

Glimmlicht-Elektrolyse. XII¹

Die polare Oxydation an der Anode und ihr Grenzwert

(Elektrolyt $2n \text{H}_2\text{SO}_4$)

Von

A. KLEMENC

Institut für Anorganische und Analytische Chemie d. Techn. Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 8. 12. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 2. 1944)

In Untersuchungen der G.E. wäßriger H_2SO_4 -Lösungen ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die in der Lösung eingetretenen Oxydationen sowohl polar als apolar entstehen können. Wir bezeichnen einen Vorgang polar, wenn sich an demselben Stoffe beteiligen, die der Strom nach dem FARADAY-Gesetz in Freiheit setzt; jeden anderen als apolar.

Es ist von nicht geringem theoretischem Interesse festzustellen, ob Wasserstoff und Sauerstoff, *die an einer Flüssigkeitsoberfläche* durch den elektrischen Strom abgeschieden werden, fähig sind, mit den Bestandteilen der Elektrolytlösung zu reagieren, also eine elektrochemische Reaktion polar, demnach ohne feste Elektrode zu bewirken. Wird doch bei der gewöhnlichen Elektrolyse angenommen, daß Wasserstoff bzw. Sauerstoff unmittelbar an der Metallelektrode abgeschieden werden und eine Teilnahme des Metalls an der folgenden elektrochemischen Reaktion möglich, wenn nicht sogar notwendig sei. Vielfache Untersuchungen auf diesem Gebiete führten zu der allgemeinen Ansicht, daß jede elektrochemische Reaktion mehr oder weniger von der Natur und dem physikalischen Zustand der Metallelektrode abhängt, diese also eine bedeutende Rolle spielt.

¹ I. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **20** (1914) 485; II. Z. physik. Chem. (A) **130** (1927) 378; III. Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931) 742; IV. Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343; V. Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359; VI. Z. physik. Chem. (A) **179** (1938) 1; VII. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 91; VIII. Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 252; IX. Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 217; X. Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 297; XI. Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 167.

In der gewöhnlichen Elektrolyse $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ tritt an einer *Metallanode* praktisch keine polare Oxydation ein. Es könnte sich zwar an der Anode Hydroperoxyd bilden, aber die Bedingungen dazu sind sehr ungünstig, hervorgerufen vor allem durch den entscheidenden katalytischen Einfluß der Metallelektrode. In der G.E. jedoch, wenn die Anode im Gasraum sich befindet, ist eine weitgehende Oxydation der $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ zu beobachten, es bildet sich darin Hydroperoxyd H_2O_2 (s_1). Hydroperoxy-schwefelsäure (Caro-Säure) H_2SO_5 (s_2), und Perschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (s_3)²; die H_2O_2 -Bildung ist nicht an die Anwesenheit der Schwefelsäure allein gebunden.

Von besonderem Interesse ist es nun, das Ausmaß der *polaren* Oxydation kennen zu lernen, inwieweit sie an der Bildung genannter Stoffe beteiligt ist. Dies kann direkt nicht aufgefunden werden, da in der G.E. immer eine apolare Zersetzung des Wassers erfolgt, d. h. es bildet sich Knallgas (a). Wie nun VII, S. 99 ausgeführt werden konnte, kann man, wenn Sauerstoff im Gasraum der Anode gebildet wird, *nicht* entscheiden, ob polarer oder apolarer Sauerstoff in der Lösung oxydiert. Man muß deshalb, um hier ein sicheres Urteil zu erhalten, nach besonderen experimentellen Bedingungen bei der G.E. suchen. Läßt sich etwa bei einem Elektrolyten feststellen, daß im Gasraum der Anode *weniger* Sauerstoff vorhanden ist, als coulometrisch sich darin vorfinden soll (nämlich o_c), so ist damit der Nachweis erbracht, daß polare Oxydation in der Lösung stattgefunden hat. Diese wird demnach dann an der Anode vor sich gegangen sein, wenn in einer Zelle $o_c > 1/3 a$ gefunden wird.

Fügt man der $2n$ Schwefelsäure Eisen-II-sulfat oder Zinn-II-sulfat hinzu, so wird bei der G.E. (Anode im Gasraum) im allgemeinen sehr wenig Sauerstoff entwickelt, die Ungleichung ist erfüllt und damit der Nachweis erbracht, daß genannte Stoffe *polar* oxydiert werden.

