

BEMERKUNGEN ZU DEM VORTRAGE DES HERRN PROF. FOERSTER
„ZUR KENNTNIS DER VORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE DER ALKALI-
CHLORIDLÖSUNGEN“.

Von *Heinrich Wohlwill*.



Herr Professor Foerster hat in seinem auf der diesjährigen Hauptversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage¹⁾ eine Fülle neuen und wertvollen Materials zu der Frage der Elektrolyse der Alkalichloride publiziert. Nur bezüglich der aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüsse möchte ich es unternehmen, einige Bedenken geltend zu machen.

Es hat mir sehr fern gelegen zu glauben, dass mit den von mir gelieferten Beiträgen²⁾ zu der vorliegenden Frage dieselbe auch nur annähernd zu einem Abschluss gebracht wäre. Ich muss aber gestehen, dass mir auch nach den Veröffentlichungen Foersters, selbst in Bezug auf den speziellen Fall der neutralen und schwach sauren Lösungen, die definitive Entscheidung noch nicht gefallen zu sein scheint.

Was zunächst Foersters Zweifel an den Ergebnissen meiner Untersuchungen anbetrifft, so scheint mir, dass einer meiner wesentlichen Schlüsse nicht ganz richtig aufgefasst worden ist.

Haber hatte die Bildung der unterchlorigen Säure und Chlorsäure auf die folgenden beiden Reaktionen zurückgeführt:

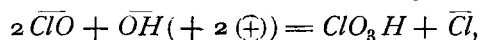
1. $\bar{Cl} + \bar{OH} = ClOH$ und
2. $\bar{Cl} + 5\bar{OH} = ClO_3H + 2H_2O$.

Dass die letztere dieser beiden Reaktionen an sich sehr wohl denkbar ist und mit dem sicherlich in alkalischer Lösung vorhandenen Ueberschuss an \bar{OH} -Ionen sehr gut verträglich, habe ich nicht bezweifelt. Nur miteinander sind die beiden Reaktionen nicht verträglich. Denn wenn die Geschwindigkeit der einen Reaktion mit der ersten Potenz der \bar{OH} -Konzentration, diejenige der andern mit der fünften Potenz wächst, kann bei abnehmender \bar{OH} -Entladung, d. h. mit wachsender Stromdichte und Spannung, nicht die zweite Reaktion vor der ersten begünstigt werden. Letzteres ist aber, jedenfalls in dem ganzen von mir untersuchten Spannungsintervall, der Fall.

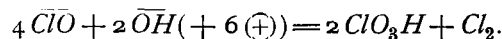
Ebenso scheint mir, wenn die Bildung der unterchlorigen Säure auf einer Einwirkung von Chlor auf die Lösung beruht, wenn diese Reaktion also überhaupt von der Anzahl der entladenen \bar{OH} -Ionen nicht direkt abhängt, dass nicht die Chlorsäurebildung vor der Bildung der unterchlorigen Säure in den Vordergrund treten kann, wenn die \bar{OH} -Entladung abnimmt.

Ich muss also daran festhalten, dass die Haberschen Reaktionen jedenfalls nicht vorwiegend bestimmend sind für die Bildung der Hypochlorite und Chlorate.

Auf Grund dieser Ueberlegungen hatte ich für die Chloratbildung eine Reaktionsgleichung aufgestellt, welche auch mit den übrigen bis dahin bekannten Erscheinungen im Einklang stand:



oder unter der Annahme, dass auch das \bar{Cl} -Ion mit entladen wird:



In der Fassung dieses meines Ergebnisses glaube ich hinlänglich zum Ausdruck gebracht zu haben, dass ich das Resultat nur für ein vorläufiges hielt. Sobald neuere chemische Beobachtungen für einen anderen Verlauf der Reaktion sprechen, der aber der erörterten Grundbedingung immer genügen muss, hört die von mir gegebene Erklärung zum mindesten auf, die einzig mögliche zu sein. Solche Beobachtungen liegen uns nunmehr vor in der schönen Untersuchung von Foerster und Jorre¹⁾: „Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen“.

