpunkte auf, ein Beweis dafür, daß hier Sauerstoff unbenutzt entweicht. Daß diese Knickpunkte dem entweichenden gasförmigen Sauerstoff entsprechen und nicht etwa auf Bildung von Übergangswiderständen zurückzuführen sind, dafür spricht vor allen Dingen, daß sie nur in verdünnter Lösung auftreten. Übergangswiderstände sollten sich aber auch in konzentrierten Manganatlösungen bemerkbar machen.

Weiterhin zeigen aber unsere Versuche auch, daß die Oxydation des Kaliummanganats nicht unbegrenzt schnell erfolgt, wie man das erwarten sollte, falls sie in einer ledigen Ladungsänderung beruhen würde. Wie man aus dem Verhalten der verdünnten Manganatlösungen ersieht, ist der Geschwindigkeit der Manganatoxydation vielmehr eine Grenze gesetzt.

Hiergegen kann man einwenden, daß lediglich Verarmung der Anodenumgebung an Manganat die Veranlassung zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff ist. Ganz läßt sich die Möglichkeit dieses Einflusses auf die Versuchsergebnisse nach unseren, im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen nicht leugnen, wenn er bei den von uns angewandten sehr geringen

Stromstärken auch nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein kann. Im ungünstigsten Falle könnte er aber höchstens die von uns angegebene Grenze zwischen den gekrümmten und geraden Stromstärkespannungslinien liefernden Manganatkonzentrationen verschieben. Man könnte nun schließlich noch annehmen, daß bei Anwendung verdünnter Manganatlösungen außer der Entladung von Manganationen zu Permanganationen auch noch in beträchtlichem Umfange Entladung von Hydroxylionen zu gasförmigem Sauerstoff nebenher geht. Doch wäre dann wiederum nicht leicht einzusehen, weshalb an Platin, an dem nach Coehn und Osaka¹⁾ die Sauerstoffentwicklung ein negativeres Potential als an Nickel erfordert, diese Sauerstoffbildung bei Anwesenheit des Kaliummanganats leichter erfolgt als unter den gleichen Bedingungen an Nickel. Man hätte das Gegenteil erwarten sollen. Vielmehr scheinen die Verhältnisse wohl so zu liegen, daß die Oxydation des Manganations zum Permanganation unter dem Einflusse anodisch entladener Sauerstoffs vor sich geht. Sie erfolgt an Platin schwerer als an Nickel.²⁾ Hierfür sprechen auch die von uns an Nickel und Eisen gemachten Erfahrungen. Wir betrachten diese Frage übrigens noch keineswegs als erledigt, werden vielmehr noch weitere Versuche — in anderer Form — ausführen, um die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der anodischen Manganatoxydation von der angewandten Anodenart darzutun. Die von anderer Seite über die elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats mitgeteilten Beobachtungen veranlaßten uns nur, schon jetzt unsere Arbeit zu publizieren, um uns einen Anteil an der Bearbeitung dieser Reaktion für die Zukunft zu sichern.

VII. Die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen.

Beim Eindampfen der alkalischen Kaliumpermanganatanodenlauge war uns die nicht unbeträchtliche Umwandlung des Kaliumpermanganats in Kaliummanganat recht unbequem. Sie erfolgt nach der Gleichung:



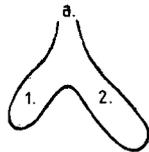
¹⁾ Siehe oben.

²⁾ Vergl. hierzu Seite 359 und 366 dieser Abhandlung.

Über die Bildung von gasförmigem Sauerstoff aus neutralen und sauren Kaliumpermanganatlösungen liegen zahlreiche Versuche von V. Meyer¹⁾ und seinen Schülern, sowie von H. N. Morse²⁾ und seinen Mitarbeitern vor. Aus den Untersuchungen der genannten Forscher ist zu entnehmen, daß saure Lösungen des Kaliumpermanganats durch leicht oxydierbare Gase (H_2 usw.) unter gleichzeitiger Entbindung gasförmigen Sauerstoffs zersetzt werden. Auch Braunstein zersetzt freie Übermangansäure unter Sauerstoffentwicklung. Kaliumpermanganatlösungen sind nur haltbar bei Abwesenheit von Braunstein. Ist letzterer in ihnen suspendiert, so geben sie ebenfalls Sauerstoff ab. Mit den bei der Zersetzung neutraler und alkalischer Kaliumpermanganatlösungen durch leicht oxydable Substanzen ($Na_2S_2O_3$, C_2H_5OH usw.) entstehenden Niederschlägen beschäftigte sich Gröger.³⁾

