

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 73–91 — 9. März.

Pierre Jolibois: Funkenelektrolyse.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. Besond. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 29. Januar 1938.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1937.)

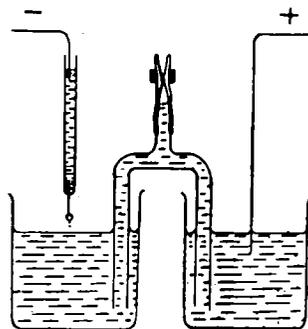
Betrachtet man die Elektrolyse vom klassischen Standpunkt aus, so pflegt man der Art des Lösungsmittels und dem Elektrodenmaterial sehr wenig Bedeutung beizumessen. Im Gegenteil, das ganze Interesse konzentriert sich auf die Natur der Ionen, auf ihre Bewegung und auf die Potentialwerte innerhalb der Lösung und in der Nähe der Elektroden. Daher können gewisse experimentelle Tatsachen bei einer Betrachtungsweise, die sich nur auf eine einzige Seite dieser Frage bezieht, keine Erklärung finden. Der poröse Zustand der elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle, der Grad ihrer Oxydation, der Einschluß von Gasen und sogar die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes erregen daher viel weniger die Aufmerksamkeit der Physikochemiker als der eigentliche Vorgang des Stromtransportes durch Vermittlung von Ionen.

Einige dieser Gründe brachten schon vor langer Zeit mehrere Forscher auf den Gedanken, den Einfluß der Metall-Elektroden auszuschalten und die Elektrolyse durch Vermittlung von Gasen als stromübertragendes Medium durchzuführen.

J. Gubkin scheint der erste gewesen zu sein, der als Physiker das Problem der Elektrolyse unter diesen Bedingungen untersuchte. Leider beschränkte er sich auf qualitative Feststellungen ohne chemische Analyse; den Niederschlag von Zinkoxyd, den er bei seinen Versuchen erhielt, schrieb er sekundären Oxydationserscheinungen zu. Im übrigen hat er wahrscheinlich Silber und Silberoxyd miteinander verwechselt; aus diesem Grunde, vielleicht aber auch infolge des Vorurteils, die Elektrolyse müsse unbedingt zur Metallabscheidung führen, entging ihm das Wesen des Elementarvorgangs.

Wir unternahmen es nun, die Funkenelektrolyse planmäßig zu studieren und führten zuerst eine Reihe von Versuchen aus, bei denen wir mit Kupfersulfat-Lösungen arbeiteten.

Die Versuchsanordnung war sehr einfach (Abbild. 1): Zwei Bechergläser wurden durch einen Glasheber miteinander verbunden; in die Flüssigkeit



Abbild. 1.

des einen tauchten wir eine Platinelektrode, und dicht über der Flüssigkeitsoberfläche des anderen ließen wir eine kleine an einen Platindraht angeschmolzene Platinkugel schweben. Eine Potentialdifferenz von ungefähr 5000 Volt genügte, um einen Funken zu erzeugen. Sobald der Strom floß, hielt sich die Spannung zwischen Elektrode und Flüssigkeit ziemlich genau auf 1000 Volt, und der Strom blieb sehr gleichmäßig dank dem Widerstand des Hebers und einem Spezialwiderstand für hohe Spannung. Mit Hilfe eines Milliampèremeters kontrollierten wir die Gleichmäßigkeit der Stromstärke, die bei unseren Versuchen auf ein Milliampère genau geregelt wurde und etwa 10—70 Milliampère betrug. Den benötigten Hochspannungsstrom entnahmen wir entweder einem Dynamo oder einer Hochspannungsanlage mit Kenotron, wobei die Spannungsschwankungen mit Hilfe eines Kondensators von mehreren Mikrofarad ausgeglichen wurden.

Elektrolyse mit Kathodenfunken.

Mit der beschriebenen Anlage gestaltet sich der Versuch folgendermaßen: Man verbindet die in die Lösung eintauchende Platinelektrode mit dem positiven Pol. Der Funken tritt zwischen der Oberfläche der Lösung und der Kathode auf; bei einer Kupfersulfatlösung bemerkt man unterhalb der Eintrittsstelle des Funkens in die Lösung einen weißen Niederschlag, der sich allmählich auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Im Anodenraum wird die Lösung sauer. Bevor wir uns um eine Deutung dieser Erscheinung bemühten, versuchten wir zunächst festzustellen, ob das Faradaysche Gesetz hinsichtlich der gebildeten Niederschlagsmenge Gültigkeit hat. Wir werden nachher sehen, unter welchen Vorsichtsmaßregeln das Gesetz anwendbar ist.