Auf Grund dieser Untersuchungen führt Foerster die Chloratbildung, zunächst in neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung auf eine Oxydation von \bar{ClO} -Ionen in der Lösung durch freie unterchlorige Säure zurück. Zunächst sei hervorgehoben, dass eine derartige Reaktion jener Grundbedingung genügt. Die Chloratbildung beruht danach auf einer Art von Selbstoxydation des Hypochlorits, die \bar{OH} -Ionen spielen überhaupt keine Rolle dabei.

1) Diese Ztschr. VI, S. 11.

2) Diese Ztschr. V, S. 52.

1) Journ. f. prakt. Chemie 1899, 59, S. 53.

Zwei Fragen drängen sich mir dabei auf, die mir noch der Entscheidung zu bedürfen scheinen.

1. Ist die von Foerster angenommene Reaktion in neutralen Lösungen wirklich die vorherrschende?

2. Inwiefern ist diese Reaktion auch an den Vorgängen in alkalischer Lösung beteiligt?

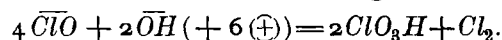
Ohne Zweifel hat die Foerstersche Reaktion eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Die Möglichkeit der Bildung von freier unterchloriger Säure in neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung ist vorhanden. Aber auch die Reaktion $2\bar{ClO} + \bar{OH} = ClO_3H + \bar{Cl}$ kann, meiner Ansicht nach, auch in neutraler Lösung sehr wohl vor sich gehen.

Wenn ich bei meinen Untersuchungen mich ausschliesslich mit alkalischen Lösungen beschäftigte, so konnte ich damit unmöglich sagen wollen, dass alle meine Ausführungen auch für neutrale Lösungen gelten sollten. Aber in gewissem Sinne scheint mir eine Uebertragung nicht nur erlaubt, sondern sogar notwendig. Wenn eine Reaktion zwischen zwei Ionen im Moment der Entladung vor sich geht, ist sie ganz unabhängig davon, wie die Lösung im übrigen beschaffen ist. Beruht daher die Chloratbildung in alkalischer Lösung auch nur zum Teil auf der Reaktion $2\bar{ClO} + \bar{OH} = ClO_3H + \bar{Cl}$, dann geht diese Reaktion ganz gewiss auch in neutraler Lösung vor sich, sobald gleichzeitig \bar{ClO} - und \bar{OH} -Ionen entladen werden. Dass \bar{ClO} -Ionen entladen werden, gilt auch Foerster als ausgemacht, dass aber gleichzeitig \bar{OH} -Ionen entladen werden, halte ich für sehr wahrscheinlich aus Gründen, die ich im folgenden erörtern werde.

Zunächst jedoch möchte ich die Behauptung Foersters, dass die von ihm als sekundär bezeichnete Chloratbildung in neutraler Lösung bei weitem vorherrscht, einer Prüfung unterziehen.

Foerster elektrolysiert 50 ccm einer Lösung, welche in 100 ccm 1,2 g Hypochloritsauerstoff enthält, mit 1 Amp. eine Stunde lang. 1 Amp. scheidet in einer Stunde 0,29 g O ab. Auf welche Weise der „durch primäre Oxydation“ hinzugekommene aktive Sauerstoff in die Lösung gelangt ist, das lässt Foerster dahingestellt. Es hindert also nichts anzunehmen, dass derselbe

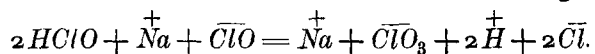
durch die von mir angenommene Reaktion entstanden ist. Obwohl kein Chlor entwickelt wird, will ich annehmen, dass das nach dieser Reaktion gebildete \bar{Cl} -Ion mit entladen wird, dass die Reaktion also nach der Gleichung verläuft:



