

ÜBER DIE OXYDATION KATHODISCH REDUZIERTER CHROMSÄURELÖSUNGEN AN PLATINANODEN.

Von Shiro TAKEGAMI.

Eigegangen am 22. November 1929. Ausgegeben am 28. Januar 1930.

Wie Roudnick⁽¹⁾ in Bestätigung früherer Angaben von Erich Müller und F. Soller⁽²⁾ mitteilt, ist bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Chromsäure die anodische Oxydation des kathodisch gebildeten dreiwertigen Chroms zu Chromsäure an Bleianoden gegenüber an Platinanoden stark begünstigt. An Platinanoden ist sowohl bei Stscherbakow und Essin⁽³⁾ sowie bei Roudnick die Oxydation in Prozenten der Stromarbeit eine auffallend schwankende. So finden erstere z.B. in ihrem Versuch 1 in zeitlich aufeinanderfolgenden Werten 10.0%, 2.8% und 7%, Roudnick in seinem Versuch 2 4.6%, 3.3%, 0.0%, 0.0%, 4.9%. Bei letzterem bleibt also, wie man sieht, unter Umständen die Oxydation völlig aus. Diese Erscheinung führt der Autor darauf zurück, dass ähnlich wie an der Kathode auch an der Anode ein Diaphragma gebildet wird, welches das Cr(3) hindert, auf die Anode zu treffen. Er konnte in der Tat feststellen, dass letztere nach ihrem Gebrauche einen grüngelben Schimmer aufwies, der durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge unverändert blieb, durch heisse Natronlauge aber unter Gelbfärbung dieser verschwand.

„Besondere Versuche zeigten, dass ein solches Diaphragma auf der Platinanode bei der Elektrolyse reiner Chromsäure nicht entsteht, sondern

(1) *Z. Elektrochem.*, **35** (1929), 249.

(2) *Ebenda*, **11** (1905), 863.

(3) *Ebenda*, **33** (1928), 245.

nur, wenn sie Cr(3) enthält, woraus zu schliessen ist, dass es sicher hier—wie an der Kathode—um die Bildung eines chromsauren Chromoxydes handeln muss, deren Mechanismus allerdings hier weniger durchsichtig ist.“

Roudnick hat sich bemüht, unter mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen dieses Diaphragma zu vervollkommen, um eine Elektrode herzustellen, die die anodische Oxydation völlig und sicher auf die Dauer zu unterbinden vermöchte, was ihm aber nicht gelang.

Meine eigenen Versuche bewegten sich in derselben Richtung. Nur glaubte ich, durch Wahl anderer Versuchsbedingungen eher zum Ziele zu kommen. Ist nämlich, wie Roudnick angibt, die Gegenwart von Cr(3) Bedingung für die Bildung des Diaphragmas, so ist es möglich, dass eine bestimmte Mindestkonzentration davon benötigt wird. Arbeitet man nun mit einer kathodischen Stromdichte, wie Roudnick, bei der metallisches Chrom abgeschieden wird, so ist die kathodische Reduktion wesentlich geringer als wenn man diese Stromdichte so wählt, dass sich kein Chrom abscheidet. Sie teilt sich zudem im ersten Falle noch in die Reduktion zu Cr(3) und zu Cr met., während im letzten Falle nur Cr(3) gebildet wird. Mit anderen Worten: Man kommt bei der Wahl kleiner Stromdichten ohne Chromabscheidung zu höheren Cr(3)-Konzentrationen. Es war mithin möglich, dass Roudnick, der dies nicht tat, keine für die Diaphragmenbildung hinreichende Cr(3)-Konzentrationen in seiner Lösung hatte. Bei meinen Versuche wurde also in erster Linie Wert darauf gelegt, die kathodische Stromdichte unterhalb der Grösse zu halten, bei der sich metallisches Chrom abscheidet. Im übrigen wurden sie in ähnlicher Weise wie die von Roudnick ausgeführt.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem Glasbecher von 8 cm. Höhe und 5 cm. Durchmesser, der mit einem Gummistopfen verschlossen war. Dieser hatte eine Anzahl Bohrungen zur Durchführung der Elektroden und zur Ableitung der während der Elektrolyse entwickelten Gase. Diese wurden in der üblichen Weise in einem Gasfangrohr gesammelt und mit den aus einem dahinter geschalteten Knallgascoulometer in der gleichen Zeit entwickelten verglichen. Der Sauerstoff dieser Gase wurde durch Absorption in einer Kupferpipette bestimmt. Durch eine Bohrung des Stopfens war noch ein längeres Glasrohr bis auf den Boden des Bechers geführt, das für gewöhnlich aussen durch einen Stopfen verschlossen war, das aber im Bedarfsfalle dazu diente, nach Entfernung des Stopfens, den Elektrolyten so weit anzusaugen, dass die Anode aus der Lösung herausragte und mit dem Auge betrachtet werden konnte (um zu sehen, ob sich ein Überzug gebildet hatte).

