

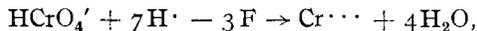
## 402. E. Liebreich und V. Duffek: Über die Vorgänge bei der Abscheidung des Chroms aus Chromsäure-Lösungen.

[Aus d. Chem.-techn. Reichsanstalt Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Juli 1929;  
eingegangen am 8. August 1929.)

### A. Die Bedingungen für die Abscheidung metallischen Chroms.

Die Tatsache, daß aus der wäßrigen Lösung ganz reiner Chromsäure sich metallisches Chrom nur bei ganz hohen Stromdichten abscheiden läßt und dann auch nur mit ganz geringer Stromausbeute und in einer mit Oxyden stark durchsetzten Form, drückt sich elektrochemisch in der Stromspannungskurve dadurch aus, daß ein Stromanstieg erst bei Potentialen von etwa  $-0.3$  Volt (bezogen auf die Wasserstoff-Elektrode) an erfolgt, wobei an der Elektrode lediglich Wasserstoff, aber kein Chrom abgeschieden wird; erst bei sehr hohen Stromdichten erfolgt dann ein Knick in der Kurve: sie geht in einen neuen Kurvenzug über, und erst dieser neue, bei etwas negativeren Potentialen liegende Kurvenzug entspricht neben der Wasserstoff-Abscheidung auch dem Vorgange der Chrom-Abscheidung. Wie Hr. Erich Müller<sup>1)</sup> zeigen konnte, findet außer dem Anstiege bei  $-0.3$  Volt auch bereits bei positiveren Potentialen, welche edler als  $+0.3$  Volt liegen, ein schwacher Anstieg statt, der sich aber nicht fortsetzt, so daß die Kurve bei steigender kathodischer Polarisierung auf annähernd Null erreichende Stromwerte wieder herabgleitet und sich dann ohne nennenswerten Stromdurchgang bis zu dem vorerwähnten Potentialwerte von  $-0.3$  Volt hinzieht (Fig. 1). Dieser erste Anstieg entspricht vermutlich dem Vorgang:



welcher bereits von einem Potential von  $+1.3$  Volt an würde vor sich gehen können. Daß dieser Vorgang sehr rasch wieder gehemmt wird und die Strom-

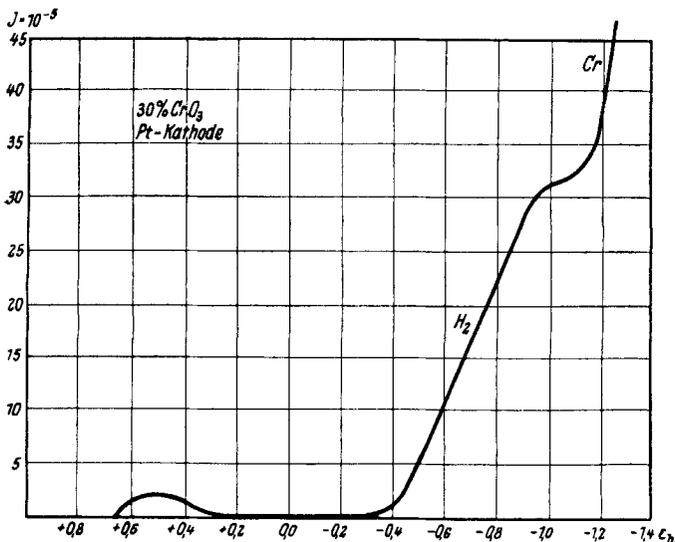


Fig. 1.

<sup>1)</sup> E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **32**, 399 [1926].

stärke gegen Null herabsinkt, erklärt Hr. Müller mit der Entstehung einer Sperrschicht, wie er eine solche in ähnlicher Weise bei der Elektrolyse einer Jodat-Lösung bei Zusatz geringer Mengen von Kaliumbichromat zur Erklärung eines ähnlichen Kurven-Verlaufes annahm<sup>2)</sup>. Diese Sperrschicht bleibt nun bei dem weiteren Verlauf der Elektrolyse auch bei steigender kathodischer Polarisation erhalten, bis sie bei sehr hohen Stromdichten durch den Wasserstoff, welcher sich an ihr entlädt, teilweise zerstört wird; erst dann vermag sich auch etwas Chrom mit auf der Kathode abzuschcheiden.

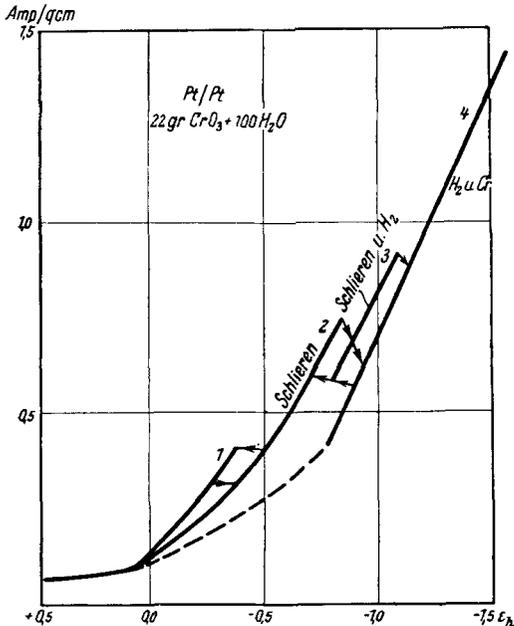


Fig. 2.

bildung an der Kathode, noch eine Ablagerung auf der Kathode zu bemerken. Auch während des zweiten Kurvenzuges tritt noch keine Wasserstoff-Entwicklung auf, es fließen vielmehr dunkle, schwere Schlieren von Chromchromaten von der Kathode herab. Der dritte Kurvenzug ist dadurch charakterisiert, daß zwar noch Schlieren herabfließen, aber gleichzeitig sich bereits eine schwache, zögernde Wasserstoff-Entwicklung auf der Kathode zeigt; Chrommetall wird dabei nicht abgeschieden. Zieht man die Kathode unter Strom heraus, und läßt man diese Schlieren in warme Schwefelsäure abfließen, so rufen sie auch dann noch eine schwache Wasserstoff-Entwicklung hervor, ein Zeichen dafür, daß sie bereits eine niedrigere als die 3-wertige Reduktionsstufe des Chroms enthalten<sup>3)</sup>. Ist man nun endlich zum vierten Kurvenzug gelangt, so verschwinden die Schlieren, und es scheidet sich bei gleichzeitiger lebhafter Wasserstoff-Entwicklung metallisches Chrom auf der