Wir halten es für notwendig zu betonen, daß der der Sauerstoffentwicklung an der Anode vorangehende (primäre) Vorgang die Entladung des Hydroxyls



sein wird. Ob nun die Oxydation der genannten Eisen-Zinnsalze über freien Sauerstoff

² Über die Entstehung dieses Stoffes siehe IX. loc. cit.



oder direkt durch das abgeschiedene Hydroxyl oder das Hydroperoxyd erfolgt, ist für das erste nicht von Bedeutung. Fehlen in der $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ genannte Salze, so ist natürlich mit dem gleichen Primärvorgang zu rechnen. Jetzt ist die durch Polymerisation entstandene Anreicherung an H_2O_2 möglich:



Ferner kann auch das Hydroxyl in die Reaktion eintreten:



Diese zwei Vorgänge sind es nun, welche die Oxydation der Schwefelsäure ausmachen. Beide Stoffe sind (neben der Perschwefelsäure, die auf einem anderen Wege entsteht) in der Elektrolytlösung vorhanden.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß auch in der $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ *polare Oxydation* vorkommen muß. In den Mitteilungen V, VII ist nach indirekten Folgerungen angegeben worden, daß polarer Sauerstoff nicht oder nur langsam oxydiert. Erst die Untersuchungen mit Wechselstrom (Mittlg. X) wiesen mit Deutlichkeit auf eine polare Oxydation bei der G.E. mit *Gleichstrom* hin, also eine weitere Bestätigung für das eben Ausgeführte.

I. Experimenteller Teil.

Die Vorrichtungen, die in den hier mitgeteilten Versuchen verwendet worden sind, waren prinzipiell gleich wie bisher angegeben. Die Analyse der Lösungen und der Gasphase und Messung sonstiger physikalischer Größen blieben ebenfalls gleich.

A. Das Verhalten verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen-II- und Zinn-II-sulfat an der Anode.

FeSO_4 : Eisen-Elektrode, Elektrolytmenge 200 cm^3 Temp. $10-11^\circ \text{ C}$.

SnSO_4 : Nickel-Elektroden, Elektrolytmenge 250 cm^3 Temp. $7-8^\circ \text{ C}$.

Die Werte der nachfolgenden Tabelle zeigen, daß bei Gegenwart von Eisen-II- und Zinn-II-Sulfat die Oxydationswirkung an der Anode ganz bedeutend erhöht ist, wie dies aus

dem Vergleich S_g/o_c am besten zu erkennen ist. In Zinn-II-salzen beträgt das Ausmaß der Oxydation das 10- bis 12-fache

Tabelle 1.

H_2SO_4 n	Zusatz	ber. coulometr. Sauerstoff cm^3 o_c	Knall- gas cm^3 a	Wasser- stoff cm^3 b	Stick- stoff cm^3 d	S	S_g	Strom mA	S_g/o_c
1) 2n	—	11	67	38	—	—	30	115	2·7
2n	—	15	56	26	—	—	28		1·8
2n	—	26	45	47	—	—	49	112	1·9
2n	0·2 molar $FeSO_4$	9·8	1·8	121	—	—	70	104	7·1
2n	0·1 molar $FeSO_4$	12·0	12·6	84·5	—	—	54	95	4·5
2n	"	9·9	5·8	67	—	—	43	72	4·4
2) 2	0·1 molar $SnSO_4$	5·3	2·1	22	1	—	46	60	8·7
2	"	5·2	2·6	84	2	—	48		9·2
2	"	5·0	1·3	91	2	49	52		10·4
2	"	5·4	1·4	100	10	56	58		10·7
4	"	4·8	0·6	105	8	47	59		12·3
4	"	5·0	1·7	101	5·6	57	57		11·4
2	0·03 molar $SnSO_4$	5·0	11·4	66	2·5	40	38		7·6
0·02	"	5·9	46	30	2·3	24	24	4·0	
3) 2	0·1 molar $SnSO_4$	5·2	162	41·8	1·7	33	27		6·4 ³
2	"	4·7	168	47	3·1	35	29		6·2 ³
2	"	5·3	46	62	2·3	43	37		7·0 ⁴
2	"	4·6	67	56	3·9	41	34		7·4 ³

³ Über die Ni-Elektrode ist ein Glaszylinder ($r=1\text{ cm}$) geschoben, der $1·5\text{ cm}$ tief in die Lösung eintaucht.

⁴ Gleicher Glaszylinder, doch 2 mm über der Lösung.

des Faraday-Äquivalentes, währenddem bei ihrer Abwesenheit dasselbe nur rund das Doppelte ausmacht.

Vor allem beträgt nun die im Gasraum vorhandene Menge Sauerstoff durchwegs *bedeutend weniger* (Werte unter a der Tabelle) als dem berechneten coulometrischen Wert o_c entspricht. Demnach muß in diesen Fällen unbedingt polarer Sauerstoff zur Oxydation verwendet werden.