Zusammensetzung des Niederschlags.

Der weißliche Niederschlag, der sich in der verdünnten Kupfersulfatlösung bildet, ist, wie zu erwarten war, kein reines Oxyd. Tatsächlich reagiert das Oxyd mit dem gelösten Salz unter Bildung eines basischen Salzes. Um zu erkennen, in welchen Grenzen das Faradaysche Gesetz gültig ist, müssen daher einige Korrekturen am Gewicht des erhaltenen Niederschlags angebracht werden. Die Zusammensetzung der durch den Strom abgeschiedenen Substanz kann man durch die Formel $\text{CuO}, n\text{CuSO}_4$ ausdrücken. Das Faradaysche Gesetz bezieht sich selbstverständlich nur auf das Oxyd CuO und nicht auf das neutrale Salz, das mitgerissen wird. Aus dem analytisch ermittelten SO_4 -Gehalt des Niederschlags ergibt sich daher diejenige Kupfermenge, die man vom Gesamtkupfer abziehen muß, um die durch den Strom abgeschiedene Menge zu erhalten. Da der Niederschlag nicht ausgewaschen werden darf, muß man stets in ziemlich verdünnter Lösung arbeiten. Beim Auswaschen kann durch hydrolytische Spaltung Oxyd entstehen, das nicht von der Elektrolyse herrührt.

Auftreten von Säure an der Kathode.

Bei allen Elektrolyseversuchen, besonders bei denen mit Salzen, deren Anion SO_4 oder ein Anion ähnlichen Charakters ist, tritt infolge der Wanderung der negativen Ionen erwartungsgemäß an der Anode Säure auf. Wie die Versuche zeigen, tritt aber auch an der Kathode Säure auf, oder richtiger, die dort sich einstellende Alkalität ist sehr viel geringer, als sich nach dem

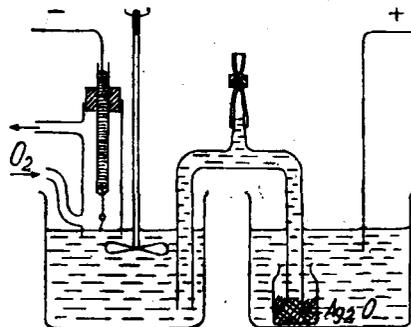
Faradayschen Gesetz voraussehen läßt. Bei Versuchen mit reiner Natriumhydroxydlösung konnten wir, wie früher schon Makowetzky, durch Stickstoffbestimmungen feststellen, daß Säure in Form von Nitrat- und Nitriten auftritt, und zwar in einer Menge bis zu 40% des dem Faradayschen Gesetzes entsprechenden elektrolytischen Äquivalents. Es ist sehr leicht, diese Bindung von Stickstoff mit der bekannten Wirkung des Funkens auf Luft zu erklären. Um auch diese Fehlerquelle auszuschalten, mußten wir eine Apparatur benutzen, bei der das Überspringen des Funkens in einer von indifferentem Gas durchströmten Glocke stattfindet. Sogar bei Verwendung von reinem Stickstoff, der unter diesen Bedingungen nur mit Wasserdampf reagieren kann, erhielten wir Oxydniederschläge, deren Gewicht sich wenig von dem nach dem Faradayschen Gesetz berechneten unterschied. Die elektrolytischen Niederschläge, die wir so mit Kupfer- und Silberlösungen erhielten, betragen etwa 97% der nach dem Faradayschen Gesetz berechneten Menge.

Anodische Diffusion.

Andererseits muß man unbedingt darauf achten, daß die Säure, die normalerweise zur Anode wandert, nicht in den Kathodenraum diffundieren kann. Deshalb muß der Heber, der Anoden- und Kathoden-Gefäß miteinander verbindet, in ein Gefäß eintauchen, das denselben Niederschlag, der durch den Kathodenfunken gebildet wird, in feuchtem Zustand enthält; im allgemeinen wird dies das feuchte Oxyd desjenigen Metalles sein, dessen Salz in Lösung ist; in Berührung mit der Lösung verwandelt sich das Oxyd in basisches Salz; das hat jedoch wenig zu bedeuten, da es trotzdem die Diffusion der Säure verhindert.