Anders liegen die Verhältnisse (vergl. Fig. 2), wenn die Chromsäure geringe Mengen an Fremdsäuren oder an Salzen dieser Säuren enthält. Es findet dann von ungefähr dem Potentialwert 0.0 Volt an eine Aufspaltung in 4 Kurvenzüge statt<sup>4)</sup>, in der Weise, daß sich vor die einfache Kurve, wie sie der Entladung des Wasserstoffes entspricht, 3 Kurvenzüge vorlagern, welche Reduktionsvorgängen der Chromsäure bis zur 2-wertigen Stufe entsprechen. Die einzelnen dieser 4 Kurvenzüge lösen sich mit steigender Stromstärke von links nach rechts ab. Bei dem ersten ist irgendeine Veränderung an der Kathode nicht erkennbar; es findet weder Wasserstoff-Abscheidung statt, noch ist irgendeine Schlieren-

<sup>2)</sup> E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **5**, 670 [1899], **7**, 398 [1901], **8**, 909 [1902].

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. **27**, 95 [1921], **29**, 208 [1923].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. **29**, 208 [1923].

Kathode ab. Dieser Vorgang tritt bei mit Fremdsäuren versetzter Chromsäure bei verhältnismäßig niedrigen Stromdichten auf, da die Gegenwart der Fremdsäuren auch zugleich lösend auf jene Sperrschicht wirkt, die in der ganz reinen Chromsäure die Metallabscheidung hindert, bis sie mechanisch durch den Wasserstoff zerstört wird.

Vergleicht man die beiden Stromspannungskurven I und II, so mag es zweifelhaft erscheinen, ob der erste schwache Anstieg der Stromspannungskurve in völlig reiner Chromsäure mit dem Kurvenzug 1 oder 2 der Stromspannungskurve II identisch ist. Da von Hrn. Müller während des schwachen Anstieges an Platin-Kathoden eine geringe Bildung von Schlieren, die er als Chromi-chromate anspricht, beobachtet worden ist, erscheint es berechtigt anzunehmen, daß jener Vorgang der gleiche wie der Vorgang 2 bei der Stromspannungskurve II ist. Es würde bei dem Kurvenzug 1 der Stromspannungskurve II sich dann vielleicht um den Vorgang:  $\text{Cr} \cdots \cdots - 3 \text{ F} \rightarrow \text{Cr} \cdots$  handeln, doch ist dies zurzeit noch nicht mit völliger Sicherheit zu sagen. Kurvenzug 2 ist dagegen zweifelsfrei mit der Bildung von Chromi-chromaten verbunden. Da diese durch Zusammentritt der durch Reduktion entstandenen  $\text{Cr} \cdots$  mit den  $\text{CrO}_4'$ -Ionen entstehen, so ist als stromführender Vorgang:  $\text{HCrO}_4' + 7 \text{ H} \cdot - 3 \text{ F} \rightarrow \text{Cr} \cdots + 4 \text{ H}_2\text{O}$  anzusehen; diese Chromi-chromate sind es, welche in der reinen Chromsäure anfänglich die Deckschicht bilden, bis sie weiter reduziert werden. Vorgang 3 besteht dann in dieser weiteren Reduktion zur zweiwertigen Stufe:  $\text{Cr} \cdots - 1 \text{ F} \rightarrow \text{Cr} \cdots$ , und Vorgang 4 in:  $\text{Cr} \cdots - 2 \text{ F} \rightarrow \text{Cr}$  und  $2 \text{ H} \cdot - 2 \text{ F} \rightarrow \text{H}_2$ .

Wie der eine von uns in einer früheren Arbeit<sup>5)</sup> zeigen konnte, verschieben sich nun die Sprünge von einem Kurvenzug zum anderen mit der Menge an Fremdsäuren, welche die Chromsäure enthält; mit steigender Menge wandern sie zu höheren, mit abnehmender Menge zu niederen Stromdichte-Werten. Will man also bei einer gegebenen Menge an Fremdsäuren metallisches Chrom erhalten, so muß man die Stromdichte so weit erhöhen, daß der dem Kurvenzug 4 entsprechende Vorgang einsetzt, oder will man bei einer bestimmten Stromdichte Chrom erhalten, so muß man so geringe Mengen an Fremdsäuren wählen, daß der Vorgang 4 bei dieser Stromdichte bereits auftreten kann. Andererseits müssen sie aber auch genügen, um die Kathode bereits von der Sperrschicht zu befreien<sup>6)</sup>. Diese Mindestmengen betragen bei Schwefelsäure einige Zehntel Prozent der Menge an Chromsäure-anhydrid, welche in der Lösung vorhanden ist.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so scheidet sich dann das Chrom auf einer von jeder Sperrschicht freien Kathode ab, und es besteht scheinbar die auffallende Erscheinung, daß aus einem so scharfen Oxydationsmittel, wie es die Chromsäure ist, unmittelbar metallisches Chrom abgeschieden wird. Es erscheint jedoch, wiewohl dies von anderer Seite behauptet worden ist<sup>7)</sup>, unwahrscheinlich, daß selbst praktisch eine direkte Reduktion der Chromsäure zu Chrom stattfinden kann, da — solange eine Sperrschicht besteht — eine der Chrom-Abscheidung vorhergehende Reduktion dieser Sperrschicht bis zu einer niederen als der 3-wertigen Stufe nachweisbar ist. Es ist daher

<sup>5)</sup> Ebenda.

<sup>6)</sup> vergl. unsere Auffassung über die Rolle der Fremdsäure, welche einerseits die Reduktions-Erscheinungen verstärkt, andererseits die aus ihnen gebildeten Sperrschichten löst, zusammenfassend in Korrosion u. Metallschutz **2**, 219 [1926].

<sup>7)</sup> E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **32**, 413 [1926].

eher anzunehmen, daß in der Umgebung der Kathode sich ein Reduktionszustand ausbildet, welcher bedingt, daß 2-wertige Chrom-Ionen dort existenzfähig sind, so daß die Metall-Abscheidung in einer Entladung 2-wertiger Chrom-Ionen vor sich gehen kann.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, diese Verhältnisse näher zu prüfen.