In Versuchen des Abschnittes 3 der Tabelle ist dies nicht der Fall; hier ist der Sauerstoffgehalt im Gasraum wesentlich größer, er kann wie man sieht, sogar etwa 10mal größer sein. Diese Versuchsreihen sind aber unter *besonderen* Bedingungen gemacht. Wie schon ausgeführt worden ist (V. S. 366) kann die apolare Knallgasbildung auf das 10fache (und mehr) steigen, wenn man die Anode mit einem Glaszylinder umgibt. Diese Maßnahme ist in der genannten Reihe angewendet worden, es ist ganz unwahrscheinlich, daß sie den Vorgang polarer Oxydation ändere, er wird mit und ohne Glaszylinder *gleich* bleiben. Wesentlich ist es nun, daß das entscheidende Kriterium für eine polare Oxydation $o_c > 1/3 a$ hier *nicht* erfüllt ist, trotzdem diese stattfindet. Man sieht aus diesem Beispiel wie verdeckt die einzelnen Vorgänge erscheinen können.

Zwischen Oxydation und Knallgasbildung besteht anscheinend ein Zusammenhang. Durch den Vergleich der Werte S_g/o_c unter 2 und 3 der Tabelle ist zu sehen, daß bei *steigender* Knallgasbildung die Oxydation *abnimmt*. Ein ähnliches Verhalten konnte schon an verschiedenen Stellen beobachtet werden. VI. S. 12.

B. Die Ermittlung des Endwertes der Gesamtoxydation S.

1. Die Oxydation verdünnter Schwefelsäure an der Anode ist kein einfacher Vorgang, da ein Teil der gebildeten Oxydationsprodukte wieder zerstört wird. Aus diesem Grunde bildet sich, wie schon mehrfach hingewiesen worden ist, nach einiger Zeit ein stabiler Zustand aus, in dem ebensoviele gebildet wie zersetzt wird. Es war nun notwendig, die Gesamtoxydation S in diesem Zustand genau zu ermitteln.

Zuerst etwas über die Zersetzung der Perschwefelsäure. In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse angegeben.

Elektrolyt 250 cm^3 $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ Temp. 10°C , Ni-Elektrode, Strom 60 mA, aufgewendet 183 Coulomb. Die Konzentration der Perschwefelsäure ist in cm^3 aktivem Sauerstoff ausgedrückt, sie ist in 1 und 2 ungefähr so stark, wie man sie in Versuchen nach Aufwendung der genannten Coulomb findet, sonst höher.

Tabelle 2.

	Anfangskonz.		Abnahme in % des Ausgangswertes	Zunahme
	H_2SO_5	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$		
1.	—	3·9	50	—
2.	—	4·3	—	37 bis 55
3.	—	5·2	25 bis 39	—
4.	17	9·8	7 bis 23	31 bis 39 (H_2SO_5)
5.	1·7	3·2	22 bis 35	76 bis 78 (H_2SO_5)

Die Zunahme der H_2SO_5 -Konzentration läßt vermuten, daß die Zersetzung der Perschwefelsäure anscheinend über Caro-Säure läuft. Jedenfalls vermag sie der Strom bei der G.E. an der Anode zu reduzieren.

2. Um den Endwert der Gesamtoxydation S aufzufinden, muß man die Versuche lange laufen lassen. Trägt man dann die aufgewendeten Coulomb o_c gegen S auf, so wird nach Erreichung des stationären Zustandes S von o_c nicht mehr abhängig.

Diese Versuche verlangten einige Vorsicht. Eine konstante Temperatur des Elektrolyten war nur bei kleiner Stromstärke gewährleistet. Um eine sekundäre, nicht durch Stromeinwirkung hervorgerufene Zersetzung im System $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_5 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu verhindern, müssen die verwendeten Reagentien und das Gefäß sehr rein sein und auch während der Elektrolyse so erhalten bleiben. Der Kathodenraum ist durch ein Glasdiaphragma vom Anodenraum getrennt. Die Kathode war ein dünner Platindraht, der nur einige Millimeter in die Lösung tauchte. Durch diese Maßnahmen wird die Reduktion der Oxydationsprodukte an der Kathode möglichst stark ausgeschaltet.

Die Temperatur des Elektrolyten betrug, gemessen an der Temperatur der rasch durchtretenden Kühlflüssigkeit, etwa 11°C . Es ist keine Rührung angewendet worden, die verdampfende Wassermenge (etwa 3 g/Stunde bei 50 mA) ist jede zwei Stunden ergänzt worden.

In der Figur sind die erhaltenen Werte einer Versuchsreihe eingetragen.