Uns interessierte es vor allen Dingen festzustellen, ob Kaliumpermanganatlösungen bei Abwesenheit reduzierender Stoffe bzw. bei Abwesenheit der Oxyde des Mangans auch in Gegenwart sehr großer Mengen Kalilauge in der Hitze noch beständig sind. Weiterhin war es wichtig festzustellen, ob die verschiedenen Oxyde des Mangans verschieden starken Einfluß auf die Zersetzung des Kaliumpermanganats haben würden.

Am zweckmäßigsten war für unsere Untersuchung ein Zweischenkelrohr von beistehender Gestalt, welches schon vielfach für analoge Versuche angewandt worden ist. In den einen der beiden Schenkel wurde Kalilauge und in den anderen eine Lösung des Kaliumpermanganats gebracht. Das Gefäß wurde in ein siedendes Wasserbad gestellt, und nachdem es die Temperatur desselben angenommen hatte, das Gasableitungsrohr *a* mit einem Eudiometerrohr, welches mit Wasser gefüllt war, verbunden. Wir erhitzen das Reaktionsgefäß nun so lange, bis keine Luftblasen mehr aus demselben entwichen. War dieser Zeitpunkt gekommen, so



¹⁾ C.-Bl. 96, II, S. 1081; 97, I, S. 15, S. 358.

²⁾ C.-Bl. 96, II, S. 122; 98, II, S. 532; 1900, I, S. 1200; s.a. Olsen u. White, C.-Bl. 1903, I, S. 951. — Die Literaturangaben machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

³⁾ Chem. Ztg. 18, S. 743.

wurden die beiden Flüssigkeiten durch entsprechende Neigung der Reaktionsgefäße miteinander gemischt und die in einer bestimmten Zeit entwickelten ccm Sauerstoff im Eudiometerrohr abgelesen. In den folgenden Tabellen und Kurven sind die erhaltenen Werte wiedergegeben.

Versuch 1. Es wurden miteinander eine Lösung von 1 g KMnO_4 in 25 ccm H_2O und 10 g KOH in 50 ccm H_2O gemischt. Beim Mischen wurden im Eudiometerrohr 0,75 ccm Sauerstoff aufgefangen. Obgleich die Lösung noch 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt wurde, konnte eine weitere Sauerstoffentwicklung doch nicht mehr beobachtet werden. Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnisse verschiedene Male wiederholt.

Die geringe Menge Sauerstoff verdankt ihre Bildung dem Umstande, daß das Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd des Handels stets Spuren von Verunreinigungen enthalten. Wurden beide Verbindungen vorher gereinigt, so wurde überhaupt kein Sauerstoff erhalten (s. Versuch 2).

Versuch 2. Bei den im folgenden angewandten Lösungen wurde reines Kaliumhydroxyd und Kaliumpermanganat angewandt. Die durch Mischen der Kalilauge mit der Kaliumpermanganatlösung erhaltenen Reaktionsflüssigkeiten enthielten:

KOH:	10	13,3	20	20	21	26 %
KMnO_4 :	1	1,3	2	2	2,9	4 „.

In keinem Falle konnten wir Sauerstoff erhalten.

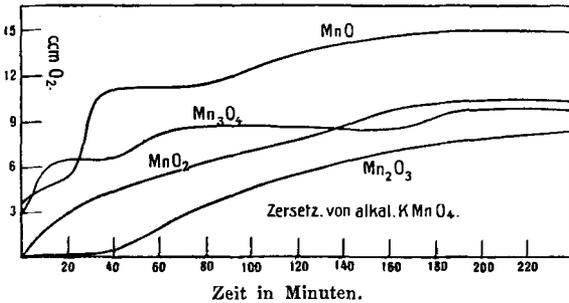
Reines Kaliumpermanganat entwickelt also bei 100° mit reiner Kalilauge keinen Sauerstoff.