Der Trog stand in einem Thermostaten, vermittels dessen die Temperatur auf 30°C. gehalten wurde. Die beiden Elektroden, die sich plan-

parallel gegenüberstanden, bestanden aus Platin. Verwendet wurden stets 100 c.c. 25%iger Chromsäurelösung. Damit an der Kathode überhaupt eine Reduktion stattfindet, ist es nötig, dass HSO_4 -Ionen gegenwärtig sind. Bei den ersten Versuchen, bei denen 0.04 bis 0.05 gr. Na_2SO_4 auf 100 c.c. Lösung gelöst wurden, zeigte sich nur zu allem Anfang eine geringe Reduktion, die bald auf Null absank. Deshalb wurden die weiteren Versuche mit 0.2 gr., ev. mehr, Na_2SO_4 pro 100 c.c. angestellt.

Versuch 1.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 0.2 gr. Na_2SO_4 .

Stromstärke: 0.368 Amp.

Stromdichten: $D_A=0.05$ Amp/qcm; $D_K=0.0124$ Amp/qcm.⁽¹⁾

Temperatur: 30°C.

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduction
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
8—23	44.6	22.3	1.5	20.3	8.96	96.63
30—50	59.6	29.8	1.8	28.2	5.36	96.98
59—79	59.8	29.9	2.1	29.2	2.34	96.48
87—107	60.4	30.2	6.0	30.4	0.0	90.06
115—135	59.2	29.6	7.9	29.6	0.0	86.65
145—165	58.6	29.3	28.2	30.3	0.0	51.87

Nach jeder beendeten Gasanalyse wurde die Anode besehen; es konnte keinerlei Belag auf derselben entdeckt werden.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass bei der hier stattfindenden starken Reduktion nur zu Beginn eine Oxydation beobachtet wird, die mit der Zeit auf Null zurückgeht. Dies konnte im Sinne obiger Vermutung auf die mit der Zeit steigende $\text{Cr}(3)$ -Konzentration zurückgeführt werden. Ist, wie Roudnick annimmt, die Störung der Oxydation durch ein anodisches Diaphragma bedingt, so ist dieses in meinem Falle in keiner Weise zu erkennen. Der allmähliche Rückgang der Oxydation scheint darauf hinzuweisen, dass die Ausbildung desselben Zeit erfordert.

Wie der folgende Versuch zeigt, ist aber die *allmähliche* Ausbildung nur dann wahrnehmbar, wenn die $\text{Cr}(3)$ -Konzentration noch nicht bis zu einer gewissen Höhe angewachsen ist. Bei diesem Versuche wurden nämlich zwei gleiche Anoden (a) und (b) in den elektrolytischen Trog eingebaut und zunächst mit (a) gearbeitet, bis die Oxydation auf 0% abgesunken war. Dann wurde schnell (a) aus und dafür (b) eingeschaltet und unmittelbar weiter elektrolysiert. Dabei war an der Elektrode die Oxyda-

(1) Bei Berechnung der Stromdichte wurde nur *eine* Seite der Elektrode als vom Strom belastet angesehen.

tion sofort Null. Führt man also das Ausbleiben der letzteren auf ein Diaphragma zurück, so muss man annehmen, dass dieses bei Anwesenheit hinreichender Mengen Cr(3) sich sofort bildet.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen des Vers. 1							
Anode	Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
		H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
a	5—25	53.2	26.6	2.3	24.1	9.40	95.68
	30—50	53.2	26.6	0.9	26.5	0.37	98.31
	55—72	45.0	22.5	0.8	22.8	0.0	98.22
b	0—20	58.6	29.3	0.8	29.4	0.0	98.64
	24—44	58.6	29.3	0.7	29.7	0.0	98.82
	49—69	58.2	29.1	0.6	29.2	0.0	98.97
	73—93	57.4	28.7	0.6	28.6	0.0	98.96
	98—118	58.6	29.3	0.5	29.3	0.0	99.15

Auch bei diesem Vers. 2 konnte keine Veränderung der Anode wahrgenommen werden. Jedenfalls erkennt man aber, dass bei hoher kathodischer Reduktion und damit verbundener hoher Cr(3)-Konzentration in der Tat die anodische Oxydation verschwindet.