Man sieht, daß sich ein konstanter Endwert einstellt, ferner, daß Versuche, die mit großer Stromstärke gemacht

wurden, nach Aufwendung einer entsprechend höheren Coulombzahl Werte liefern, die *nicht* auf der Kurve liegen. In diesen

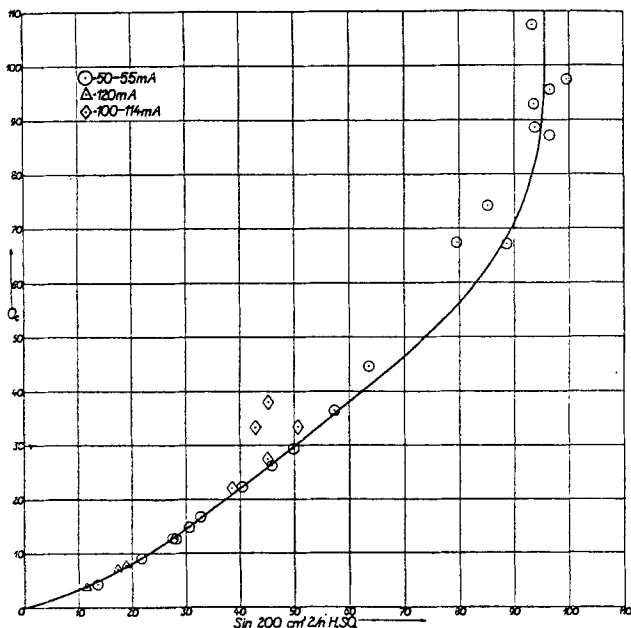
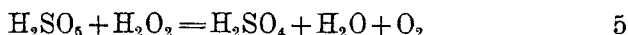


Fig. 1. Die Ermittlung der Gesamtoxydation S im stationären Zustand.

Fällen zersetzt *sekundär* die gesteigerte Temperatur des Elektrolyten die höhere Konzentration der Oxydationsprodukte schon merklich. Diese sekundäre Reaktion



ist auch objektiv sehr leicht zu beobachten, da der Sauerstoff im Vakuum in mehr oder minder großen Blasen entweicht.

Aus der Figur findet man den Endwert $S = 96 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ für 1 Zelle. Dies ist also der in $200 \text{ cm}^3 2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ vorhandene gesamtaktive Sauerstoff, der sich auf Hydroperoxyd, Peroxy-schwefelsäure und Perschwefelsäure verteilt. Wir denken uns nun 5 Zellen nebeneinander geschaltet, jede unter gleichen experimentellen Bedingungen arbeitend, dann erhält man am Schlusse 1 Liter Lösung, in welcher nun $S = 480 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ beträgt.

II. Allgemeines.

1. *Polare Oxydation.* Wenn es nun experimentell soweit sichergestellt ist, daß bei der Oxydation der Schwefelsäure polare Oxydation vorliegen muß, so ist es leicht, den Bruchteil des

coulometrisch entwickelten Sauerstoffes zu berechnen, der zur Oxydation verwendet wurde.

In der Lösung beträgt der gesamtaktive Sauerstoff S pro Zelle

$$S = s_1 + s_2 + s_3. \quad 6$$

Diesem, nach Analyse der Lösung gefundenen Werte ist der gegenüberzustellen, der sich aus der Kenntnis der Menge und der Zusammensetzung des Anodengases in einer Zelle berechnen läßt, er ist mit S_g bezeichnet worden. Es beträgt

$$S_g = o_c + b/2^5. \quad 7$$

Wenn nun α Bruchteile des polaren Sauerstoffes oxydierte, dann beträgt der in der Lösung gefundene gesamtaktive Sauerstoff

$$S = \alpha o_c + b/2 \quad 8$$

wonach dann

$$\alpha = 1 - \frac{S_g - S}{o_c} \quad 9$$

ist.

Bei der Auswertung dieser Gleichung ist nun zu beachten, daß α von der Zeit und dem Strom abhängig ist. Ferner muß man sich erinnern, daß die zu Beginn der Elektrolyse gebildeten Oxydationsprodukte bei weiterer Elektrolysendauer wieder zerstört werden, das System demnach einem stationären Zustand zustrebt. Es gilt

$$\frac{dS}{dt} = k'(\text{H}_2\text{SO}_4)^n I - k''(\text{H}_2\text{SO}_4)^m IS.$$

Verwendet man eine stets gleich konzentrierte Schwefelsäure, so lautet dieser Ausdruck

$$\frac{dS}{dt} = k_1 I - k_2 IS \quad 10$$

wenn I die Stromstärke bedeutet. Es ist dann

$$S = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 It}). \quad 11$$

Nach einer bestimmten Zeit wird in dem sich einstellenden stationären Zustand

$$[S] = k_1/k_2 \quad 12$$

sein. Die Gleichung 9 kann deshalb nur solange einen richtigen α -Wert geben, solange

