

2) Ein Krystall von 0,3128 g — entsprechend 0,2265 g wasserfreie Substanz — wurde in 2,2093 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{1,56^{\circ} \cdot 2,5221}{0,5 \cdot 0,2265 \cdot 1,0535} = 32,98^{\circ} \quad 0,3^{\circ}$$

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

### 23. Einige Versuche über Glimmlichtelektrolyse: Tetrakalium-peroxydiphosphat

von Fr. Fichter und Kurt Kestenholtz<sup>1)</sup>.

(29. XII. 39.)

Die von *F. Haber* und *A. Klemenč*<sup>2)</sup> zum ersten Male zur Darstellung von Persäuren herangezogene Glimmlichtelektrolyse hat in den letzten Jahren erneute Bearbeitung durch *A. Klemenč*<sup>3)</sup> und durch *P. Jolibois*<sup>4)</sup> gefunden.

Es interessierte uns, zu ermitteln, ob mit dieser offenbar sehr leistungsfähigen elektrochemischen Oxydationsmethode<sup>5)</sup> die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese zu erzielen ist. Versuche, für deren Durchführung wir den Herren *Dr. G. Schetty* und *Dr. W. Schoenauer* zu Dank verpflichtet sind, ergaben indes sowohl mit Natriumacetat als mit Kaliumcapronat und mit dem Kaliumsalz des Malonsäure-mono-äthylesters, dass lediglich Oxydation der organischen Substanz stattfindet unter Entwicklung von Kohlendioxyd, aber ohne Bildung von synthetischen Kohlenwasserstoffen oder Diestern. Wir schliessen daraus, dass die Oxydationswirkung bei der Glimmlichtelektrolyse heftiger ist, als es die organischen Substanzen ertragen können; ähnliche Versuche mit ähnlichen Ergebnissen sind auch im Laboratorium von *Prof. Jolibois*<sup>6)</sup> angestellt worden.

Eine andere Frage, die uns im Zusammenhang mit der Glimmlichtelektrolyse entgegentrat, betrifft die Darstellung von Tetrakalium-peroxydiphosphat,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ . Wir haben dieses Salz früher<sup>7)</sup> durch gewöhnliche Elektrolyse von alkalischen, fluoridhal-

1) Auszug aus dem I. Teil der Diss. *Kurt Kestenholtz*, Basel 1941.

2) *Z. El.Ch.* **20**, 485 (1914).

3) Zahlreiche Publikationen in der *Z. physikal. Ch.* unter dem Sammeltitle „Glimmlichtelektrolyse“.

4) *B. 71* [A], 73 (1938); *Bl. [5]* **5**, 1429 (1938).

5) Das Oxydationsmittel besteht nach *Jolibois* aus Hydroxylradikalen bzw. Sauerstoffatomen, nach *Klemenč*. *Z. physikal. Ch.* [A] **179**, 1 (1937); **182**, 91 (1938), aus angeregten Wassermolekeln.

6) *Freundl. Privatmitteilung*.

7) Letzte Veröffentlichung *Fr. Fichter* und *Ernst Gutzwiler*, *Helv.* **11**, 323 (1928).

tigen Kaliumphosphatlösungen gewonnen. Nun wurde, abgesehen von älteren Beobachtungen über das Verhalten von Phosphorsäure im Glimmlichtbogen<sup>1)</sup>, neuerdings von *Pierre de Béco*<sup>2)</sup> angegeben, dass aus Kaliumorthophosphatlösungen durch Funkenelektrolyse eine reichliche Ausbeute an Hydroperoxyd entsteht, vielleicht durch Hydrolyse von primär gebildeter Peroxymonophosphorsäure  $H_3PO_5$ . Es war darum denkbar, dass die durch wiederholte gewöhnliche Elektrolyse derselben Lösung durchführbare Darstellung von Tetrakaliumperoxydiphosphat, wobei jedesmal viel Peroxymonophosphorsäure entsteht, die aber beim Stehen über Nacht teilweise zerfällt und teilweise sich in Peroxydiphosphat verwandelt, im Glimmlichtversuch besser verläuft.