Versuch 3. Folgende Versuche wurden unternommen, um zu ermitteln, ob durch Oxyde des Mangans die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen veranlaßt wird. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt nach dem Mischen 1 % Kaliumpermanganat und 10 % Kaliumhydroxyd. Beim Zusatz folgender Sauerstoffverbindungen des Mangans wurden die unten angegebenen Sauerstoffmengen erhalten.

a) MnO		b) Mn ₂ O ₃		c) MnO ₂		d) MnO ₂ erhitzt = Mn ₃ O ₄	
Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O ₂ ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O ₂ ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O ₂ ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O ₂ ccm
11,45	0	11,40	0	12,50	0	2,50	--
11,50	4,6	12,3	0,45	12,57	2,0	2,53	3,6
12,3	5,3	12,7	0,45	1,2	2,6	2,56	4,0
12,10	6,0	12,19	0,45	1,21	3,7	2,59	5,5
12,13	8,1	12,38	2,2	1,35	4,8	3,4	6,4
12,19	9,8	12,52	3,25	1,47	5,2	3,16	6,5
12,22	11,1	1,29	5,0	1,54	5,75	3,34	6,8
12,30	11,5	2,10	6,6	2,14	6,55	3,40	7,8
12,52	11,5	3,40	6,95	2,23	6,9	3,45	7,8
2,10	14,2	5,8	7,3	2,39	7,3	4,00	8,4
3,45	15,2	6,45	7,4	2,56	8,25	4,30	8,8
5,4	16,2			3,6	8,8	5,00	8,8
5,29	17,5			3,40	9,8	6,00	9,4
5,39	18,4			4,00	10,35	6,50	9,6
				4,50	10,4		
				6,00	10,7		
				7,15	10,75		

In der folgenden Tafel sind die erhaltenen Daten graphisch wiedergegeben.

Tafel 13.



Die Versuche zeigen, daß am meisten Sauerstoff innerhalb von 4 Stunden bei Zusatz von MnO erhalten wird, und zwar ist die Sauerstoffentwicklung zu Beginn des Versuches am raschesten. Auch Mn₃O₄ entwickelt die Hauptmenge Sauerstoff im ersten Versuchsstadium, und zwar entspricht die in Gegen-

wart von Mn_3O_4 in 4 Stunden erhaltene Sauerstoffmenge nahezu der mit MnO_2 in derselben Zeit erhaltenen. Am wenigsten wirksam scheint Mn_2O_3 zu sein.

Versuch 4. Um den Einfluß der Braunsteinmenge auf die Zersetzung von alkalischer Permanganatlösung kennen zu lernen, wurden folgende Versuche gemacht. Bei ihnen enthielt die Reaktionsflüssigkeit 2% Kaliumpermanganat und 20% Kaliumhydroxyd.

a) 0,5 g MnO_2		b) 1 g MnO_2	
Zeit	ccm O_2	Zeit	ccm O_2
11,41	—	3,34	—
11,45	6,0	3,36	14,3
11,51	9,7	3,38	17,7
11,55	11,5	3,39	22,4
11,59	12,5	3,40	22,4
12,3	13,7	3,44	23,2
12,9	14,7	3,47	24,6
12,13	15,7	3,51	25,0
12,17	16,0	3,54	25,7
12,21	16,7	3,57	27,0
12,25	17,2	4,32	35,0
12,37	18,4	5,30	43,1
1,22	22,3	6,19	44,6
1,26	22,7	7,21	60,6
1,30	22,8	7,23	60,9
1,40	23,3	7,25	62,0
2,50	27,8	7,29	62,3
3,11	28,1	—	—
3,41	28,8	—	—

Wie man sieht, erhöht der Zusatz der doppelten Menge Braunstein zu der Kaliumpermanganatlösung deren Zersetzungsgeschwindigkeit in ganz beträchtlicher Weise. Die Kurven dieser Versuche finden sich (S. 388) auf der Tafel der folgenden Versuchsreihe.