Reduktionserscheinungen.

Im Verlauf der Funkenelektrolyse beobachtet man an der Oberfläche unbewegter Lösungen öfters schillernde Teilchen von metallischem Aussehen; es handelt sich hierbei tatsächlich um Metall, das besonders dann entsteht, wenn das gleiche Oxydteilchen immer wieder von dem Funken getroffen wird. Die Elektrolyse erfolgt jetzt nicht mehr durch die direkte Berührung des Funkens mit der Oberfläche der Lösung, sondern mit einem Metallteilchen als Medium. Der Niederschlag stellt in diesem Fall eine Mischung aus Oxyd und Metall dar. Diese Erscheinung tritt natürlich um so eher auf, je leichter das Oxyd reduzierbar ist. So erhielten wir beim Arbeiten mit nicht bewegter Silber-sulfat-Lösung Silberoxyd-Niederschläge, die bis zu 20% metallisches Silber enthielten. Daher ist es zur Beobachtung der eigentlichen Erscheinungen der Funkenelektrolyse unerlässlich, die Lösung, in der sich der Niederschlag bildet, zu rühren. In Abbild. 2 ist die Apparatur schematisch dargestellt.



Abbild. 2.

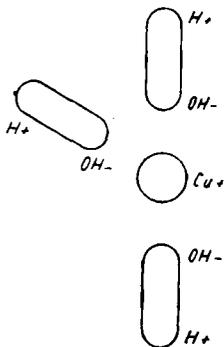
Ergebnisse.

Der im Kathodenraum entstandene Niederschlag wird nach den üblichen Methoden der quantitativen Analyse gesammelt. Wir konnten so feststellen, daß sich das Faradaysche Gesetz bei der Funkenelektrolyse von Lösungen mit verschiedenartigen Metall-Ionen ziemlich genau anwenden läßt. Bei Versuchen mit Silber-Lösungen beispielsweise ging ein kleiner Teil des Niederschlags in den metallischen Zustand über, was wir an dessen teilweiser Unlöslichkeit in verdünnter Essigsäure erkannten. Bei Kupfer- und Nickel-Lösungen enthielt der Niederschlag beträchtliche Mengen basisches Salz. Die Analyse des Niederschlags führt auch in diesem Fall zu einer Bestätigung des Faradayschen Gesetzes, indem man nur das nicht als Neutralsalz gebundene Oxyd auf den elektrolytischen Prozeß in Anrechnung bringt. Magnesiumsulfat bildet mit Magnesiumoxyd keine basischen Salze, und wir erhielten einen Magnesiumoxyd-Niederschlag, dessen Menge genau dem Faradayschen Gesetz entspricht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen hat mein Mitarbeiter, Hr. De Beco, festgestellt, daß die in bewegten Lösungen ausfallenden Oxyde gewisse Neigung zeigen, in kolloidalen Zustand überzugehen oder, in Form von basischen Salzen, übersättigte Lösungen zu bilden. Nach einiger Zeit jedoch beginnt das basische Salz, das sich auf Kosten der Lösung gebildet hat, auszufallen, und man erhält genau die der Strommenge entsprechenden Ausbeuten.

Deutung der Ergebnisse.

Die Tatsache, daß bei der Funkenelektrolyse von Silbersalzen an Stelle von Metall Oxyd entsteht, setzte uns sehr in Erstaunen. Nach der üblichen Anschauungsweise lag es nahe, eine Oxydation feinverteilten Metalls in Berührung mit Wasser oder Luft anzunehmen; man könnte sich sogar allenfalls vorstellen, daß das Metall anfänglich in einer aktivierten, besonders leicht oxydierbaren Form ausfällt. Aber bei den oben genannten, besonders schwer oxydierbaren Metallen widerspricht diese Annahme den Daten des chemischen Gleichgewichts. Wir haben nun die Frage unter den Gesichtspunkten betrachtet, die nach den modernen Auffassungen der Physik für die Konstitution der Elektrolyte maßgebend sind. Nehmen wir mit ihnen an, daß die Ionen von Wassermolekülen umgeben sind; Wasser ist bekanntlich in hohem Maße polar. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes stellen sich die hydratisierten Ionen so ein, daß der eintretende Strom zunächst den Wasserstoff erreicht. Hierauf findet elektrochemische Aufspaltung des angelagerten Wassers in H' und OH' statt. Das negativ geladene OH' -Ion