#### Die Methode.

In einer im Jahre 1886 veröffentlichten Arbeit gab Lodge<sup>8)</sup> zum ersten Male eine Methode an, um die Wanderungs-Geschwindigkeit der Ionen zu messen, indem er eine gelatinöse, mit Phenol-phthalein versetzte Natriumchlorid-Lösung in einem U-Rohr elektrolysierte und die Geschwindigkeit messend verfolgte, mit der die durch die Alkalisierung an der Kathode entstandene Rotfärbung sich nach der Anode zu verschob. Die Methode wurde theoretisch und experimentell insbesondere von Wetham<sup>9)</sup>, Masson<sup>10)</sup>, Steele<sup>11)</sup>, Abegg und Gauss<sup>12)</sup>, sowie von Denison<sup>13)</sup> weiter ausgebildet. Die Bedeutung der Methode liegt darin, daß die Wanderung der Ionen, entsprechend der von Kohlrausch<sup>14)</sup> gegebenen Theorie, durch die Verschiebung der Grenze zweier verschiedener, aufeinander geschichteter Salzlösungen einer direkten, sinnfälligen Beobachtung zugänglich gemacht wird, während zuvor lediglich eine Errechnung der Wanderungs-Geschwindigkeit aus den nach der Hittorfschen Methode bestimmten Überführungszahlen möglich war. Diese Grenze bleibt, wie die vorgenannten Autoren eingehend untersucht haben, scharf, solange Strom fließt; Störungen durch Diffusion treten nicht auf. Auch Konvektions-Erscheinungen können, wofern die Leitfähigkeit der beiden Lösungen nicht sehr verschieden ist, vermieden werden. In besonders schöner Weise demonstrierte Nernst<sup>15)</sup> eine solche Grenzverschiebung an einer mit Kaliumnitrat überschichteten Kaliumpermanganat-Lösung.

Alle diese Versuche, mit Ausnahme der ersten von Lodge, sind stets so ausgeführt worden, daß die zu beobachtende Grenze dem Einfluß des starken Potentialgefälles an den Elektroden nach Möglichkeit entzogen war, also sich in der Mitte des Verbindungsrohres zwischen Anoden- und Kathodenraum, oder im Falle der Verwendung eines U-Rohres in genügender Entfernung von den Elektroden befand, um ihrem Einfluß nicht mehr zu unterliegen.

Eben dieses starke Potentialgefälle an der Kathode führt aber bei der Elektrolyse von nicht zu verdünnten Metallsalz-Lösungen und bei Anwendung hoher Stromdichten von selbst zu der Ausbildung einer Schichtung und eines scharfen Konzentrations-Sprunges unterhalb der Kathode in ein und derselben Lösung, wofern das Kation abscheidbar ist. Ist in dem verdünnteren Katholyten die Wanderungs-Geschwindigkeit des Kations größer als in der konzentrierteren Lösung im U-Rohr-Schenkel, wie dies z. B. bei Kupfersulfat der Fall ist, so wandert die Grenze langsam zur Anode. In diesem ohne

<sup>8)</sup> O. Lodge, Brit. Assoc. Rep. 1886, 389.

<sup>9)</sup> W. C. D. Wetham, Philos. Transact. Roy. Soc. London 184 A, 337 [1893], 186 A, 507 [1895].

<sup>10)</sup> O. Masson, Ztschr. physikal. Chem. 29, 501 [1899].

<sup>11)</sup> B. D. Steele, Ztschr. physikal. Chem. 40, 689 [1902].

<sup>12)</sup> R. Abegg u. W. Gauss, Ztschr. physikal. Chem. 40, 737 [1902].

<sup>13)</sup> R. B. Denison, Ztschr. physikal. Chem. 44, 575 [1903].

<sup>14)</sup> T. Kohlrausch, Wied. Ann. 62, 209 [1897].

<sup>15)</sup> W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 3, 308 [1897].

Diaphragma gebildeten Kathodenraum kann man nun die Reduktion der Kationen ohne irgend welche Störungen (z. B. Diaphragmen-Ströme) zeitlich verfolgen und beobachten, ob bzw. welche Reduktionsstufen im einzelnen auftreten. Die Beobachtung kann entweder optisch, wofern Farbänderungen oder feste Produkte auftreten, oder analytisch durch Entnahme von Proben erfolgen, wobei man sich jedoch vergegenwärtigen muß, daß der entnommene Elektrolyt während der Entnahme bereits wieder einer Oxydation unterworfen sein kann.

#### Die Versuche mit Chromsäure.

Elektrolysiert man nun in einem U-Rohre<sup>16)</sup> zwischen Platin-Elektroden eine mit geringen Mengen von Schwefelsäure versetzte Chromsäure-Lösung mit einer zur Metall-Abscheidung noch nicht zureichenden Stromstärke, so fließen von der Kathode, entsprechend dem vorher Gesagten, Schlieren von Chromi-chromaten herab und färben den ganzen Kathodenschenkel dunkel. Nach längerer Elektrolyse wird dann allmählich die Flüssigkeit grün und bleibt so. Ein Kathodenraum bildet sich hierbei noch nicht aus.

Wählt man jedoch die Verhältnisse so, daß sich metallisches Chrom auf der Kathode abscheidet, d. h. benutzt man eine mit Schwefelsäure schwach versetzte Chromsäure, und elektrolysiert man mit genügend hohen Stromdichten, so bildet sich ein von der darunter befindlichen Lösung scharf abgegrenzter Kathodenraum aus, dessen Inhalt infolge der Chrom-Abscheidung spezifisch leichter ist. Die Tiefe dieses Kathodenraumes hängt von der Konzentration der Lösung und der Stromstärke, genauer der Stärke der Wasserstoff-Entwicklung ab, welche den Kathodenraum durchwirbelt. Bei Lösungen von erheblicher Konzentration, etwa noch 1—0.5-n., fanden wir seine untere Grenze 1—2 mm unterhalb des Kathodenrandes, bei etwa  $\frac{1}{8}$ -n. Lösungen reicht er schon mehrere Zentimeter tief herab. Die Veränderung seiner Lage durch Steigerung der Stromstärke drückt sich durch eine verhältnismäßig geringe Verschiebung der Grenze nach unten aus.