Versuch 5. Folgende Versuche zeigen im Zusammenhang mit den vorhergehenden, daß die Zersetzung einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung unter dem Einfluß von Braunstein um so rascher vor sich geht, je mehr sie Kaliumpermanganat enthält. Untersucht wurden Lösungen, welche

20 % Kalilauge enthielten und deren Gehalt an Kaliumpermanganat 2 % (s. o.) 3 % und 4 % betrug. Die Menge des zugefügten Braunsteins betrug in jedem Falle 0,5 g.

a) 3 % KMnO_4 ; 20 % KOH		b) 4 % KMnO_4 ; 20 % KOH	
Zeit	ccm O_2	Zeit	ccm O_2
3,30	—	1,23	—
3,32	12,5	1,24	7,8
3,36	15,2	1,27	13,6
3,38	15,35	1,32	19,1
3,39	15,8	1,37	22,3
3,40	16,5	1,40	23,3
3,44	17,1	1,47	25,4
3,47	17,9	2,45	33,6
3,51	18,3	3,6	34,7
3,57	19,5	3,14	35,6
4,32	23,8	3,49	37,1
5,30	28,6	5,40	40,5
6,19	31,1	6,50	45,0
7,21	34,2	—	—
7,23	34,6	—	—
7,25	35,0	—	—
7,29	35,15	—	—

Genau so wie Braunstein, wirken auch solche Stoffe auf eine alkalische Kaliumpermanganatlösung ein, welche in Berührung mit dieser Braunstein geben, also sehr viele organische Substanzen, z. B. Filtrierpapier.

Will man deshalb eine alkalische Kaliumpermanganatlösung eindampfen, ohne Verluste an KMnO_4 durch Bildung von K_2MnO_4 befürchten zu müssen, so ist es nötig, sie vor Staub usw. zu schützen.

VIII. Oxydation von Kaliummanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat.

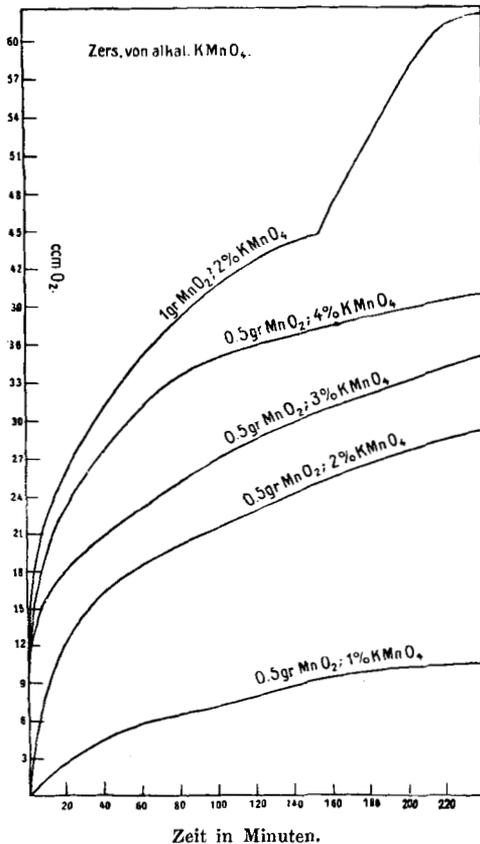
Zum Schluß möchten wir noch auf den eigenartigen Einfluß hinweisen, den die Gegenwart von Kaliumcarbonat auf die Oxydation von Kaliummanganat ausübt. Diese Beobachtung machten wir zufällig, als wir eine viel Kaliumhydroxyd

haltende Lösung von Manganat elektrolysierten, welche zur Herstellung von festem Kaliummanganat eingedampft worden war und dabei reichlich Kohlensäure aufgenommen hatte.

Versuch 1. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früher angegebenen Stromausbeuteversuchen. Anode: Nickel. Anodenflüssigkeit: 120 ccm einer 12 % K_2MnO_4 und 42 % K_2CO_3 und KOH haltenden Lösung. Stromstärke: 2,2 A. Stromdichte: 0,018 A./qcm. Die Klemmenspannung betrug anfangs 2,12, am Schlusse der Elektrolyse 2,02 Volt.

Die folgende Tabelle (S. 389) gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tafel 14.



ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂
80	9,8	200	44,4	200	48,0
100	12,2	150	41,1	200	41,8
170	23,0	150	39,4	200	43,0
200	28,0	200	47,0	200	42,0
150	29,0	200	46,4	200	41,0
150	29,7	200	48,6	200	47,0
200	40,4	200	49,0	200	43,0
150	31,2	200	46,0	200	40,0
150	32,4	200	44,0	200	60,6

Ogleich die Manganatkonzentration doppelt so groß ist, wie bei früheren Versuchen, so ist die Stromausbeute eine sehr geringe. Sie nimmt auch nicht, wie bei den früheren Versuchen, mit fortschreitender Elektrolyse regelmäßig ab, sondern nimmt bald zu, bald wieder ab.

Versuch 2. Anodenflüssigkeit: 270 ccm einer 10 % K₂MnO₄ und 25 % K₂CO₃ und KOH haltenden Lösung. Stromstärke: 3 A. Stromdichte: 0,015 A./qcm. Die Anodenflüssigkeit wurde gut gerührt.

ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O ₂
50	—	50	6,8	50	13,0
50	—	50	8,2	50	14,0
50	—	50	8,4	50	14,6
50	—	50	8,6	50	14,8
50	—	Beim Unterbrechen der Elektrolyse entwick. die Anodenlös. in 17 Min. 9,4 ccm O ₂ !		50	12,4
50	—			50	14,4
50	—			50	14,8
50	—			50	15,7
50	1,8	50	8,0	Nach dem Unterbrechen der Elektrolyse entwickelte die Anodenlös. in 17 Min. 23,6 ccm O ₂ !	
50	2,8	50	10,0		
50	2,8	50	10,8		
50	4,2	50	12,0		
50	4,4	50	11,8	50	14,0
50	4,3	50	12,5	50	15,6
50	8,1	50	12,5	50	15,4
50	8,6	50	14,2	50	15,0

Zunächst macht sich bei diesem Versuche wiederum der günstige Einfluß des Rührens auf die Stromausbeute geltend. Doch nimmt trotzdem die Stromausbeute auch bei diesem Versuche wieder sehr rasch ab. Als wir nach längerer Dauer der Elektrolyse diese unterbrachen, gab die Anodenlösung freiwillig in 17 Minuten 9,4 ccm Sauerstoff ab. Bei Wiederaufnahme der Elektrolyse zeigte die Stromausbeute einen höheren Betrag als vor der Unterbrechung. Nachdem die Elektrolyse wieder einige Zeit lang in Betrieb war, wurde sie abermals abgestellt. Jetzt wurden von der Anodenlösung in 17 Minuten 23,6 ccm Sauerstoff abgegeben. Die Anodenlösung enthielt wiederum mehr Manganat als vor der Stromunterbrechung, und die Stromausbeute stieg deshalb bei Wiederbeginn der Elektrolyse etwas an.

Versuch 3. Bei diesem Versuche enthielt die Anodenlösung 8% K_2MnO_4 und 30% K_2CO_3 und KOH. Die Elektrolyse wurde unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehende ausgeführt.

Stromstärke: 4 A. Stromdichte: 0,02 A./qcm. Sobald der Anodenlösung eine 200 ccm Knallgas entsprechende Strommenge zugeführt worden war, unterbrachen wir den Strom und ermittelten die von der Anodenlösung abgegebene Sauerstoffmenge.

Elektrolyse		Sauerstoffentwicklung der Anodenflüssigkeit	
ccm Knallgas	Aus der Anoden- zelle entw. O ₂	Dauer der Unterbrechung	ccm O ₂
200	5,5	5 Min.	0
200	18,2	5	0
200	29,8	5	0
200	45,4	60	0
200	44,8	—	—
200	50,7	5	1,2
100	26,2	5	1,4
100	30,5	5	1,7
100	27,8	5	1,7
100	29,9	5	1,8
200	57,6	5	2,6
200	59,2	5	2,8
200	60,0	5	2,9
200	60,3	5	3,3
		108	79,8ccm