Abbild. 3.

bildet dann mit dem positiv geladenen Silber-Ion die neutrale Verbindung $Ag_2(OH)_2$ oder $\frac{1}{2}Ag_2O + \frac{1}{2}H_2O$, die als Niederschlag auftritt. Der positiv geladene Wasserstoff wird in einem elektrischen Feld von mehr als 1000 Volt pro cm mit großer Kraft aus der Flüssigkeit heraus zur Kathode hingezogen. Er entzieht sich so jeder Reaktion innerhalb des Elektrolyten und verbrennt an der Luft.

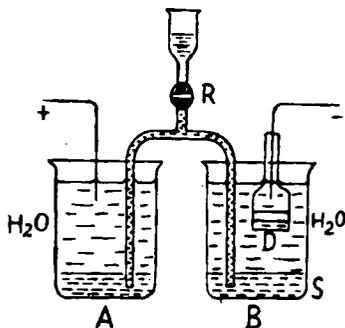
Mehrere Versuche bestätigen unsere Anschauung.

Zunächst kann eine Oxydation durch Luft gar nicht in Betracht kommen, da eine Abscheidung von basischem Kupfersalz frei von Metall auch dann stattfindet, wenn man den Funken in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen läßt.

Wenn man ferner das an der Oberfläche einer sehr konzentrierten Kupfersulfatlösung erzeugte Funkenspektrum betrachtet, so bemerkt man nicht einmal die letzten Kupfer-Linien. Wäre das Kupfer-Ion nicht durch seine Wasserhülle geschützt, so müßte es aus der Flüssigkeit heraus in das sich ihm dort darbietende elektrische Feld wandern, da dieses Feld viel stärker ist als die von dem Ion innerhalb des Elektrolyten durchwanderten Felder. Nun zeigt dieses Spektrum aber nur die Banden von Stickstoff, von Wasserdampf und die Wasserstofflinien. Das spektroskopische Bild spricht also für eine Abstoßung des Kupfers, während nach dem Ladungszeichen eine Anziehung stattfinden müßte.

Wir wollten noch unmittelbarer beweisen, daß unsere Vorstellung von diesen grundlegenden Erscheinungen der Wirklichkeit entspricht. Dazu überschichteten wir die Elektrolytlösung vorsichtig mit destilliertem Wasser, um so die Elektrolyse mit Elektroden ausführen zu können, die sich in destilliertem Wasser befinden (Abbild. 4). Letzteres vertritt hier die einfache Schicht von Wassermolekülen, die sich sonst an der Oberfläche des Elektrolyten befindet.

Taucht man die Elektroden in das Wasser, so entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, und die uns interessierende Elektrolyse findet an der Berührungsfläche zwischen Wasser und Elektrolytlösung statt. Bei diesem Versuch trifft der Strom auf die Ionen, nachdem er eine Wasserschicht durchdrungen hat, die im Vergleich zu atomaren Dimensionen beträchtlich ist.



Abbild. 4.

Es tritt dieselbe Erscheinung wie bei der Funkneurolyse auf. An der Grenzfläche von Wasser und Elektrolytlösung zeigt sich beispielsweise beim Kupfersulfat ein Niederschlag von Oxydhydrat. Der Versuch nimmt sehr schnell einen komplizierteren Verlauf, da das Oxyd durch Kataphorese in die Nähe der Kathode wandert. Man umgeht dies und erhält reines Oxyd, wenn man die Kathode vom Bad durch ein Diaphragma aus gesintertem Glas trennt, das den Niederschlag daran hindert, den negativen Pol zu erreichen.

Es ist bemerkenswert, daß sich durch diese Anordnung ein Salz experimentell in seine sauren und basischen oxydischen Bestandteile zerlegen läßt. Erfreulich ist, daß diese Zersetzung nicht früher ausgeführt wurde, da sie den Gegnern der Ionen-Theorie willkommene Argumente geliefert hätte. Heute dagegen wissen wir aus experimentellen Befunden, daß Moleküle vom KCl-Typus in Lösungen nicht vorhanden sind. Auch mittels des Raman-Effektes können sie nicht nachgewiesen werden.

Die Metallabscheidung bei der gewöhnlichen Elektrolyse.