### Glimmlichtelektrolyse von Kaliumphosphatlösungen.

Ein Kolben von ca. 500 cm<sup>3</sup> Inhalt trägt in seinem weiten Hals einen Gummistopfen mit einer innen gekühlten Kupferröhre, an der unten ein starker Platindraht als Anode des hochgespannten, einem Gleichrichter (1000 Volt<sup>3)</sup>) entnommenen Gleichstroms angesetzt ist. Das Kupferrohr ist von einem Glasrohr umhüllt, das unten so stark verengert ist, dass eine Isolation mit Glaswolle oder Asbest genügt, um das Überspringen der Entladung auf das Kupfer zu verhindern. Unterhalb der engsten Stelle, durch welche der Platinstift durchführt, ist das Glasrohr glockenartig erweitert, wodurch das Hinaufspritzen der Lösung an die obere Kolbenwand vermieden wird. Der Kolben trägt seitlich einen vertikalen Stutzen, der zur Luftpumpe führt; ein senkrechter Kühler kondensiert den aus dem Elektrolyten entweichenden Dampf und hält damit das Flüssigkeitsvolumen aufrecht. Andererseits steht der Kolben durch zwei kurze wagrechte Rohrstücke mit einem ziemlich weiten, senkrechten Seitenrohr in Verbindung, so dass Gasraum und Flüssigkeitsraum kommunizieren; in diesem Rohr steht die Platinkathode in einer Tonzelle. Unten trägt der Kolben einen Glashahn, mit Hilfe dessen der Stand der Flüssigkeit reguliert werden kann. Ein Thermometer kontrolliert die Temperatur des Elektrolyten, die durch Kühlung mit Hilfe einer den ganzen Kolben samt Seitenrohr umgebenden Eis-Kochsalzmischung unterhalb von 12° bis höchstens 15° gehalten werden muss; jedesmal, wenn diese Grenze erreicht wird, unterbricht man den Strom und wartet ab, bis die Temperatur wieder genügend tief gesunken ist.

Mit dieser Apparatur gelingt es, durch richtige Einstellung des Gasdrucks (7—15 mm), der Stromstärke und der Kühlung ein regelmässiges Brennen des Glimmlichts während Stunden (mit den nötigen Pausen wegen Temperatursteigerung) aufrecht zu erhalten.

1) Z. El. Ch. **20**, 485 (1914); Z. physikal. Ch. [A] **154**, 385 (1931).

2) C. r. **207**, 623 (1938).

3) Gleichstrom aus 220 Volt Wechselstrom.

Die Peroxydiphosphat-Darstellung verläuft insofern analog wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse, als auch hier nur ein Kaliumfluorid-haltiger Elektrolyt von bestimmter Alkalinität (ungefähr der Formel  $K_{2,5}H_{0,5}PO_4$  entsprechend) brauchbare Ergebnisse liefert. Unmittelbar nach der Elektrolyse findet man reichlich Peroxy-monophosphorsäure (bzw. deren Kaliumsalz); bis zum andern Tag ist diese verschwunden, dafür hat sich das Kalium-peroxydiphosphat vermehrt.

Versuchsbeispiel: 10 g Mono-kaliumorthophosphat  $KH_2PO_4$ , 6,6 g Kaliumhydroxyd, 4,0 g Kaliumfluorid und 0,01 g Kaliumchromat<sup>1)</sup> werden zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst und mit einer Stromstärke von 0,24—0,25 Amp. bei höchstens 12° im Glimmbogen elektrolysiert, bis 1,5402 g Kupfer im Coulombmeter abgeschieden sind, entsprechend 77,9 Amp.-Min. Am folgenden Morgen wurden 2 cm<sup>3</sup> Elektrolyt entnommen und jodometrisch titriert; verbraucht wurden 9,43 cm<sup>3</sup> 0,01-n.  $Na_2S_2O_3$ , was, auf den ganzen Elektrolyten ungerechnet, 471,5 cm<sup>3</sup> 0,01-n.  $Na_2S_2O_3$  ausmacht. Davon sind abzuziehen 15,45 cm<sup>3</sup>  $Na_2S_2O_3$  entsprechend dem vorhandenen Chromat, so dass 456,05 cm<sup>3</sup> 0,01-n.  $Na_2S_2O_3$  auf Rechnung des Tetrakalium-peroxydiphosphats kommen, entsprechend 0,7899 g  $K_4P_2O_8$ , während die den 1,5402 g Kupfer entsprechende Strommenge 8,3933 g  $K_4P_2O_8$  hätte liefern können. Die Stromausbeute erreicht 9,4%, sie übersteigt also nicht 100%, wie in andern Glimmlichtelektrolysen, sondern ist ähnlich der Ausbeute bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Man könnte sie vielleicht höher treiben durch stärkere Kühlung.

Wir haben in einem Dutzend ähnlicher Versuche meist ähnliche Ausbeuten erzielt, die gelegentlich über 10% hinausgingen.

Versucht man aus einer derartigen Lösung festes Tetrakalium-peroxydiphosphat zu isolieren, indem man auf dem Wasserbad in einem lebhaften Luftstrom bei unter 80° einengt und krystallisieren lässt, so gewinnt man Präparate mit Gehalten von rund 40%  $K_4P_2O_8$ . Weiter kommt man schwer, weil die vorhandene Menge von Tetrakalium-peroxydiphosphat im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen der Lösung zu gering ist, um die Abscheidung reiner Krystalle zu ermöglichen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Dezember 1939.

---

<sup>1)</sup> Sein Zusatz ist eigentlich nur notwendig, wenn man die Zelle weglässt.