Elektrolyse		Sauerstoffentwicklung der Anodenflüssigkeit	
ccm Knallgas	Aus der Anoden- zelle entw. O ₂	Dauer der Unterbrechung	ccm O ₂
200	45,0	5 Min.	0,4
200	51,3	5	0
200	53,4	5	0,3
200	56,6	5	1,4
200	58,0	5	1,6
200	59,7	5	2,0
200	60,0	5	2,4
200	60,2	5	2,4 ccm

Aus diesem Versuche geht hervor, daß der Anodenlösung erst eine bestimmte Strommenge zugeführt werden muß, ehe sie freiwillig Sauerstoff entwickelt. Bei einem anderen, hier nicht wiedergegebenen Versuche zeigte sich, daß die in der Zeiteinheit von der Anodenlösung entwickelte Sauerstoffmenge mit der Elektrolysendauer zunimmt, ein Maximum erreicht und schließlich wieder geringer wird. Bei dem eben angeführten Versuche 3 war die Anodenflüssigkeit grün geworden, als sie eine größere Sauerstoffmenge abgegeben hatte.

Es fragt sich nun, worauf das eigentümliche Verhalten der Kaliumcarbonat haltenden Manganatlösung zurückgeführt werden muß. Am einfachsten läßt sich die bei den Versuchen erhaltene geringe Stromausbeute erklären. Hier gibt uns die Beobachtung der zeitlichen Änderung des Anodenpotentials sofort den Grund an.

Versuch 4. Dieser Versuch wurde in der auf Seite 363 angegebenen Weise ausgeführt. Die Anode und Kathode bestanden aus Nickelblech.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm einer 2 prozent. Kalilauge.

Anodenlösung: 200 ccm einer 2 % K_2MnO_4 ,
10 % K_2CO_3 und 10 % KOH hal-
tenden Lösung.

Stromstärke: 0,5 A.

Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Die Kette Ni-Anode/ K_2MnO_4 , KOH/KCl, HgCl/Hg zeigte eine EMK. von 0,28 Volt. Auf Zusatz von 10% K_2CO_3 stieg sie auf 0,29 Volt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
3,15	418	3,40	564	4,05	606	4,30	632
3,20	496	3,45	574	4,10	612	4,35	636
3,25	520	3,50	582	4,15	616	4,40	636
3,30	540	3,55	588	4,20	620	5,10	652
3,35	554	4,00	593	4,25	628	6,30	682
						7,10	710

Nach Ausschalten des Stromes zeigte die Kette Ni-Anode/ K_2MnO_4 , KOH/KCl, HgCl/Hg eine EMK. von 0,41 Volt.

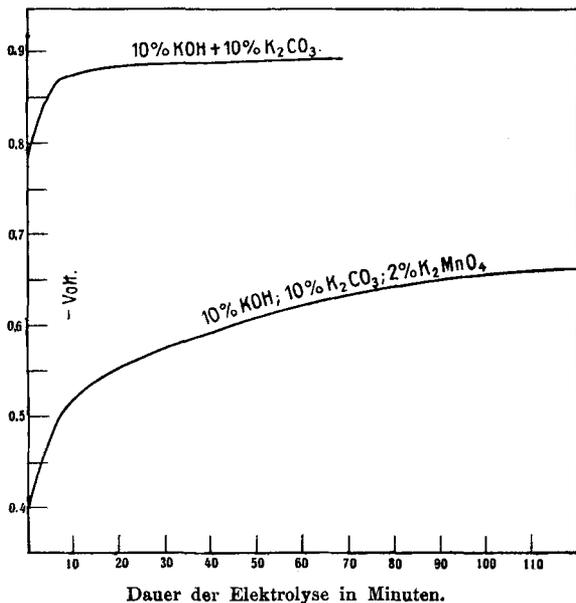
Dieser Versuch zeigt, daß kurz nach Beginn der Elektrolyse das Anodenpotential den maximalen Eigenpotentialwert der Anode überschritten hat, es ist schon nach 5 Minuten auf - 1,06 Volt gefallen. Schon in diesem Anfangsstadium sind also die Bedingungen gegeben, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Stromarbeit zur anodischen Sauerstoffentwicklung verwandt wird und für die Manganatoxydation verloren geht. Auffallender Weise erreicht aber das Anodenpotential bei obigem Versuche trotz sehr lange dauernder Elektrolyse niemals einen so negativen Betrag, wie bei den entsprechenden Versuchen ohne Kaliumcarbonat. Elektrolysiert man eine Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd ohne Manganat, so erhält man dagegen Werte für das Anodenpotential, welche denen ohne Kaliumcarbonat sehr nahe liegen. Der weniger negative Wert des Anodenpotentials bei dem eben mitgeteilten Versuche steht wohl mit der freiwilligen Sauerstoffabgabe der Anodenlösung in Zusammenhang.