Der folgende Versuch 3 wurde längere Zeit fortgesetzt, um zu sehen, wie sich die Verhältnisse bei andauernder Anreicherung des Cr(3) gestalten.

Versuch 3.

Versuchsbedingungen wie bei Vers. 1						
Min. nach Beginn	Coulometer		Zellengas		% Oxydation	% Reduktion
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
8—28	53.8	26.9	1.7	24.8	7.81	96.84
33—53	53.8	26.9	1.1	27.1	0.0	97.96
56—76	53.6	26.8	0.6	27.0	0.0	98.88
79—99	53.6	26.8	2.8	27.2	0.0	94.78
102—122	53.8	26.9	7.5	27.2	0.0	86.06
124—144	53.6	26.8	9.0	27.0	0.0	83.21
146—166	54.0	27.0	29.2	27.0	0.0	45.93
170—190	53.4	26.7	53.0	26.4	1.44	0.75
194—214	53.6	26.8	53.0	26.0	2.98	1.12
218—238	53.2	26.6	53.2	25.4	4.72	0.0
242—262	53.2	26.6	52.8	25.6	3.76	0.75
266—286	53.0	26.5	52.4	26.0	1.89	1.13
290—310	53.2	26.6	52.5	25.5	4.13	1.32
315—335	53.4	26.7	52.2	26.3	1.20	2.25

In diesem Versuche tritt uns die merkwürdige Erscheinung entgegen, dass die *Reduktion* nach einer länger andauernden Elektrolyse auf ganz kleine Werte herabgeht. Es liegt dies nicht an einer Verarmung an Chromsäure, denn die Analyse ergab einen Gehalt von 12.5 Cr(6) d. i. 24 gr. CrO_3 gegen 25 gr. zu Beginn und 0.5 gr. Cr(3). Es zeigt sich das auch darin, dass nach Unterbrechung der Elektrolyse und nach Fortsetzung derselben nach einer gewissen Pause die Reduktion wieder ihre anfänglich hohen Werte annimmt, um wieder innerhalb längerer Zeit nahezu zu verschwinden, wie aus Vers. 4 hervorgeht.

Versuch 4.

Fortsetzung der Elektrolyse von Vers. 3.						
Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
10—30	52.8	26.4	1.2	24.5	7.2	97.73
33—53	52.6	26.3	1.0	24.8	5.7	98.10
55—75	53.0	26.5	1.4	26.4	0.38	97.36
79—99	53.6	26.8	8.1	26.9	0.0	84.89
101—121	52.8	26.4	18.3	26.4	0.0	65.34
123—143	53.0	26.8	41.4	26.4	0.38	21.89
147—167	53.2	26.6	51.8	25.2	5.26	2.63
169—189	53.2	26.6	52.1	25.9	2.63	2.07
191—211	52.8	26.4	51.8	25.8	2.27	1.89
Elektrolyse 16 Stunden unterbrochen und wieder eingeschaltet						
10—30	54.6	27.3	1.8	24.2	11.36	96.70
33—53	54.2	27.1	1.0	24.8	8.49	98.10
56—76	53.6	26.8	0.8	25.0	6.72	98.51
79—99	53.0	26.5	0.6	24.8	6.54	98.87
102—122	53.6	26.8	0.5	24.8	7.46	99.07
125—145	52.8	26.4	0.8	25.2	4.54	98.49
147—167	51.8	25.9	17.5	24.6	5.02	66.21
170—190	52.6	26.3	45.6	25.4	3.42	13.31
192—212	52.0	26.0	50.3	23.9	8.08	3.27
217—237	52.4	26.2	51.3	24.7	5.72	2.10

Selbst nach dieser langen Dauer konnte von einer Verarmung an Chromsäure nicht die Rede sein, da noch 11.5 gr. Cr(6) d. i. 22.1 gr. CrO_3 vorhanden waren neben 1.5 gr. Cr(3).

Die Kathode erholt sich also gewissermassen immer wieder nach einer Ruhepause, um bei der andauernden Elektrolyse mit der Zeit reduktionsunfähig zu werden. Man kann das vielleicht so erklären, dass bei Gegenwart von Cr(3) im Elektrolyten das Diaphragma auf der Kathode, welches nach E. Müller aus chromsaurem Chromoxyd besteht, sich mit der Zeit so verdickt, dass das HSO_4' -Ion nun nicht mehr bei Potentialen unterhalb der Wasserstoffentwicklung hindurchgezogen und dadurch seine die Reduktion hervorrufende Wirkung vernichtet wird.⁽¹⁾ Wird der Strom unterbrochen, dann wird dieser Überzug gelöst und bedarf nun wieder einer gewissen Zeit, um sich zur hinreichenden Dicke auszubilden. Die Länge dieser Zeit hängt vermutlich von äusseren Umständen ab und dürfte grösser sein, wenn gerührt wird, was allerdings erst untersucht werden müsste, weil ja an sich von dem Zeitpunkte an, wo die Reduktion verschwindet, durch die nun heftigere Wasserstoffentwicklung eine verstärkte Rührung gegeben ist.