Die Ausbildung dieses Kathodenraumes erfolgt beinahe sofort nach Einschalten des Stromes. In ihm ist die Lösung dunkelbraun bis schwarz gefärbt, während unterhalb der scharfen unteren Grenze die Chromsäure unverändert ihre rote Farbe beibehält. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so bildet sich dort, wo die Grenze sich befindet, mit der Zeit ein hellerer Streifen aus, der unter günstigen Umständen völlig farblos wird. Dieser helle Streifen besitzt eine wesentlich höhere, etwa 5—6-mal größere Leitfähigkeit als die Lösung darüber und eine etwa  $\frac{1}{2}$ —2-mal so große Leitfähigkeit wie die Lösung darunter; pipettiert man vorsichtig etwas davon ab, so ist Chrom in der Flüssigkeit nicht mehr nachweisbar. Es handelt sich vielmehr um reine Schwefelsäure. Dieses Überführungs-Phänomen erklärt sich durch die Trennung der  $\text{CrO}_4^{--}$ - und der  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen, von denen erstere zur Anode, letztere zur Kathode wandern. Die Folge hiervon ist mit der Zeit eine Verwitterung dieser an Chrom verarmten Schicht, während die mittlere Grenze selbst ihre Lage ziemlich unverändert beibehält, also nicht wandert. Störungen

<sup>16)</sup> Wir benutzen meist ein ganz gewöhnliches U-Rohr mit 2.7 cm innerem Durchmesser und 18 cm Schenkellänge, wobei der Abstand der beiden Schenkel von Mitte zu Mitte 6 cm betrug. Zuerst benutzten wir auch U-Rohre von etwas komplizierterer Form. Die Erscheinung ist jedoch von Form und Dimensionen des U-Rohres weitgehend unabhängig.

durch Konvektion treten nur im letzten Stadium der Reduktions-Erscheinungen, die sich in dem Kathodenraum bei weiterer Elektrolyse abspielen, auf; sie können aber dann dadurch unschädlich gemacht werden, daß man die Kathode, sobald sich die Störungen einstellen, ein Stück höher hinaufzieht. Es wandert dann die Grenzschicht langsam nach, bleibt aber während dieser Zeit scharf, so daß man den weiteren Fortgang der Reduktion inzwischen ungestört weiter beobachten kann.

Wir führten unsere Versuche mit 3.5-, 1.0-, 0.5-, 0.25- und 0.125-mol. Lösungen aus, die jeweils mit 0.5, 1.0 u. 5.0%  $H_2SO_4$ , bezogen auf die Menge an  $CrO_3$ , versetzt waren, außerdem mit Lösungen, die nur 0.019%  $H_2SO_4$  enthielten. Letztere führten nicht zu einer Chrom-Abscheidung und ergaben auch keinen Kathodenraum. Wir arbeiteten meistens mit einer kathodischen Stromdichte von 0.16—0.17 A/cm<sup>2</sup>, wobei wir ca. 100 V Spannung an das Rohr anlegen mußten.

Verfolgt man nun zeitlich den Reduktionsvorgang in dem Kathodenraum, so beobachtet man zuerst die bereits erwähnte Dunkelfärbung. Sie rührt von der Anwesenheit fein verteilter, suspendierter Oxyd-Teilchen her, welche sich, wie man beobachten kann, in der engsten Umgebung der Kathode bilden. Man könnte meinen, daß es sich dabei um Chromi-chromate handele, welche durch den Zusammentritt von an der Kathode zu  $Cr^{III}$ -Ionen reduzierten  $CrO_4^{VI}$ -Ionen mit noch unverbrauchten  $CrO_4^{VI}$ -Ionen entstehen. Dem ist aber offenbar nicht so, da sie sich an der Grenze der  $H_2SO_4$ -haltigen Trennungsschicht mit violetter Farbe lösen, ohne daß dort ein Reduktionsmittel vorhanden wäre, was sich durch die Bildung eines feinen violetten Streifens bemerkbar macht. Hiernach handelt es sich um Oxyde, welche, während sie sich lösen, durch die Schwefelsäure zur 3-wertigen Stufe oxydiert werden, also eine niedrigere als die 3-wertige Stufe besitzen. Auch ihre verhältnismäßig schwere Löslichkeit spricht dagegen, daß es sich um gewöhnliche Chromi-chromate handelt, vielmehr dürfte es sich um jene Oxyde handeln, die sich während des 3. Zweiges der Stromspannungs-Kurve bilden, also durch weitere Reduktion des Chromi-chromates an der Kathoden-Oberfläche entstehen<sup>17)</sup>. Man kann die kleinen Teilchen sehr gut bei schräger Lichtincidenz im Dunkel-feld als leuchtende Punkte beobachten und photographieren, wobei die Teilchen dann, infolge ihrer Wanderung während der Belichtungszeit, auf der Platte eine leuchtende Bahn hinterlassen. Schließt man den Strom, so richten sich die Teilchen sofort und wandern zur Kathode hin. Schon in einer früheren Arbeit hatte der eine von uns die Annahme gemacht, daß während der Elektrolyse Teilchen entstehen, welche kataphoretisch zur Kathode wandern<sup>18)</sup>; Hr. Erich Müller<sup>19)</sup> war inzwischen schon zu einer Bestätigung dieser Annahme gelangt.

Bei längerer Elektrolyse verschwinden allmählich diese Teilchen, man sieht sie noch eine Zeitlang als leichte Wolken in der bereits sonst klaren, braungelben Lösung, und schließlich ist der Kathodenraum vollständig klar braungelb. Während der ganzen Zeit, während deren die Oxyd-Teilchen gebildet werden, bleiben sie so gut wie vollständig in dem

<sup>17)</sup> In dem Vortrage waren die Teilchen noch als Chromi-chromate bezeichnet worden, obgleich wir daran schon berechtigte Zweifel hatten. Daß die Bildung der feinen violetten Schicht dazu führt, eine niedrigere Wertigkeitsstufe annehmen zu müssen, hierauf machte Hr. Prof. Riesenfeld freundlichst aufmerksam.

<sup>18)</sup> Ztschr. Elektrochem. **27**, 452 [1921].    <sup>19)</sup> Ztschr. Elektrochem. **35**, 84 [1929].