Versuch 5. Kathodenlösung, Stromdichte usw. wie bei dem Versuch 4. Anodenlösung: 200 ccm einer 10% KOH und 10% K_2CO_3 haltenden Lösung.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt						
5,15	746	5,30	878	5,45	886	6,05	886
				5,50	886		
5,20	860	5,35	882	5,55	886	6,10	886
5,25	872	5,40	886	6,00	886	6,15	886

Dieser Versuch wurde schon vorhin bei Versuch 5 besprochen. In folgender Tafel sind die beiden Versuche graphisch dargestellt.

Tafel 15.



Viel schwieriger, als die Frage nach der Ursache der schlechten Stromausbeuten, läßt sich die Frage nach dem Grunde für die freiwillige Sauerstoffentwicklung beantworten. Der Gedanke, daß bei der Elektrolyse von kaliumcarbonathaltiger Kaliummanganatlösung an der Anode Kaliumpercarbonat entsteht, welches sich mit Kalilauge und Kaliumpermanganat unter Bildung von Sauerstoff und Kaliummanganat zersetzt, lag nahe, mußte aber fallen gelassen werden, da bei der Elektrolyse von Pottasche unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen kein Percarbonat entsteht. Die Annahme, daß die Percarbonatbildung durch eine Spur Manganat begünstigt werde, war leicht durch den Versuch zu widerlegen. Ebenso ergab eine Lösung von 4% Kaliumpermanganat mit einem Pottaschegehalt von 50% nach längerer Elektrolyse keine freiwillige Sauerstoffentwicklung. Dagegen war auffallend, daß

ein Teil der anodischen Stromarbeit für eine noch unbekannte Reaktion verbraucht wurde, da wir weniger Sauerstoff bei dieser Elektrolyse erhielten, als erwartet werden mußte. Ein Zusatz von 10—20 % Kaliumhydroxyd zur eben genannten Kaliumpermanganatlösung war auf das Versuchsergebnis ohne Einfluß. Bei einem Gehalt der Anodenlösung von 30 % Kaliumhydroxyd trat dagegen nach längerer Elektrolyse freiwillige Sauerstoffentwicklung ein. Daß bei dem letzten Versuche ein Teil des KMnO_4 unter dem Einfluß des KOH in K_2MnO_4 übergegangen war, ist aber nicht ohne weiteres zu verneinen. Der Versuch würde dann also den früher (S. 282) beschriebenen entsprechen. Eine gewisse Rolle bei der freiwilligen Sauerstoffentwicklung scheint das Nickel zu spielen, wie folgender Versuch beweist.

Versuch 6. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei den früheren Versuchen. Die Anodenlösung bestand aus 4 g K_2MnO_4 , 20 g KOH und 30 g K_2CO_3 , gelöst in 100 ccm Wasser. Bei der Elektrolyse mit einer Platinanode konnte nach längerer Elektrolysendauer eine freiwillige Sauerstoffentwicklung der Anodenlösung nach Unterbrechung der Stromzufuhr nicht festgestellt werden. Sie trat aber sofort ein, als wir ein Nickeldrahtnetz in die Lösung brachten. Dieser Versuch spricht dafür, daß bei der Elektrolyse von Kaliumpermanganatlösungen in Gegenwart von Pottasche und Kalilauge eine noch nicht bekannte Verbindung entsteht, die in Gegenwart von Platin beständig ist, sich aber in Berührung mit Nickel unter Übergang in Kaliummanganat und Bildung von Sauerstoff zersetzt. Auch einige andere Eigenschaften dieser Anodenlösung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sprechen sehr dafür, daß in ihr außer Kaliumpermanganat und Kaliummanganat auch noch eine andere Manganverbindung enthalten ist. Doch betonen wir ausdrücklich, daß das eben Gesagte nur Vermutungen sind, die noch der Bestätigung harren. Möglicherweise erledigt sich die Angelegenheit in höchst einfacher Weise. Wir behalten uns vor, darüber später Mitteilung zu machen.