⁵ Richtiger $S_g = o_c + b/2 + d/4$. Da $d/4$ nur eine Korrekturgröße ist, wird diese in Hinkunft weggelassen.

$$S \leq k_1/k_2 \quad 13$$

ist. Nach der Zeit, in der $S = k_1/k_2$ wird, sinkt der α -Wert (der vorher von Null bis zu einem maximalen Wert ansteigen kann), da S_g nach Gl. 7 mit weiterer Elektrolysendauer zunimmt. Nach der letzten Gl. 12 wird die in der verdünnten Schwefelsäure bestimmte Konzentration S nach hinreichend langer Zeit, *unabhängig* von der Stromstärke I , einen bestimmten konstanten Wert besitzen.

Im ersten Teil ist der S -Wert für langlaufende Versuche mit $2n$ Schwefelsäure als Elektrolyt bestimmt worden. Wie die Kurve zeigt, wird tatsächlich ein Endwert gefunden, der dem durch die Gl. 12 ausgedrückten stationären Zustand entsprechen wird. Kennt man den Endwert, dann kann man Gl. 11 weiter auswerten. Für die bei der Elektrolyse angewendeten Coulomb C_b gilt $C_b = It$, so daß man hat

$$S = [S](1 - e^{-k_2 C_b}). \quad 14$$

Aus dem experimentell bestimmten S für eine bestimmte C_b -Zahl läßt sich nun k_2 und dann k_1 berechnen.

Für $2n$ Schwefelsäure haben wir oben $S = 480 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ gefunden. Die Auswertung der Messungen liefert als Mittel $k_2 = 0.00156$. Es gilt demnach für die Oxydation $2n$ Schwefelsäure an der Anode unter den oben genannten experimentellen Bedingungen die Gl.

$$S = 480(1 - e^{-0.00156 C_b}) \quad \begin{array}{l} \text{cm}^3 \text{ O}_2 \text{ in } 1 \text{ l Lsg. von } 5 \\ \text{Zellen mit je } 200 \text{ cm}^3 \text{ Lsg.} \end{array} \quad 15$$

Man findet $k_1 = 0.748$.

Es ergibt sich sonach die Geschwindigkeit v für die Gesamtoxydation pro 1 Amp. in der Sek. in 5 Zellen mit je 200 cm^3 Lsg.:

$$v = \frac{dS}{Idt} = 0.748 - 0.00156 S \quad \text{cm}^3/\text{Amp. sec. O}_2 \text{ in } 1 \text{ l Lsg.} \quad 16$$

Pro Zelle mit 200 cm^3 Lsg. beträgt v im Zeitpunkt, da die Gesamtoxydation S' beträgt

$$v = 0.149 - 0.00156 S' \quad \text{cm}^3/\text{Amp. sec. O}_2 \text{ in } 200 \text{ cm}^3 \text{ Lsg.} \quad 17$$

Zu Beginn der Elektrolyse ist $S' = 0$, dann beträgt $v_0 = 0.149$. Das ist 2.6 mal mehr als coulometrisch Sauerstoff frei werden kann.

In Tabelle 3 ist an einer Reihe neuer und alter Messungen die Gleichung geprüft.

Tabelle 3.
Elektrolyt 200 cm³ 2n H₂SO₄, Temp. 9–10° C, Eisen-Elektroden.

Folge	Strom mA	Cb	S	
			ber.	gef
1.	48	452	243	229
2.	46	502	200	249
3.	46	253	157	153
4.	50	628	299	286
5.	50	224	143	138
6.	52	767	334	318
7.	52	157	104	109
8.	52	1161	402	397
9.	52	84	59	67
10.	53	1282	415	425
11.	114	386	216	192
12.	114	571	197	214
13.	100	474	251	225
14.	80	137	93	94

Die Übereinstimmung zwischen S_{ber.} und S_{gef.} ist sehr gut, wenn man bedenkt, daß eine exponentielle Abhängigkeit vorliegt.

In Tabelle 4 ist zusätzlich für einige Versuche (in denen S < 480) α nach Gl. 9 angegeben, also der Bruchteil des polar entwickelten Sauerstoffes, der zur Oxydation direkt verwendet worden ist. Wie man sieht, ist dieser in den angegebenen Versuchen immer höher als 50% und ist von der Coulomb-Zahl

Tabelle 4.
Stromst. 60 mA Ni-Elektroden, 2n-H₂SO₄, 200 cm³, Temp. 10° C
S-Werte gelten für 5 Zellen.