Kathodenraum erhalten. Zwar setzt sich eine geringe Menge von ihnen an der Grenzschicht ab und löst sich dort in der Schwefelsäure, wie schon erwähnt, als feiner violetter Ring. Die auf diese Weise dem Kathodenraum entzogenen Mengen sind jedoch im Verhältnis zu ihrer Gesamtmenge so ungeheuer gering, daß auf diese Weise ihr Verschwinden nicht erklärt werden kann. Die richtige Deutung scheint uns vielmehr die zu sein, daß die Oxyd-Teilchen sich unter Oxydation zu Chromi-chromaten in den Katholyten allmählich lösen, und zwar nach Maßgabe des Verbrauches an Chromi-chromat durch weitere Reduktion der  $\text{CrO}_4^{--}$ -Ionen und des Verbrauches dieser letzteren zur Metall-Abscheidung, sowie der überhaupt für sie bestehenden Löslichkeit, welche durch die im Kathodenraum herrschende  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration bedingt ist.

Hat der Kathodenraum erst einmal die klare braungelbe Farbe des gelösten Chromi-chromates erreicht, so geht die weitere Reduktion verhältnismäßig rasch von statten. Die Lösung wird hierbei zuerst gelbgrün, dann grün, blaugrün, blau und schließlich farblos. Mitunter werden die vorgeschilderten Verhältnisse dadurch kompliziert, daß sich — und zwar bereits während der Kathodenraum noch undurchsichtig ist — Ringe in der Chromsäure unterhalb der Kathodenraum-Grenze ausbilden, welche oben scharf abgegrenzt sind und nach unten diffus verlaufen. Diese Ringe entstehen jedoch nur dann, wenn ein gewisser Überschuß an Oxyd-Teilchen in dem Kathodenraum vorhanden ist. Dies tritt z. B. ein, wenn man statt der Chromsäure eine Lösung von Chromi-chromat in verd. Schwefelsäure elektrolysiert oder die Platin-Anode durch eine Chrom-Anode ersetzt. Es geht dann das Chrom anodisch nicht unter Bildung von Chromsäure, sondern von Chromi-chromaten in Lösung. Jede Erhöhung des Chromi-chromat-Gehaltes in der Ausgangs-Lösung hat somit auch eine Erhöhung der Menge an Oxyd-Teilchen im Kathodenraum zur Folge. Die Ringe entstehen dadurch, daß die Oxyd-Teilchen sich dann in größerer Menge an der Grenzfläche des Kathodenraumes ansammeln, längs der Glaswandung allmählich herabsinken, oder unter Bildung von violetterm Chromsulfat die chrom-arme Zone durchsetzen und sich dann unter Neubildung von Chromi-chromat in der Chromsäure in Gegenden gleichen spezif. Gewichtes aufschichten.

Interessant ist, daß auch die Blaufärbung sich wesentlich leichter und auch rascher einstellt, wenn man mit einer Chrom-Anode arbeitet, während man sich bei der Verwendung von Platin-Anoden des schon vorher erwähnten Kunstgriffes bedienen muß, um sie zu erhalten, der darin besteht, daß man die Kathode, sobald der Kathodenraum blaugrün wird, hinaufzieht. Geschieht dies nicht, so verhindern geringe Mengen von Chromsäure, die in diesem Stadium der Elektrolyse infolge starker Temperatur-Differenzen zwischen Katholyt und darunter befindlicher Chromsäure sich in Schlierenform in den Katholyten hinaufziehen, die Erkennung dieses Reduktions-Stadiums. Auffällig leicht und stark tritt dagegen die Blaufärbung auf, wenn man statt der Chromsäure eine Lösung von Chromi-chromaten in verd. (etwa 6-proz.) Schwefelsäure elektrolysiert. Dies zeigt, daß die Bildung der blauen Verbindung durch die Anwesenheit von Chromi-chromat erleichtert wird, wenn nicht überhaupt auf sie zurückzuführen ist<sup>20)</sup>. Es fragt sich nun, ob diese Blau-

<sup>20)</sup> Wir vermuten, daß die Wirkung darin besteht, daß das basische Chromi-chromat an der Kathode zu basischem Chromo-chromit zuerst reduziert wird und dann in einer gewissen Entfernung von der Kathode wieder gelöst wird und unter Oxydation zur 3-wertigen Stufe mit den  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen violettes Chromisulfat bildet, das sehr leicht zu Chromosulfat reduziert werden kann.

färbung durch die Anwesenheit von  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen hervorgerufen wird, oder ob es sich dabei um eine verd. Lösung des violetten 3-wertigen Sulfates handelt, welches in großer Verdünnung bekanntlich auch eine blaue Farbe zeigt. Eine Entscheidung ergab sich wie folgt: Pipettiert man die blaue Lösung heraus und läßt sie bei Zimmer-Temperatur ohne Luft-Abschluß stehen, so bleibt sie blau; erwärmt man sie dann, so zeigt sie die grüne Farbe des modifizierten 3-wertigen Sulfates. Erwärmt man hingegen während der Elektrolyse die blaue Lösung bis nahe zum Sieden, so bleibt sie unverändert blau; sie enthält also dann Chromo-Ionen. Dies zeigt, daß während der Reduktion zuerst das violette und über dieses erst dann das blaue Chromosulfat entsteht. Vor allem aber ist hierdurch erwiesen, daß sich während der Elektrolyse der Katholyt in einem erhöhten Reduktionszustand befindet, der die Existenz der 2-wertigen Chromverbindungen gestattet. Die Reihenfolge der einzelnen Reduktionsstufen kann man, am besten unter Verwendung einer Chrom-Anode, in etwa 6-proz. Schwefelsäure beobachten, wobei sich nach einer Elektrolyse von einigen Stunden bereits ein genügend konzentrierter Elektrolyt gebildet hat, um bei Einhaltung einer genügend hohen Stromdichte Chrom-Abscheidung zu ergeben. Es stellt sich dann ein tiefblau gefärbter Kathodenraum ein; es folgt unter diesem ein violetter Ring, dann eine grüne Zone, dann eine gelbbraune Zone, und endlich schließt sich die rote Farbe der Chromsäure an.