C. Die anodische Oxydation von Natriummanganat zu Natriumpermanganat.

Die anodische Oxydation des Natriummanganats verläuft im wesentlichen genau so wie diejenige des Kaliummanganats.

Wir haben eine Reihe von Versuchen mit Natriummanganat ausgeführt, von denen wir nur den folgenden mitteilen wollen.

Als Anode und Kathode dienten Nickeldrahtnetze. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 2 Prozent Natronlauge. Die Anodenflüssigkeit war eine Lösung von 10,8 g Natriummanganat und 40 g Natronlauge in 270 ccm Wasser. Bei einer Stromstärke von 2,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm. Während der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit kräftig gerührt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Stromausbeuten wieder.

ccm Knallgas	ccm O ₂	ccm des unbenutzten Anoden-O ₂	% Stromausbeute	Klemmenspannung
200	66,6	0	100	3,71 V.
200	66,6	0	100	3,70
200	66,6	0	100	3,69
50	16,6	0	100	3,68
50	16,6	0	100	3,68
50	16,6	2,3	86,2	3,68
50	16,6	5	70	3,67
50	16,6	8	52	3,67
50	16,6	13,6	18,4	3,66
50	16,6	16,6	0	3,66
950	316,6	45,5	85,6 %	—

Die Gesamtstromausbeute beträgt also: 85,6 %.

Um aus der Anodenlösung festes Natriumpermanganat zu gewinnen, elektrolysierten wir so lange, bis fast das gesamte überschüssige Natriumhydroxyd entfernt war, d. h. also bis ein Tropfen der Anodenlösung auf Filtrierpapier einen roten, langsam braun werdenden Fleck ergab. Die sehr stark eingedampfte Flüssigkeit liefert dann beim Abkühlen kleine violette Kristalle. In Wasser ist das Natriumpermanganat außerordentlich leicht löslich. Wegen dieser Eigenschaft eignet es sich sehr zur Herstellung anderer, schwerer löslicher Salze der Übermangansäure, z. B. des Calciumpermanganats. Auch Kaliumpermanganat läßt sich in sehr reiner Form gewinnen, wenn man eine konzentrierte Lösung von Natriumpermanganat mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung versetzt.

Auch in der organischen Chemie dürfte es wegen seiner großen Löslichkeit als Oxydationsmittel oftmals dem Kaliumpermanganat vorzuziehen sein.

Zusammenfassung der erhaltenen Versuchsergebnisse.

1. Gutes Durchmischen der Anodenlösung erhöht die Stromausbeuten bei der anodischen Oxydation von Kaliummanganat an Nickelanoden beträchtlich.

2. Sowohl an Nickel-, als auch an Eisenanoden steigt die Gesamt-Stromausbeute mit abnehmender Stromdichte. Doch sind unter sonst gleichen Bedingungen die Stromausbeuten an Nickel bedeutend besser als an letzteren.

3. Der Grund hierfür ist, daß die Oxydation des Kaliummanganats an Nickelanoden leichter erfolgt als an Eisenanoden. Möglicherweise liegt dies daran, daß zwischen durch entstehendes Nickelsuperoxyd als Sauerstoffüberträger wirkt.

4. Mit zunehmender Konzentration der Kalilauge nimmt die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in derselben bedeutend ab. Diese Abnahme wurde ermittelt.

5. Die anodische Oxydation des Kaliummanganats verläuft wahrscheinlich unter dem Einfluß von anodisch entladene Sauerstoff.

6. Der Einfluß der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Mangans auf die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen wurde ermittelt.

7. In Gegenwart von Kaliumcarbonat wurde ein anormaler Verlauf der anodischen Manganatoxydation beobachtet.

8. Die anodische Natriummanganatoxydation verläuft genau so wie die anodische Kaliummanganatoxydation.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium, März 1910.