Die Ergebnisse der Funkenelektrolyse machten uns alsbald begreiflich, daß sich dieser Vorgang in zwei Stufen abspielt: zuerst wird das Wasser elektrolysiert und Wasserstoff entwickelt, dann scheidet sich an der Kathode „basisches“ und an der Anode „saures Oxyd“ ab.

Wenn man nun die Tatsachen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, erkennt man die grundlegende Bedeutung der Anwesenheit des Lösungsmittels, das früher mit Stillschweigen übergangen wurde. Man kann sich fragen, ob sich die beiden bei der Funkenelektrolyse getrennten Vorgänge bei der gewöhnlichen Elektrolyse, bei der mit Hilfe eintauchender Elektroden Metall abgeschieden wird, nicht einfach überlagern. Diesen Eindruck hat man nämlich bei der Elektrolyse einer Magnesiumsulfat-Lösung; am negativen Pol erhält man dabei Wasserstoff und Magnesiumoxyd. Verdankt nun der Silber-Niederschlag, den man bei der Elektrolyse einer Silbernitrat-Lösung erhält, seine Entstehung der Reduktion des Silberoxyds durch aktiven Wasserstoff? Wir wollen sehen, was zugunsten dieser Theorie spricht.

1) Um eine genau dem Faradayschen Gesetz entsprechende Niederschlagsmenge zu erhalten, muß man sich streng an die für elektrolytische Bäder vorgeschriebenen Bedingungen halten. Die Schwierigkeiten bei Benutzung eines Silbervoltameters als Präzisionsinstrument sind bekannt. Will man die Strommenge mit Hilfe eines Quecksilbercoulometers messen, so ist die Verwendung einer Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid erforderlich. Fände die Abscheidung von Metall ohne irgendeine sekundäre Reaktion statt, so dürften weder die Art des Salzes noch die experimentellen Bedingungen eine Rolle spielen.

2) Die elektrolytisch gewonnenen Metalle enthalten oft beträchtliche Mengen Wasserstoff. Man ist also gezwungen, anzunehmen, daß die Zersetzung des Wassers den nötigen Wasserstoff geliefert hat. Setzt man voraus, daß das Metall durch Reduktion des Oxyds infolge sekundärer Reaktion entstanden ist, so muß sich mehr Wasser zersetzt haben, als Oxyd entstanden ist. Es muß also eine Elektrolyse des Lösungsmittels stattgefunden haben.

3) Es ist mehr als wahrscheinlich, daß der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff sich in atomarem Zustand befindet. Tatsächlich weiß man, daß er durch Eisenblättchen, die für molekularen Wasserstoff undurchlässig sind, hindurchgeht. Im Gegensatz zu einem Wasserstoffstrom reduziert der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff Silberchlorid in Lösung. Er besitzt große Reaktionsfähigkeit und reduziert in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht reduzierbare Oxyde, und zwar gerade die Oxyde jener Metalle, die bei der gewöhnlichen Elektrolyse niedergeschlagen werden.

4) Die physikalischen Bedingungen und besonders die Acidität der Lösung sind bei der Elektrolyse äußerst wichtig. So bildet sich bei der Elektrolyse des Kupfersulfats in sehr verdünnter und schwach saurer Lösung ein Niederschlag von Kupferhydroxyd. In einer Lösung, die auf ein p_H von ungefähr 6 gepuffert ist, wie bei der Elektrolyse organischer Kupfersalzlösungen, besteht der Niederschlag in der Hauptsache aus Kupferoxydul. In stark saurer Lösung dagegen erhält man einen Niederschlag von metallischem Kupfer; dies ist der klassische Fall der analytischen Kupferabscheidung. Auf Grund der Reduktionshypothese läßt sich ganz einfach sagen, daß die Reaktion $Cu(OH)_2 + 2H = Cu + 2H_2O$ durch die anwesende Säure katalytisch begünstigt wird und bei mittlerem Säuregrad bei Cu_2O halt macht.

Man könnte demnach zu der Ansicht kommen, daß die zahllosen Methoden der Galvanoplastik ein Suchen nach den besten Bedingungen darstellen, unter denen das Oxyd durch den bei der Elektrolyse entstandenen atomaren Wasserstoff reduziert wird.

Anoden-Funken.