Folge	°c	Cb	Wasser- stoff b	Knall- gas a	Stick- stoff d	S _g	S		α
							gef.	ber.	
1.	10·7	184	39	89	4·5	156	130	120	0·50
2.	4·9	84	18	42	2	75	66	59	0·63
3.	10·4	178	33	155	4	140	113?	78?	0·48?
4.	5·5	94	18	1·4	3	76	69	66	0·75
5.	10·4	177	34	31	2	130	117	116	0·75
6.	20·7	356	46	44	1	220	199	202	0·80
7.	26·2	448	45	127	6	305	295	240	0·93

nicht abhängig. Es muß betont werden, daß die α -Werte starken Schwankungen unterworfen sein werden, vor allem auch deshalb, weil schon sehr geringe HCl-Konzentrationen die polare Oxydation beeinflussen.

2. *Die Abhängigkeit von v von der Konzentration der Schwefelsäure.* Nach vorhergegangenen Mitteilungen (z. B. I, IV) nimmt v mit steigender Konzentration der Schwefelsäure zu. Ein genauer Wert wird sich erst angeben lassen, wenn mit höheren Schwefelsäurekonzentrationen eine gleiche Versuchsreihe gemacht wird, wie hier angegeben. Man kann vorderhand z. B. feststellen, daß für eine $8n\text{H}_2\text{SO}_4$ zu Beginn der Elektrolyse $v_0 \approx 0,74 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec. O}_2$ in 200 cm^3 Lösung sein wird.

3. *Hydroxyl und Oxydation.* Die Oxydation der Schwefelsäure erfolgt lediglich durch das freie Hydroxyl, für dieses ist sie ein geeigneter Akzeptor. $\text{HSO}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{SO}_4$, Vorgang $2 \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ sollte vom Elektrolyten weitgehend unabhängig sein, was auch tatsächlich der Fall ist. Abhg. V Seite 368. Nur so ist die Oxydation verständlich, atomarer Sauerstoff ist dazu nicht befähigt. Die G.E. ist die entsprechende Anordnung, welche eindeutig zu erkennen gibt, daß durch den Strom Hydroxyl an der Anode entsteht und Hydroperoxyd durch OH-Polymerisation gebildet wird⁶. Wie in Abhg. VII ausgeführt worden ist, vermag schon eine sehr geringe HCl-Konzentration in der verdünnten Schwefelsäure die Oxydation stark zu hemmen. Es ist naheliegend, dies darauf zurückzuführen, daß Chlorwasserstoff den Vorgang $2 \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ stark beschleunigt, und demzufolge die Bildungsgeschwindigkeit für Hydroperoxyd und Caro-Säure entsprechend herabsetzt. Diese weitgehende Verminderung der OH-Konzentration an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas könnte die Ursache für die beobachtete Steigerung des Kathodenfalles sein. Abhg. VIII.

Bei der G.E. wird Chlorsäure an der Anode nicht oxydiert. In diesem Falle muß (entsprechend den genannten Erfahrungen) die OH-Konzentration an der Phasengrenze sehr klein sein, der atomare Sauerstoff oxydiert die Chlorsäure nicht, mithin ein gleiches Verhalten wie bei der verdünnten Schwefelsäure. An glatten Platin-Anoden (also bei Überspannung) erfolgt die Oxydation der Chlorsäure *sehr leicht*. Es kann also ein atomarer Sauerstoff, der *nicht an einer Metall-Elektrode entsteht*, auch nicht die genannten zwei Säuren oxydieren.

⁶ A. KLEMENC, Z. physik. Chem. 185 (1939) 1.

Um die hier vorliegenden Elementarvorgänge einzeln zu erkennen, wird noch eine reiche Zahl von weiteren Untersuchungen notwendig sein. Es sei nur auf eine Gegensätzlichkeit anschließend hingewiesen. Bei der G.E. bewirkt, wie gerade ausgeführt, eine geringe HCl-Konzentration in $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ ein Steigen des Potentials um etwa 12 Volt, unter diesem *erhöhten* Potential entwickelt sich atomarer Sauerstoff, dies müßte sich deshalb entsprechend der Ansicht, die wir uns bei der gewöhnlichen Elektrolyse machen, für die Oxydation der Chlorsäure besonders günstig auswirken. Tatsächlich ist dies aber ohne Einfluß; mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt, bemerkt man sogar das Gegenteil.