Die Tatsache, daß das violette Sulfat sich leichter als das grüne weiter reduzieren läßt, ist nicht unbekannt; sie ist, nachdem diese Vermutung bereits von Don y-H éno ult<sup>21)</sup> ausgesprochen worden war, von W. Traube und Goodson<sup>22)</sup> experimentell nachgewiesen worden, welche zeigten, daß bei der Elektrolyse von Chromsulfat-Lösungen in einem luft-abgeschlossenen, durch Diaphragma abgetrennten Kathodenraum die an Bleikathoden erzielte Ausbeute an Chromosulfat bedeutend höher war, wenn sie von dem violetten Sulfat ausgingen, als wenn sie eine Lösung des grünen Sulfates verwandten. Das gleiche Resultat erhielten sie bei der Reduktion durch Zink in Anwesenheit von Salzsäure. Schon Ollard hatte deswegen vermutet, daß die Abscheidung über die violette 3-wertige Stufe erfolgen müsse. In der Tat geht, wie unsere Versuche bestätigen, die Reduktion des grünen Sulfates zum Chromosulfat über die violette Modifikation. Es ist dies wahrscheinlich auf folgende Weise zu erklären: Wenn man von dem Befunde Recouras ausgeht, welcher von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden ist, daß die grüne Lösung freie Säure enthält, so muß sich mit zunehmender Neutralisation des Kathodenraumes (indem gleichzeitig das  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion herauswandert und  $\text{H}_2$  an der Kathode abgeschieden wird), allmählich unter Substitution des  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}$  das violette Sulfat bilden. Die Entstehung des violetten Sulfates während der Elektrolyse erfolgt also offenbar von zweierlei Seiten: einmal durch die Hydratisierung des grünen Sulfates und andererseits möglicherweise durch Oxydation der gelösten basischen Chromo-chromite.

Beobachtet man nun während der einzelnen Reduktionsstadien die Abscheidung des Chroms auf der Kathode, so findet man, daß, solange sich noch ungelöste Oxyd-Teilchen im Kathodenraum befinden, das Metall in einer feinen, grauen, etwas pulvrigen Form abgeschieden wird. Dies hört mit dem Klarwerden des Kathodenraumes allmählich auf; das Metall scheidet sich dann in einer annähernd blanken und glatten Form ab. Ist der Kathodenraum grün geworden, so beginnt der Niederschlag, Neigung zum Abplatzen zu zeigen. Die Metall-Abscheidung hört auf, und es finden sich auf der Kathode schwärzliche bis blaugrüne Oxyde. Ist der Kathodenraum blau geworden,

<sup>21)</sup> Ztschr. Elektrochem. **12**, 329 [1906].

<sup>22)</sup> B. **49**, 1679 [1916].

so beginnt hingegen wieder eine Metall-Abscheidung; sie tritt jedoch hauptsächlich am Rande der Kathode auf; es wachsen dort feine, wohlausgebildete Krystallnadelchen.

Überblickt man diese Erscheinungen, und erinnert man sich dessen, daß die Oxyd-Teilchen kataphoretisch zur Kathode wandern und dann wieder von dem entweichenden Wasserstoff fortgewirbelt werden, so erscheint uns die richtige Deutung der Vorgänge folgende zu sein: Solange sich die Oxyd-Teilchen im Kathodenraum befinden, lagern sie sich zeitweilig, bald hier, bald dort auf der Kathode ab und bilden dabei lokale, abgeschirmte Reaktionsräume, unter deren Schutz die Reduktion in jener Weise, wie sie nachher im ganzen Kathodenraum sich abspielt, vor sich gehen kann. Es bildet sich auf diese Weise, d. h. infolge der Auflagerung der Teilchen, eine große Anzahl von Keimen, das Wachstum der Krystalle wird aber gleichzeitig behindert. Sind nur noch wenige Teilchen vorhanden, so wird der Ansatz regelmäßiger, und es entsteht ein gleichmäßigerer, glatter Niederschlag. Sind die Oxyde völlig verschwunden, was dann der Fall ist, wenn der Kathodenraum grün geworden ist, so grenzt die Kathodenfläche unmittelbar an den Elektrolyten; es fehlt die abschirmende Wirkung der Oxyd-Teilchen, und es kann infolge der Oxydationswirkung der noch sauren Lösung auf das  $\text{Cr}^{+++}$ -Ion zu einer Metall-Abscheidung nicht kommen. Erst mit zunehmender Neutralisation des Katholyten, d. h. sobald das violette Sulfat entstanden ist, ist das 2-wertige Ion wieder existenzfähig. Da jetzt der ganze Kathodenraum Chromo-Ionen enthält, und irgend welche Teilchen, die sich auf der Kathode ablagern, nicht mehr vorhanden sind, können die einzelnen Keime, zwar geringer an Zahl, sich zu wohlausgebildeten Kryställchen auswachsen.

Dieser Befund deckt sich gut mit der Beobachtung von Carveth und Mott<sup>23)</sup>, daß sich aus den grünen Lösungen des 3-wertigen Sulfates Chrom nur dann abscheidet, wenn die Lösung in der Umgebung der Kathode bläulich geworden ist, eine Erscheinung, die jeder, der sich mit der elektrolytischen Abscheidungs-Möglichkeit von Chrom aus den Lösungen 3-wertiger Chromsalze befaßt hat, nur bestätigen kann. Ebenso steht unser Befund gut in Einklang mit den Versuchs-Ergebnissen von W. Traube und seinen Mitarbeitern<sup>24)</sup>, wonach sich aus Chromchlorid-Lösungen Chrom nur dann abscheiden läßt, wenn die Lösung keine freie Säure mehr enthält.

Die Abscheidung von Chrom in dieser Nadelform erfolgt solange, als noch eine erkennbare Blaufärbung im Katholyten vorhanden ist. Die Nadeln fallen, sobald sie größer geworden sind, ab, sinken dann unter Wasserstoff-Entwicklung bis zur unteren Grenzschrift des Kathodenraumes, steigen dann, wenn sie durch Auflösung etwas leichter geworden sind, von den anhaftenden Gasbläschen hochgetrieben, wieder hoch usw., bis das ganze Chromteilchen gelöst ist. Ist der Kathodenraum endlich farblos geworden, so wachsen statt des Metalles feine, durchsichtige Bäumchen eines graubraunen Oxydes; der Katholyt ist dann, wie man aus seiner stark heruntergegangenen Leitfähigkeit schließen kann, so gut wie völlig frei an Chrom-Ionen geworden. Bei

<sup>23)</sup> Journ. physical Chem. **9**, 231 [1905].