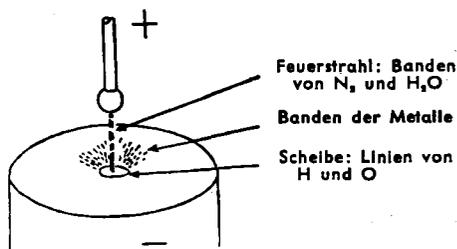
Wenn man die vorher beschriebenen Versuche wiederholt, nachdem man die Pole vertauscht und die Platinelektrode in der Lösung mit dem negativen Pol verbunden hat, dann beobachtet man entsprechende Vorgänge. Die Säuren sammeln sich an der Anode. Die Erscheinungen bei dieser Elektrolyse fallen nicht so ins Auge, denn die Säuren sind im allgemeinen löslich, während die Basen unlöslich und deshalb durch Abscheidung kenntlich sind. Zwischen der Elektrolyse durch Funken und der Elektrolyse mit Eintauch-Elektroden bestehen große Unterschiede. Die Oxydationserscheinungen sind bei der Funkenelektrolyse sehr viel schwächer. Eine Lösung von Bleinitrat gibt bei der Elektrolyse mit eintauchenden Elektroden eine Abscheidung von Blausäure am positiven Pol. Bei der Funkenelektrolyse tritt weder eine Abscheidung noch ein Niederschlag auf.

Wenn wir nun beim Anodenfunken von denselben Voraussetzungen ausgehen, auf die wir uns bei Erklärung der Elektrolyse durch Kathodenfunken stützten, dann müssen wir wiederholen, daß die Anionen von Wassermolekülen umgeben sind. Die OH-Gruppe wird also zuerst abgespalten, und in der Flüssigkeit entsteht durch Verbindung des Wasserstoffs mit dem Anion die Säure. Für einen solchen Funken müßte also das Auftreten von freien OH-Ionen an der Oberfläche des Elektrolyten charakteristisch sein. Diese sind aber nicht beständig und unterliegen sofort der Reaktion $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, einer Reaktion, die im Endeffekt auf eine Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs hinausläuft.

Spektrogramme des Anodenfunkens.

Um einen besseren Einblick in die Erscheinungen beim Auftreten des Anodenfunkens zu erhalten, versuchten wir, ein spektrographisches Bild zu erhalten. Dies interessierte uns um so mehr, als man in der Spektroskopie seit langem weiß, daß nur unter diesen Bedingungen und nicht beim Kathodenfunken aus Lösungen Metall-Linien zu erhalten sind. Dies war ein Widerspruch, da Spektrallinien eines Ions gerade an dem Pol sichtbar sind, der dieses Ion abstößt.

Auf unseren Aufnahmen bemerkten wir zunächst eine Erscheinung, die bisher wohl noch nicht beschrieben worden ist. Wenn wir das Bild des



Abbild. 5.

Funkens auf den Schlitz des Spektrographen projizierten, dann erhielten wir ein Spektrum der verschiedenen Teile des Funkens; dabei erkannten wir, daß das fadenförmige Spektrum des Wasserstoffs und des atomaren Sauerstoffs das man auf dem Bilde sah, von einer sehr flachen Scheibe herrührte, die an der Eintrittsstelle des Funkens in die Lösung entstanden war (Abbild. 5).

In diesem Spektrum ist die Intensität der H_{α} -Linie des Wasserstoffs besonders stark,

Der Funken besteht in seiner ganzen Länge aus einem Feuerstrahl; man erkennt darin leicht die zahlreichen Banden des Stickstoffs und des Wasserdampfes. Dieser Teil des Anodenfunken ist mit dem entsprechenden Teil des Kathodenfunken identisch. Dann besitzen diese Spektren auch noch Linien, die nicht die ganze Höhe einnehmen und einem Licht entsprechen, das von der Flüssigkeitsoberfläche ausgeht und bereits unterhalb der Platinelektrode endigt. Diese Lichterscheinung kann als „Aureole“ bezeichnet werden. In der Aureole befinden sich die den Metallen entsprechenden Spektrallinien. Die Höhe der Aureole hängt von der Stromstärke ab; während sie bei 12 Milliampère kaum sichtbar ist, erreicht sie bei 50 Milliampère die Höhe des Funkens, das bedeutet bei unseren Versuchen eine Länge von etwa 4 mm.