4. *Glimmlicht-Elektrolyse und gewöhnliche Elektrolyse.* Es ist von Interesse, ergänzend an das eben Hervorgehobene auf den Vergleich zwischen diesen zwei Elektrolysenformen einzugehen. An mehreren Stellen ist dies schon kurz besprochen worden. Prinzipiell steht natürlich an erster Stelle die Frage, ob es überhaupt einen Sinn hat, elektrochemische Vorgänge in beiden Elektrolysenformen zu vergleichen.

Wie verschiedenartig auch die Entladungen der Ionen in beiden Formen sein mögen, beiden ist sicher gemeinsam, daß sie an der Phasengrenze erfolgen muß, also an der Grenze Metall-Lösung oder Gasraum-Lösung. Nachdem aber gerade an diesen die eigentlichen elektrochemischen Reaktionen stattfinden können, so ist es wohl zulässig, sie zu vergleichen. Die nach der Entladung freien Radikale stehen auch nicht mehr unter dem Einfluß einer elektrischen Feldstärke, die in beiden Formen so stark verschieden ist.

Bei der gewöhnlichen Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure ist an der Anode weitgehend zu erwarten, daß ebenso freie Hydroxyle entstehen wie bei der G.E. Es bildet sich jedoch nur bei letzterer z. B. Hydroperoxyd, da hier die Polymerisation $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ frei ablaufen kann, während bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bedingungen dazu sehr ungünstig liegen⁷. Bisher ist an der Anode bei der gewöhnlichen Elektrolyse mit $2n$ Schwefelsäure keines der drei Oxydationsprodukte in größerer Konzentration aufgefunden worden. Es muß deshalb das an der festen Elektrode entstandene Hydroxyl so rasch in der Richtung $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ abnehmen, daß für einen größeren Umsatz nach

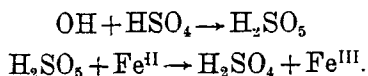
⁷ G. HEINRICH u. A. KLEMENC, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 347.

den zwei Reaktionen Glg. 3 und 4, ihre Konzentration zu gering ist. An der Metallanode entsteht in 2n Schwefelsäure *keine* Perschwefelsäure. Diese entsteht bei der G.E. durch die Einwirkung von atomarem Wasserstoff, der polar sowohl an der Anode wie an der Kathode (hier auch polar) gebildet wird. An der *Metallkathode* jedoch ist atomarer Wasserstoff zu dieser Reaktion *nicht* befähigt, wonach also hier die Reaktion $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ungemein rasch im Verhältnis zu den anderen vor sich gehen wird.

Aus diesen Bemerkungen versteht man das grundsätzlich Bestimmende der Metall-Elektrode für die an ihr ablaufenden elektrochemischen Reaktionen, wenn sich Sauerstoff oder Wasserstoff mit 2n Schwefelsäure betätigen. Dies ist nur möglich, wenn zwischen Metall und genannten Stoffen eine Wechselwirkung besteht. Da diese stets vorhanden sein wird, kann man wohl mit einigem Recht *allgemein* erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit der Stoffe an einer festen Elektrode durch ihren *physikalischen Zustand und ihrer Natur nach bestimmt* sein wird. Dieses Verhalten der Elektrode ist schon sehr lange bekannt und bildet mit der ihr zusätzlich noch zukommenden Überspannung einen wichtigen Erscheinungskomplex der Elektrochemie.

5. *Konzentrationspolarisation bei der Glimmlicht-Elektrolyse.* Man erkennt bei gewöhnlicher Elektrolyse (ohne Beachtung von dE/dI) eine vorhandene Polarisierung, wenn bei *gleicher* Stromstärke eine Änderung der Elektrolyt-Konzentration eine Änderung der Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges zur Folge hat, so auch bei der G.E. Man findet in letzterer schon bei der Oxydation verschieden konzentrierter Schwefelsäure, daß die pro 1 Amp./sec. gebildete Konzentration der Oxydationsprodukte umso höher ist, je höher ihre Konzentration ist. Das gleiche ist bei der Oxydation des Eisen-II- und Zinn-II-Sulfates in 2n Schwefelsäure der Fall.

In beiden genannten Beispielen ist die Polarisierung wohl nur so zu verstehen, daß das kurz lebende Hydroxyl mit der Säure rasch (doch nicht „unendlich“ rasch) reagiert. Die Oxydation wird dann über die gebildeten Oxydationsprodukte der Schwefelsäure erfolgen, z. B.



Es ist auch tatsächlich eine Abhängigkeit von der Fe^{II} - und Sn^{II} -Konzentration vorhanden.

Im weiteren ist die in der Glg. 11 ausgedrückte Gesetzmäßigkeit des Oxydationsvorganges, die zu einem stationären Zustand führt, ebenfalls als Polarisation zu betrachten. Eisen-II- und Zinn-II-Salze sind für diese geeignete Depolarisatoren.