Was nun die Oxydation anbetrifft, so fällt es auf, dass dieselbe von dem Moment, wo die Reduktion verschwindet, bei Vers. 3 wieder in Erscheinung tritt. Später bei der Fortsetzung der Elektrolyse in Vers. 4 wird sie nur noch einmal Null und ist im übrigen recht unregelmässig. Da bei Vers. 3 nach der 166 Minute die Reduktion nahezu Null ist, so ist für die folgenden Stadien auch die Cr(3)-Konzentration nahezu konstant. Wenn trotzdem die Oxydationswerte schwanken, so gewinnt man den Eindruck, dass die Cr(3)-Konzentration für die anodischen Verhältnisse nicht allein massgebend ist. Um zu sehen, ob vielleicht die Konzentration des Na_2SO_4 einen Einfluss hat, wurden noch 2 Versuche, 5 und 6, mit Erhöhung derselben angestellt.

Versuch 5.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 0.5 gr. Na_2SO_4

Stromstärke, Stromdichten und Temperatur wie bei Vers. 1.

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
6 — 26	58.8	29.4	2.5	25.3	13.95	95.75
34 — 54	58.4	29.2	1.3	28.5	2.40	97.79
64 — 84	57.2	28.6	1.0	27.0	5.59	98.25
95 — 115	57.8	28.9	1.4	26.0	10.04	97.58
125 — 145	58.8	29.4	1.8	27.3	7.14	96.94
154 — 174	58.4	29.2	2.4	27.3	6.51	95.89

(1) E. Müller und O. Essin, *Z. Elektrochem.*, **35**, Heft 12.

Versuch 6.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 1.0 gr. Na_2SO_4
 Stromstärke, Stromdichten und Temperatur wie bei vorigem Vers.

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H_2	O_2	H_2	O_2		
5—25	59.4	29.7	2.2	25.9	12.99	96.30
33—53	57.8	28.9	1.6	27.2	5.88	97.23
62—82	59.4	29.7	1.0	28.8	3.03	98.31
90—110	59.0	29.5	1.0	29.0	1.69	98.31
118—138	59.4	29.4	1.1	28.9	1.70	98.15

Wenn man auch aus Vers. 5 den Eindruck gewinnt, dass die Erhöhung der Na_2SO_4 -Konzentration von 0.2 auf 0.5 gr./100 c.c. gegenüber Vers. 3 die Oxydation erhöht, so wird er doch durch Vers. 6, wo 1 gr. Na_2SO_4 verwendet wurde, wieder verwischt, indem hier die Oxydation nicht noch weiter steigt, sondern wieder absinkt, und sie zudem wieder grosse Schwankungen zeigt.

Schliesslich wurden noch 2 Versuche, 7 und 8, mit kleinerer anodischer Stromdichte angestellt, bei denen auch der Gehalt an Na_2SO_4 verschieden war.

Versuch 7.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 0.2 gr. Na_2SO_4
 Stromstärke: 0.067 Amp.
 Stromdichten: $D_A=0.01$ Amp/qcm; $D_K=0.00226$ Amp/qcm.
 Tem.: 30° C.

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H_2	O_2	H_2	O_2		
10—80	44.6	22.3	2.6	18.6	16.60	94.17
84—154	44.0	22.0	6.8	21.0	4.55	98.18
157—227	43.6	21.5	0.4	21.4	0.48	99.07
mit neuer Anode fortgesetzt						
13—83	43.0	21.5	0.8	20.8	3.26	98.14
86—156	43.0	21.5	0.4	21.1	1.89	99.07

Versuch 8.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 1.0 gr. Na_2SO_4
sonst wie bei vorigem Versuch.