Wenn man beispielsweise ein so erhaltenes Mangansulfat-Spektrum betrachtet, dann ist man überrascht von der Einfachheit des Metallspektrums, das deshalb sicher einem schwachen Anregungszustand des Atoms entspricht. Da man weiß, daß die Funkenspektren im allgemeinen linienreicher als die Bogenspektren sind, kamen wir daher zu dem Schluß, daß es sich bei diesem Spektrum um das einer Flamme handelt, die folgendermaßen entstanden ist: Der Funken berührt den Elektrolyten, zersetzt das Wasser und verursacht so die vorhin erwähnte Reaktion $2OH = H_2O + O$; dadurch wird die Flüssigkeit örtlich erhitzt und der Elektrolyt sehr fein zerstäubt in die Flamme gebracht.

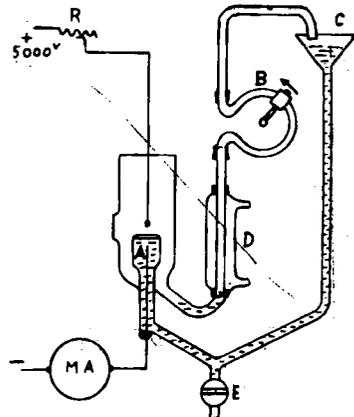
Diese Zerstäubung ist keine bloße Hypothese. Wenn man ebenso eine Lösung von Kaliumchlorid elektrolysiert, dann tritt diese Erscheinung besonders stark auf, und man kann an einem kalten Gegenstand sehr leicht einen regelrechten Nebel von zerstäubtem Chlorid beobachten.

Bei den untersuchten Elektrolyten zeigt sich, daß die Linien äußerst einfach sind; eine Aufnahme, bei der auf einem Eisen-Spektrum übereinander die Linien des Bogenspektrums und des Hochfrequenz-Funkenspektrums sowie die Linien des Spektrums des Anodenfunken kopiert sind, zeigt deutlich die Einfachheit des letzteren. Die Banden des Stickstoffs und des Wasserdampfes stören allerdings etwas.

Die Emission schien unter diesen Bedingungen eine so regelmäßige und so leicht reproduzierbare Erscheinung zu sein, daß wir daran dachten, sie mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung ohne komplizierte Eichung in der quantitativen Analyse zu verwenden. Es ist tatsächlich sehr einfach, mit einem konstanten Strom während einer gegebenen Zeit Funken zu erzeugen und Spannung wie Funkenlänge konstant zu halten. Unter diesen Bedingungen kann die Schwärzung einer geeigneten Linie als Maß für die Konzentration des Elektrolyten dienen. Der kleine Apparat, den wir konstruierten, gestattet nicht nur die Erreichung dieses Ziels, sondern, was bei vergleichenden Messungen sehr wichtig ist, er gibt uns auch die Möglichkeit, Versuche unter streng vergleichbaren elektrischen, geometrischen und optischen Versuchsbedingungen zu wiederholen. Die Bedienung eines Hahns genügt, um von einer Flüssigkeit zu anderen überzugehen.

Eine Umlaufpumpe, bestehend aus einem einfachen Gummischlauch, der durch eine bewegliche Führungsrolle zusammengepreßt wird, sichert den

ununterbrochenen Zulauf der Flüssigkeit in einen Trichter; von dort gelangt die Flüssigkeit in das Elektrodengefäß, wo der Funke überspringt (Abbild. 6). Die Lösung fließt ununterbrochen aus dem Gefäß über, und der Funken kommt niemals mit den festen Salzteilchen in Berührung. Bei quantitativen Analysen, die man ohne diese Vorsichtsmaßregel ausführt, erhält man, wie Gerlach gezeigt hat, ganz falsche Werte. Etwa 20 ccm Lösung genügen für einen Versuch von 10 Min., wenn man dafür Sorge trägt, daß die Lösung bei ihrem Umlauf einen kleinen Kühler durchfließt, dessen inneres Rohr aus dünnem Platin besteht. Unter diesen Bedingungen erhält man sogar mit Proben, die nur 0.3 mg Metall enthalten, noch Mangan-Linien, die zur Ausmessung geeignet sind.



Abbild. 6.

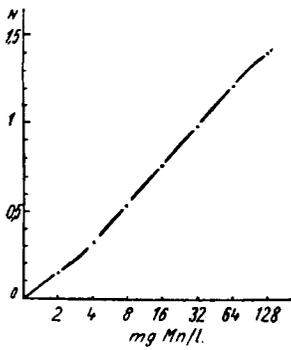
Einfluß von Verunreinigungen bei der Elektrolyse.