<sup>24)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 50 [1925]. — W. Traube fand, daß das aus Chromchlorid abgeschiedene Chrom immer etwas oxyd-haltig war. Er schildert das Aussehen des Niederschlages als schwarze Kruste, auf der sich schwarze Krystallnadeln absetzten. Diese schwarzen Niederschläge erhielten wir, wenn der Elektrolyt noch etwas grüne Chromsulfate enthielt. Die aus dem blauen Katholyten erhaltenen nadelförmigen Niederschläge waren dagegen hellgrau.

diesen braunen Oxyden handelt es sich vermutlich um ein Chromoxyd-Hydrat, wie es von W. Traube<sup>25)</sup> durch Zugabe von überschüssigem verd. Alkali zu einer erhitzten Chromosalz-Lösung hergestellt wurde.

Wenn es hiernach schon wahrscheinlich ist, daß bei der Elektrolyse von schwach mit Fremdsäuren versetzter Chromsäure die Metall-Abscheidung über das 2-wertige Ion vor sich geht, so hat man es immerhin mit zeitlich sich allmählich folgenden Reaktionen zu tun. Die Beweisführung schien uns erst völlig geschlossen, wenn es uns glückte nachzuweisen, daß eine Blaufärbung an der Kathode oder in der nächsten Umgebung derselben gleich oder bereits sehr kurze Zeit nach Einschalten des Stromes nachweisbar war. Von der Überlegung ausgehend, daß bei Benutzung einer gelatinösen Lösung man Verhältnisse schaffen müsse, welche denen der abgeschirmten Reaktionsräume ähneln, gingen wir dazu über, derartige Lösungen im U-Rohr zu elektrolysieren. Die Schwierigkeit bestand aber darin, eine vollkommen neutral reagierende Gelatine zu bekommen. Alle von uns untersuchten Gelatine-Sorten zeigten aber stets einen erheblichen Gehalt an  $H_2SO_4$ . Derartige Gelatine-Sorten waren nicht für uns verwendbar, da hierdurch in die Lösung größere Mengen an Schwefelsäure hereingebracht worden wären, als, berechnet auf die Menge an  $CrO_3$  in der Lösung, zulässig waren, und dies um so mehr, als wir nur stark verdünnte Chromsäure-Lösungen anwenden konnten, um ein Gerinnen der Gelatine-Lösung zu vermeiden. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es uns schließlich, mit einer besonders gut gereinigten, von Säure völlig freien Gelatine, die wir der Freundlichkeit des Werkes Calbe der I.-G. Farbenindustrie A.-G. verdanken, den gewünschten Nachweis zu führen. Die Bedingungen waren folgende: Wir verwandten eine Lösung, welche durch Zusammengießen von 150 ccm einer 6-proz. Gelatine-Lösung mit 6 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -n. Chromsäure-Lösung hergestellt wurde, die 1% freie Schwefelsäure, bezogen auf den Gehalt an  $CrO_3$ , enthielt. Beide Lösungen wurden beim Zusammengießen auf eine Temperatur von 40–50° gebracht. Wir kühlten dann die Lösung zur Erreichung einer richtigen Konsistenz während der Elektrolyse im U-Rohr auf 5° ab und elektrolysierten bei einer Spannung von 470 Volt mit 0.06 A/cm<sup>2</sup>. Es bildete sich hierbei um die Mitte der Kathode eine Schaumzone, welche schwach bläulich gefärbt war; mit der Zeit zeigte sich, bei weiterer Ausdehnung der Schaumzone auch oben, im Kathodenraum eine bläuliche Schichtung. Die ersten Anzeichen einer Blaufärbung traten bereits nach ungefähr 15 Min. hervor; nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde infolge der Zunahme der Schaumbildung die Erscheinung undeutlich.

Hiernach glauben wir den Nachweis erbracht zu haben, daß eine Reduktion bis zur 2-wertigen Stufe, oder wenigstens soweit, daß diese existenzfähig ist, auch bereits sofort mit Einsetzen der Elektrolyse vor sich geht. Zugleich ist hierdurch auch der Nachweis erbracht, daß unsere U-Rohr-Methode sich zur Analyse der Reduktionsvorgänge unter den weiter oben angeführten Voraussetzungen eignet.

Eine weitere Frage war nun die, ob ähnliche Verhältnisse, wie wir sie bei der Elektrolyse im U-Rohr antrafen, auch für die Elektrolyse unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. in einem gewöhnlichen Gefäß, zutreffen, ob sich also dort auch etwas Ähnliches wie ein Kathodenraum aus-

<sup>25)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 59 [1925].

bildet. Dies ist nun in der Tat der Fall. Führt man die Elektrolyse mit einer flächen-artigen Kathode — wir benutzten einen Platinspatel von im ganzen 5 qcm wirksamer Fläche — in einer Cuvette mit planparallelen, 0,5 cm von einander entfernten Wänden aus und bringt hinter diese Cuvette eine Lichtquelle mit schräger Incidenz, so beobachtet man bereits bei 10—15-facher Vergrößerung um den unteren Rand der Kathode eine mit Wasserstoff-Bläschen angefüllte Zone, welche scharf gegen die Lösung abgegrenzt ist<sup>26)</sup>. Es treten nicht etwa hier und dort vereinzelte Bläschen aus diesem scharf abgegrenzten Raum aus, sondern der ganze Wasserstoff-Nebel bleibt wie in einer elastischen Hülle eingeschlossen, die sich dehnt und zusammenzieht, je nachdem die Wirbel stärker oder schwächer gegen sie drücken. Dieser von Wasserstoff durchwirbelte Raum ist wiederum von einer helleren Schliere umsäumt, ganz entsprechend der an Chrom-Ionen verarmten hellen Zone unterhalb des Kathodenraumes im U-Rohr. Die Verhältnisse liegen nur hier im Vergleich zu denen in einem U-Rohr insofern anders, als seitlich von der Kathode, und zwar dicht unter der Flüssigkeits-Oberfläche am stärksten, ein Ausgleich zwischen dem Inhalt