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H_2	O_2	H_2	O_2		
17—77	38.4	19.2	2.1	15.6	18.75	94.53
80—150	43.8	21.9	1.0	20.5	6.39	97.13
154—224	43.8	21.9	0.8	21.0	4.29	98.18
229—299	43.6	21.8	0.6	21.0	3.67	98.62
231—318	53.8	26.9	0.5	26.7	0.74	99.07

Bei der geringeren anodischen Stromdichte kommt ebenfalls die Oxydation mit der Zeit auf Null, nur dauert es längere Zeit. Ob sie sich nun hier für längere Zeit auf Null hält oder wie bei Vers. 3/4 später wieder ansteigt, wurde wegen der infolge der geringen Stromstärke benötigten ausserordentlich langen Zeit nicht untersucht.

Bei allen bisher angeführten Versuchen war an der Kathode kein Chrom abgeschieden worden. Es wurde deshalb noch einer angestellt, bei dem dieses der Fall war.—Vers. 9.

Versuch 9.

Elektrolyt: 100 c.c. Lösung mit 25 gr. CrO_3 und 0.2 gr. Na_2SO_4 .
Stromstärke: 0.336 Amp.
Stromdichten: $D_A=0.05$ Amp/qcm; $D_K=0.20$ Amp/qcm.
Temp.: 30°C .

Min. nach Beginn	Coulometer		Zelle		% Oxydation	% Reduktion
	H_2	O_2	H_2	O_2		
7—27	53.8	26.9	32.0	25.8	3.99	40.52
29—49	52.8	26.4	34.2	26.4	0.0	35.23
52—72	52.8	26.4	35.4	26.0	1.51	32.96
75—95	53.2	26.6	36.4	25.9	2.63	31.58
97—117	52.4	26.2	36.4	25.2	3.82	20.53
120—140	52.6	26.3	37.6	25.1	4.56	28.14
143—163	52.6	26.3	37.8	25.1	4.56	28.49
166—186	53.0	26.5	37.9	25.5	3.77	29.49
188—208	52.6	26.3	38.1	25.5	3.04	29.46
211—231	52.6	26.3	38.4	25.5	4.94	27.00

In Vers. 9 haben wir ähnliche Verhältnisse wie Roudnick. Die Stromausbeute an metallischem Chrom betrug 18.5%, die durchschnittliche Reduktion 30.6%, sodass nur 12.1% auf die Bildung von Cr(3) entfallen. Wenn auch die Oxydation hier im Durchschnitt grösser ist als in Vers. 1, so kann man dies doch nicht ohne weiteres im Sinne der eingangs geäusserten Vermutung deuten, dass nämlich die höhere Cr(3)-Konzentration bei letzterem Versuche daran Schuld ist, weil gerade in den Anfangsstadien des Vers. 9 die Oxydation ganz erheblich kleiner ist als in Vers. 1, während doch die Cr(3)-Konzentration entsprechend den Reduktionsprozenten (auf Cr(3) berechnet) dort 12%, hier 96%, bei Vers. 9 wesentlich kleiner sein muss. Vielmehr muss man im Hinblick auf die ausserordentlichen Schwankungen in den Oxydationswerten eingestehen, dass die Erscheinungen an der Anode von noch unerkannten Faktoren bestimmt werden.

Trotzdem ich bei keinem meiner Versuche irgend eine Änderung der Anode erkennen konnte, neige ich doch auch zu der Ansicht, die Roudnick ausgesprochen hat, dass eine Filmbildung auf der Anode eine Rolle spielt. Schwer ist sonst die bei fast allen meinen Versuchen zu beobachtende Abnahme der Oxydation in den ersten Stadien der Elektrolyse, die besonders deutlich bei den geringen anodischen Stromdichten der Vers. 7 und 8 in Erscheinung tritt, zu deuten. Denn da es sich um eine Oxydation des Cr(3) handelt, so sollte man normalerweise eine Steigerung derselben mit der Zeit erwarten, da mit dieser auch die Cr(3)-Konzentration wächst. Ein Zusammenhang zwischen dieser und den Oxydationswerten ist aber nirgends zu erkennen. Möglicherweise sind die schwankenden Daten der letzteren darauf zurückzuführen, dass der Film durch die Sauerstoffentwicklung verletzt wird und dass deren Wirkung von unkontrollierbaren Umständen abhängt.

Wenn es mir nicht gelungen ist, wie Roudnick eine mit einem sichtbaren Überzug versehene Anode zu erhalten, mag das vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sein, dass ich bei einer um 10° tieferen Temperatur gearbeitet habe. Möglicherweise bringt das Studium des Einflusses der Temperatur auf die anodischen Erscheinungen uns der Lösung der interessanten Fragen näher.

Herrn Prof. Dr. Erich Müller danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für seine Unterstützung.

Institut für Elektrochemie und physikalische
Chemie der Technischen Hochschule,
Dresden, Deutschland.

Juli 1929.