6. *Energieübersicht.* In einer Zelle ist gefunden worden:

Spannung	Strom	Coulomb	Wasserstoff <i>b</i>	Knallgas <i>a</i>	S	Wasser verd./Std.
700 Volt	60 mA.	356	44'4	46'6	39'9	3'2 Gr.

Vom stationären Zustand ist die Zelle nach der abgelaufenen Zeit noch genügend weit entfernt. Wir nehmen an und kommen damit dem tatsächlichen Verlauf nahe, daß sich nur Hydroperoxyd in der 2n Schwefelsäure gebildet hätte. Es wären dann z. B. die folgenden Reaktionen zu berücksichtigen:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H} = -57.6 \text{ kcal}$
2. $1/2 \text{ O}_2 = \text{O}$ $\text{H} = 81.0 \text{ kcal}$
3. $2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$ $\text{H} = 135 \text{ kcal}$
4. $2 \text{ OH}^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H} = 64.5 \text{ kcal}$.

Die Dauer zur Bildung genannter Produkte betrug $356/0.060 = t = 5930 \text{ sec}$. Von dem coulometrisch möglichen Sauerstoff sollen 177 cm^3 nach 4. Hydroperoxyd geben. Die dazu notwendige Energie beträgt

$$\frac{64.5 \cdot 10^3 \cdot 177 \cdot 2}{22400 \cdot t} = 0.0172 \text{ cal/sec.}$$

Zu dem gebildeten Knallgas ist noch die äquivalente Menge hinzuzufügen, die dem gebildeten Wasserstoff *b* entspricht, also 113.2 cm^3 . Zur Knallgasbildung gebrauchte Energie beträgt

$$\frac{135 \cdot 113.2 \cdot 10^3}{67200 \cdot t} = 0.0383 \text{ cal/sec.}$$

Der restlich aktive Sauerstoff 22.2 cm^3 ist zur Bildung von Hydroperoxyd nach 2. und 1. zu berücksichtigen. Für die Überführung in Sauerstoffatome braucht man

$$\frac{81 \cdot 0 \cdot 10^3 \cdot 22.2}{11200 \cdot t} = 0.0271 \text{ cal/sec.}$$

Für die Peroxydbildung werden 0.0192 cal/sec . frei.

Der Energieaufwand für die Verdampfung des Wassers ist, wie man sieht, gegenüber den anderen zu vernachlässigen.

Die Klemmenspannung ist $42.8 \text{ Watt} = 10.5 \text{ cal/sec}$. Beträgt $Q \text{ cal/sec}$, die in der Zelle als Joule-Wärme und Lichtenergie abgeführte Energieanteil, so wird

$$10.5 = 0.0172 + 0.0383 + 0.0271 - 0.0192 + Q$$

sein. Demnach ist $Q = 10.44 \text{ cal/sec}$. Man sieht, daß die Energie, die für das Zustandekommen der chemischen Vorgänge in der G.-E.-Zelle mit $2n$ Schwefelsäure als Elektrolyt notwendig ist, nur 0.6% der aufgewendeten elektrischen Energie ausmacht.

Ergebnisse.

1. Es wird gezeigt, daß bei der G.E. an der Anode eine polare Oxydation der $2n$ Schwefelsäure eintritt, diese demnach ohne Mitwirkung einer festen Elektrode vor sich gehen kann.

2. Die Gesamtoxydation der $2n$ Schwefelsäure erfolgt nach einem festgestellten Zeitgesetz. Mit zunehmenden Coulomb nähert sich diese einem stationären Wert, der experimentell bestimmt wurde.

3. Auf Grund der experimentellen Daten erkennt man, daß in beiden Formen der Elektrolyse (Gewöhnliche und Glimmlicht-Elektrolyse) sich an den Phasengrenzen elektrochemische Reaktionen betätigen. Auf den besonderen Fall der $2n$ Schwefelsäure bezogen, verhalten sich die Phasengrenzen Elektrolyt-Gasraum, Elektrolyt-Metall gegen polar entwickelten Sauerstoff oder Wasserstoff grundverschieden.

Herrn Direktor DR. E. BÜRGIN, Bitterfeld, habe ich für das große, allseitige Interesse an diesen Untersuchungen tiefen und zugleich herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN danke ich für die Erlaubnis, als Gast im genannten Institut arbeiten zu dürfen.

Die Akademie der Wissenschaften in Wien hat durch Zuwendungen von Mitteln aus der CZERMAK-, ZACH, SEDERL-Stiftung die Arbeit in dankenswerter Weise gefördert.