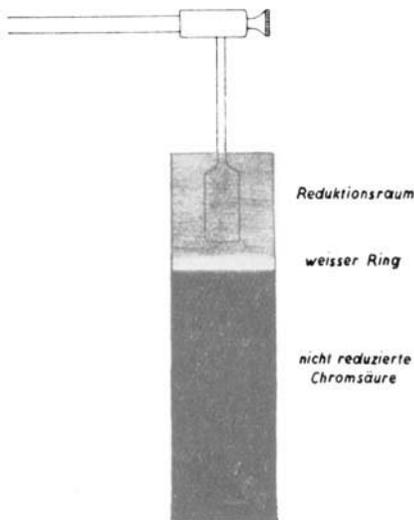


Fig. 3.

des Kathodenraumes und der umgebenden unreduzierten Chromsäure stattfindet; die Oxyd-Teilchen treten dort, indem sie sich seitlich nach Art einer Fahne ausbreiten, aus dem Kathodenraume aus und senken sich dann langsam immer tiefer, bis der ganze Elektrolyt dunkel verfärbt ist. Gleichzeitig dringt auch frische Chromsäure in den Kathodenraum ein. Diese wird aber so schnell reduziert, daß trotzdem nach einer Elektrolyse von 20—30 Min. Dauer der von Wasserstoff durchspülte Raum gelbbraun, ja bisweilen ausgesprochen grünlich wird. Dies erklärt die vielfach in der Praxis beobachtete Erscheinung, daß die Ware beim Herausnehmen aus dem Verchromungsbade mitunter ausgesprochen grün aussieht; es haftet an ihr dann noch der reduzierte Elektrolyt des Kathodenraumes. Die Verhältnisse bei der Elektrolyse in einem breiten Behälter liegen also nicht unähnlich denen, wie sie in dem U-Rohr auftreten, nur daß in letzterem Falle die Wände des U-Rohres einen seitlichen Austritt der Oxyd-Teilchen und ein Einströmen von frischer Chromsäure verhindern<sup>27)</sup>.

<sup>26)</sup> Es gelang uns, diese Verhältnisse in 15-facher Vergrößerung photographisch festzuhalten.

<sup>27)</sup> In Erkennung dieser Verhältnisse hat bereits Hr. W. J. Müller, Monatsh. Chem. 48, 559 [1927], die Diffusion und vor allem die Konvektion an Elektroden zu vermeiden gesucht, indem er sie durch ein aufgesetztes Glasröhrchen gegen alle Konvektionen zu schützen suchte.

## Zusammenfassung.

Die Reduktionsvorgänge während der Abscheidung metallischen Chroms aus Chromsäure wurden nach einer U-Rohr-Methode untersucht, welche die Verfolgung der einzelnen Reduktionsstufen in einem scharf abgetrennten Kathodenraum ohne Anwendung eines Diaphragmas gestattet.

Es konnte nachgewiesen werden, daß sich hierbei die 2-wertige Stufe bildet. Unsere Beobachtungen führen dazu, anzunehmen, daß die Metall-Abscheidung durch Entladung des Chromo-Ions erfolgt.

Auch bei der Elektrolyse in einem gewöhnlichen Gefäß bildet sich um die Kathode eine den Verhältnissen im U-Rohr ähnliche Kathodenzone, innerhalb deren die Reduktionsvorgänge vor sich gehen.

Berlin, Chem.-techn. Reichsanstalt, Juli 1929.

#### 403. Hermann Friese: Zur Kenntnis des Lignins, I. Mitteil.: Acetylierung und Darstellung wasser-löslicher Abbauprodukte.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. August 1929.)

Um das Lignin aus dem Zellverband zu isolieren, ist man gezwungen, starke chemische Reagenzien anzuwenden. Das erhaltene Präparat hat dann auch, besonders, was die Löslichkeit anbetrifft, wenig angenehme Eigenschaften. In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Darstellung unter etwas milderen Mitteln auszuführen, so wird z. B. das Holz erst einer Vorbehandlung mit Alkali und möglichst schonender Hydrolyse mit Mineralsäuren unterworfen und dann mit Kupferoxyd-Ammoniak<sup>1)</sup> behandelt, um die Cellulose herauszulösen. Die Farbe des so erhaltenen Lignins ist zwar etwas heller, aber sonst weicht es in seinem Verhalten kaum vom sogenannten Willstätter-Lignin ab. Das von A. Friedrich<sup>2)</sup> durch Holz-Alkoholyse dargestellte „Primär-Lignin“, sowie die Lignin-acetale von B. Holmberg<sup>3)</sup> und E. Hägglund<sup>4)</sup> sind zwar wegen ihrer Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien der Untersuchung besser zugänglich, aber auch hier stehen abschließende Versuche noch aus. Die durch Druckkochung mit Alkali und die aus der Sulfite-ablauge gewonnenen Präparate setzen ebenfalls der Erforschung ihrer Struktur großen Widerstand entgegen, und so darf es nicht wundernehmen, wenn bis jetzt als einziges definiertes Abbauprodukt des Lignins nur Protocatechusäure<sup>5)</sup> bekannt ist; die Ausbeute beträgt aber nicht einmal 10%.

Versuche, Holz zu methylieren<sup>6)</sup> und ihm die Polysaccharid-methylate mit organischen Lösungsmitteln zu entziehen, blieben für die Isolierung

<sup>1)</sup> L. Kalb und Th. Lieser, B. **61**, 1007 [1928]; K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **61**, 1760 [1928], **62**, 1814 [1929].

<sup>2)</sup> A. Friedrich, Monatsh. Chem. **46**, 31, 600 [1925]; Ztschr. physiol. Chem. **176**, 127 [1928].

<sup>3)</sup> B. Holmberg u. S. Runius, Svensk Kemisk Tidskrift **37**, 189 [1925]; I. Grüss, Ber. Botan. Ges. **41**, 148 [1923]; P. Klason, Beiträge S. 12 [1911].

<sup>4)</sup> E. Hägglund u. H. Urban, Cellulose-Chemie **8**, 69 [1927], **9**, 49 [1928].

<sup>5)</sup> K. Freudenberg, W. Belz u. Ch. Niemann, B. **62**, 1554 [1929].

<sup>6)</sup> H. Urban, Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926]; A. von Wacek, B. **61**, 1604 [1928]; K. Freudenberg u. Mitarbeiter, l. c.