Das Chlor müsste dann auf irgend eine Weise oxydierend auf die Lösung eingewirkt haben. Ich bemerke, dass diese Betrachtungsweise die folgende Rechnung zu Ungunsten meiner Folgerungen verändert. Ein Chlor-molekül entspricht nämlich einem aktiven Sauerstoffatom, und es ergibt sich so, dass auf drei Atome aktiven Sauerstoffs, die hinzugekommen sind, vier Atome Hypochloritsauerstoff verschwunden sein müssen. Sähe man von der Entladung des Chlors ab, so ergäbe sich das Verhältnis 1:2. Nun waren in dem von Foerster angeführten Versuch $0,124 \times 0,6 \text{ g} = 0,0744 \text{ g}$ Sauerstoff hinzugekommen. Dafür müssen $\frac{4}{3} \times 0,0744 \text{ g}$ Hypochloritsauerstoff verschwunden sein = 0,0992 g. Im ganzen waren aber $0,557 \times 0,6 \text{ g} = 0,3306 \text{ g}$ Hypochloritsauerstoff verbraucht.

Durch die von Foerster als sekundär bezeichnete Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat sind also $0,3306 - 0,0992 = 0,2314 \text{ g}$ Sauerstoff verbraucht.

Diese letztere Reaktion ist eine rein chemische Reaktion. Sie verläuft wie folgt:



2 Mol. $HClO$ bedürfen zu ihrer Bildung der Entladung von 2 \bar{ClO} -Ionen, entsprechend der elektrolytischen Entwicklung von 1 At. O. Dabei verschwinden im ganzen 3 \bar{ClO} -Ionen, 3 At. Hypochloritsauerstoff. Also auf 0,2314 g Sauerstoff, die verschwinden, werden elektrolytisch nur $\frac{0,2314}{3} = 0,0776 \text{ g}$ Sauerstoff entwickelt.

3

Wir sehen also, dass die Stromwirkung sich, wenigstens in dem als Beispiel angeführten Fall, ungefähr zu gleichen Teilen zwischen die beiden Reaktionen teilt, und dass man nicht gut von einem Vorwiegen der einen Reaktion sprechen kann.

Die gesamte für Chloratbildung massgebende Stromwirkung entspricht also einer Entwicklung von $0,078 + 0,074 = 0,15 \text{ g}$ Sauerstoff. Der

Rest der Stromwirkung muss, von einer etwaigen Perchloratbildung abgesehen, in Sauerstoffentwicklung bestanden haben.

Woher stammt dieser Sauerstoff, stammt er ebenfalls aus entladenen \overline{ClO} -Ionen oder aus \overline{OH} -Ionen?

Auf rein chemischem Wege wird sich diese Frage wohl kaum entscheiden lassen. Es muss in beiden Fällen die Lösung an der Anode sauer werden, das eine Mal durch direkte Bildung von $HClO$ aus \overline{ClO} -Ionen und Wasser, das andere Mal durch die Entfernung von \overline{OH} -Ionen, die einer Anreicherung mit \overline{H} -Ionen gleichkommt.

Aus theoretischen Gründen jedoch scheint es mir recht unwahrscheinlich, dass die \overline{ClO} -Ionen allein für das Auftreten von Sauerstoff verantwortlich zu machen sind.

Wenn die \overline{ClO} -Ionen überhaupt in normaler Weise wie die Ionen aller Sauerstoffsäuren entladen werden, so liegt der Entladungspunkt, wie die von mir aufgenommenen Zersetzungskurven beweisen, sicher nicht weit von dem der \overline{Cl} -Ionen entfernt, bei gleicher Konzentration schwerlich mehr als 0,2 Volt. Die \overline{OH} -Ionen werden aber in neutraler oder schwach saurer Lösung annähernd bei derselben Spannung entladen wie die \overline{Cl} -Ionen. Nun bezweifelt Foerster allerdings, dass \overline{Cl} -Ionen mit entladen werden. Ich möchte aber darauf hinweisen, dass das Nichtauftreten von Chlor kein Beweis dafür ist, dass keine \overline{Cl} -Ionen entladen werden. Dafür sprechen die Vorgänge bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen. Z. B. kann ein Teil des durch primäre Oxydation hinzugekommenen Chloratsauerstoffs einer Einwirkung von Chlor auf Hypochlorit in neutraler Lösung seine Entstehung verdanken. Ich glaube aber, dass in Bezug auf die Mitwirkung des Chlors überhaupt noch einige Unklarheit herrscht, doch bleiben weitere Untersuchungen abzuwarten, ehe es einen Wert hat, Reaktionen aufzustellen, welche einer Mitwirkung des Chlors Rechnung tragen.