Wir stellten sehr bald fest, daß die Aureole nur unter besonderen Bedingungen eine gewisse Intensität erreicht. Zusätze zum Elektrolyten üben durch ihren Einfluß auf die Zerstäubung auch großen Einfluß auf die Linienemission aus. Wenn man das durch den Spektrographen erhaltene Spektrum, das uns das zerlegte Bild des Funkens zeigt, betrachtet, kann man sehr leicht die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Elektrolyt-Linien enthaltenden Aureole feststellen. Über diesen Punkt haben wir noch keine systematischen Untersuchungen angestellt, aber wir haben schon bemerkt, daß Essigsäure beispielsweise die Metall-Linien verschwinden läßt, während Ammoniumchlorid und Mineralsäuren sie stärker hervortreten lassen. Ammoniumchlorid schien uns in dieser Hinsicht besonders wirksam zu sein; wir haben daher auch auf mikrophotometrischem Wege die Stärke von Mangan-Linien untersucht, die man erhält, wenn man die Konzentration des Mangans konstant läßt und die Konzentration des Ammoniumchlorids ändert. Wir mußten feststellen, daß eine beträchtliche Menge Ammoniumchlorid die Intensität der Strahlung sehr merklich erhöht, und zwar fast proportional der Salzkonzentration. Die Schwärzung der Mn-Linie 2798.3 Å beträgt fast das Achtfache, wenn man die Konzentration an Ammoniumchlorid von $n/10$ auf $2 \cdot n$ steigert. Daher wurden alle unsere Versuche zwecks Erhöhung der Empfindlichkeit in $n\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgeführt.

Quantitative Analyse.

Der Gang einer quantitativen Analyse ist leicht verständlich. Man sucht zunächst eine Linie aus, die durch die Banden des Stickstoffs und Wasserdampfes nicht allzu sehr gestört wird. Mit Hilfe unseres Apparates fotografiert man die Spektren verschiedener titrierter Lösungen, ohne die Lichtquelle zu verschieben, auf ein und dasselbe Negativ. Auf das gleiche

Negativ überträgt man auch das Spektrum einer Lösung unbekannter Konzentration. Man bestimmt mikrophotometrisch die Schwärzung derselben Linie in den verschiedenen Spektren und zeichnet eine Kurve auf, indem man die Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Konzentration aufträgt. Diese Kurve ist innerhalb des Empfindlichkeitsbereichs fast eine Gerade, und der Metallgehalt läßt sich durch einfache Interpolation bestimmen.



Abbild. 7.

Bei Mangan erhielten wir so auf 5% stimmende Analysenwerte mit Lösungen, die 0.30 mg Metall in 20 ccm Lösung enthielten.

Der hauptsächliche Fehler vieler Methoden der quantitativen Spektrographie beruht auf Störungen des untersuchten Spektrums durch fremde Metalle. Wir haben festgestellt, daß bei Anwesenheit von genügend großen Mengen Ammoniumchlorid im Verhältnis zu den das Spek-

trum aussendenden Metallen die Unabhängigkeit der jedem Element zukommenden Spektral-Intensitäten genügend gewahrt ist.

Aus unseren hier geschilderten Untersuchungen geht hervor, daß die systematische Verwendung eines hochgespannten Gleichstroms von konstanter Stromstärke es uns ermöglicht hat, bei einer Elektrolyse mit Kathodenfunken den Vorgang der Elektrolyse in zwei Phasen zu zerlegen. Nach unseren Erfahrungen kann man die Elektrolyse als das Ergebnis zweier einander überlagernder Vorgänge betrachten; der eine Vorgang ist die Elektrolyse von Wasser, der andere die Abscheidung von saurem Oxyd an der Anode und basischem Oxyd an der Kathode. Bei Elektrolysen in wäßriger Lösung könnte das Auftreten von Metall unserer Ansicht nach eine sekundäre Erscheinung sein.

Andererseits gestatteten uns unsere über die Elektrolyse mit Anodenfunken ausgeführten Versuche, den Mechanismus dieses Funkens mit Hilfe seiner spektrographischen Untersuchung aufzuklären. Dies gab uns Gelegenheit, eine neue Versuchsanordnung zu entwickeln, die, wie wir glauben, in der quantitativen Analyse gute Dienste leisten kann.