Ich möchte es nur für ausgeschlossen halten, dass man, ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln, wie sie immer erforderlich sind, wenn man zwei Ionen nach Art der Freudenberg'schen Trennungsmethode trennen will, \overline{ClO} -Ionen zur Entladung bringen kann, ohne gleichzeitige Entladung von \overline{Cl} -Ionen. Werden

aber \overline{Cl} -Ionen entladen, so werden sicherlich auch \overline{OH} -Ionen entladen. Woher sie stammen, ist dabei ohne Belang. Schon Bunsen wusste, dass man schon bei weniger als 23prozentiger Salzsäure kein sauerstofffreies Chlor erhält. Wie viel weniger darf man erwarten, in einer neutralen oder schwach sauren Lösung die \overline{OH} -Entladung zu verhindern! Als einen Beweis für das Gegenteil kann ich auch die von Foerster beobachtete Erscheinung nicht gelten lassen, dass mit dem Augenblick, wo die Hypochloritmenge in der Lösung zu wachsen aufhört, auch die Sauerstoffentwicklung konstant wird. Dazu genügt es, wenn nur ein Teil der Sauerstoffentwicklung auf \overline{ClO} -Entladung beruht. Einen Beweis für das Stattfinden einer \overline{OH} -Entladung wird man durch Messung der anodischen Spannungen erbringen können. Ist die Spannung der Anode (gemessen gegen eine H_2 -Elektrode in gleicher Lösung) grösser als 1,67 Volt, so wird sicherlich auch \overline{OH} entladen. Ich bezweifle nicht, dass bei den von Foerster angewandten Stromdichten die Spannung diesen Betrag überstiegen hat. Wäre das nicht der Fall, so hätten wir es hier mit einer meines Wissens zum ersten Mal gemachten äusserst interessanten Beobachtung zu thun. Es wäre der erste Fall, in dem eine flotte Sauerstoffentwicklung bei geringerem Kraftverbrauch als 1,67 Volt (immer gegen H gemessen) erzielt wäre. Das ist nichts Unmögliches. Es ist ja sogar wahrscheinlich, dass die \overline{ClO} -Ionen leichter entladen werden als \overline{OH} -Ionen in neutraler Lösung. Was ich bezweifeln möchte ist nur, dass bei mässigen Stromdichten die \overline{OH} -Entladung ganz auszuschliessen ist.

Die ganze Sachlage ist übrigens ein erneuter Beweis für den Vorteil des von Nernst gegebenen Prinzips der Untersuchung: Vereinfachung und Konstanterhaltung der Versuchsbedingungen, Arbeiten mit möglichst geringer Spannung und vor allem Messung der Einzelpotentiale.

Von einer Untersuchung, die sich dieses Prinzips bedient, können wir erst eine definitive Entscheidung der Frage erwarten, ob wirklich die \overline{ClO} -Ionen in normaler Weise und leichter als die \overline{Cl} - und \overline{OH} -Ionen entladen werden.

Was nun die alkalischen Lösungen anbetrifft, so scheinen mir die Foersterschen Ideen auf dieselben in noch geringerem Grade übertragbar, als Foerster selbst es für erlaubt hält.

Sehen wir uns den in Uebersicht 2 angeführten Versuch mit $\frac{1}{1}$ normaler Alkalilösung bei 18° C. an, so finden wir, dass auf 19,2 Teile Sauerstoff, die durch die Stromwirkung in die Lösung gelangt sind, 25,7 Teile Hypochlorit-sauerstoff verschwunden sind. Das ist aber genau das Verhältnis 3:4, wie es meine Gleichung verlangt. Ich bin weit entfernt, das als eine sichere Bestätigung meiner Gleichung anzusehen, bin vielmehr überzeugt, dass der Zufall dabei eine grosse Rolle gespielt hat. Aber eine Stütze für die Annahme, dass auch in diesem Fall freie unterchlorige Säure aufgetreten sein soll, lässt sich bei dem besten Willen in diesem Versuch nicht finden.

Den gänzlich abweichenden Verlauf der Reaktion bei 50° vermag aber vorläufig weder Foerster noch ich zu erklären. Dass diese Beobachtungen nicht sehr ins Gewicht fallen, giebt ja Foerster auch selbst zu, wenn er von

dem unaufgeklärten Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion in alkalischer Chloridlösung spricht.

Nur einen allgemeinen Schluss können wir vielleicht gerade aus diesem abnormen Verhalten ziehen. Es bildet einen weiteren Anhaltspunkt dafür, dass wir es mit keiner der hier in Frage kommenden chemischen Reaktionen zu thun haben, dass es vielmehr eigentliche, nur unter Mitwirkung des Stromes sich vollziehende Ionenreaktionen sind, welche die Vorgänge in alkalischer Lösung bedingen. Dafür spricht ausserdem die Thatsache, dass das Hypochlorit mit steigender Spannung so vollständig verschwindet. Das ist wohl nur durch die Annahme einer besonders grossen Geschwindigkeit der Reaktion, welche das Hypochlorit in Chlorat überführt, zu erklären, und letztere ist wiederum eine allgemeine Eigentümlichkeit der im Entladungsmoment sich abspielenden Ionenreaktion.

REP ERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Zur Thermodynamik der Thermoketten. Wied. Ann. 68, 316—324 (1899). Thermodynamische Berechnung thermoelektromotorischer Kräfte metallischer Leiter. Verh. d. deutschen physik. Gesellschaft 1, 74—80 und 82—87 (1899) von C. Liebenow. Verf. macht für seine Berechnungen die Voraussetzungen, dass das Bestreben der Wärme, durch Leitung von einer höheren auf eine niedere Temperatur überzugehen, im stande ist, thermoelektrische Kräfte hervorzurufen; dass ferner mit einem elektrischen Strom in den Metallen ein Wärmestrom verbunden ist, so dass die Wärme durch eine äussere Stromquelle gezwungen werden kann, sich dem Temperaturgefälle entgegen zu bewegen. Treibt man die Wärmemenge Q durch ein Metallstück von konstantem Querschnitt, so dass die Temperaturdifferenz zwischen den Enden desselben, sowie auch die mittlere Temperatur konstant bleiben, so lässt sich die maximale, durch den Wärmestrom hervorbrachte elektromotorische Kraft E mit Hilfe der Gleichungen (für kleine Temperaturdifferenzen gültig)

$$dA = \frac{Q}{T} dT$$

und

$$dA = J dE$$

berechnen. T ist die absolute Temperatur, A die Arbeit, J die maximale Stromstärke, die im günstigsten Falle zu bekommen ist. Bringt man

nun in den äusseren Stromkreis eine Dynamomaschine, die so erregt ist, dass die von ihr in elektrische Energie umgesetzte Arbeit gleich ist der im äusseren Stromkreis in Wärme umgesetzten elektrischen Energie, so entfällt auf das Metallstück allein die in ihm selbst erzeugte und in Joulesche Wärme umgesetzte elektrische Energie $= J^2 \cdot r$, wo r den Widerstand bedeutet. Ist u und s Querschnitt bzw. Länge, R der spezifische elektrische Widerstand, L die spezifische Wärmeleitfähigkeit, so hat man

$$Q = \frac{u}{s} L dT \text{ und } A = I^2 r = \frac{u (dE)^2}{s R},$$

$$\text{also } dE = \pm 2,04 \sqrt{\frac{RL}{T}} dT.$$

Setzt man Wärme- und elektrische Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergibt sich für

$$Cu \frac{dE}{dT} = \pm 137,5 \text{ Mikrovolt,}$$

$$Bi \quad \quad = \pm 172,7 \quad \quad "$$

$$Fe \quad \quad = \pm 128,6 \quad \quad "$$

Mithin hat das Eisenkupferelement $-9,3$ Mikrovolt in naher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Weil nun alle Metalle mit Kupfer eine kleinere elektromotorische Kraft als 137,5 ergeben, so müssen alle Metalle, wie Kupfer, am warmen Ende positiv werden. Selen und Tellur geben dagegen mit Kupfer weit grössere Potentialdifferenzen, also ist zu schliessen, dass