

Glimmlicht-Elektrolyse. XIII.

Zur Kenntnis der Hydroperoxydbildung im Kathodenfall.

Von

A. Klemenc.

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

(Eingelangt am 27. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1944.)

1. Die Entstehung des Hydroperoxyds bei der G.-E. ist allgemein, sie ist qualitativ von der Natur des Elektrolyten und der Polung nicht abhängig, quantitativ jedoch ist eine Abhängigkeit vorhanden, die sich in der Höhe der erreichbaren maximalen Menge ausdrückt. Diese entspricht einem stationären Zustande, in welchem sich Bildung und Zersetzung des Hydroperoxyds die Waage halten. Um dies näher zu prüfen, wählen wir als Beispiel ein neutrales Salz, MgSO_4 , dessen Lösung für die Entstehung des Hydroperoxydes besonders günstig ist.

2. In einer verdünnten Schwefelsäurelösung ist die Bildung des Hydroperoxydes von besonderer Bedeutung deshalb, weil zugleich noch andere Oxydationsprodukte (H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) entstehen, die mit ersterem zusammenhängen. Bei der G.-E. stellt sich, wie in der Abhg. XII angegeben, nach einer bestimmten Zeit für die Gesamt oxydation ein konstanter Wert S ein. In diesem Zeitpunkt werden ebenso viel von den drei vorhandenen Oxydationsprodukten (H_2O_2 , H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) gebildet wie zersetzt. Die Zerstörung des Hydroperoxydes durch direkte Einwirkung des Stromes ist wohl außer Zweifel, sie dürfte in einfacher Weise etwa nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ erfolgen können. Es ist nicht bekannt, wie sich die anderen zwei Stoffe in dieser Hinsicht verhalten, es ist möglich, daß beide durch Hydrolyse zu H_2O_2 abgebaut werden, die durch den Einfluß des Glimmlichtbogens hervorgerufen werden kann. Ferner wird es möglich sein, daß sie *direkt* zersetzt werden, und schließlich sind beide Fälle möglich.

Es scheint nun, daß man über diese Angelegenheit eine befriedigende Auskunft erhalten kann, wenn man sich vorerst dafür entscheidet, daß

die letztgenannte Möglichkeit gegenüber den zwei erstgenannten nicht vorkommt oder zumindest nicht stark hervortreten dürfte.

In den folgenden Untersuchungen werden die in 1 und 2 ausgeführten Systeme untersucht. Polung ist in allen gleich: Anode im Gasraum.

I. Experimenteller Teil.

1. Elektrolyt MgSO_4 . — Die G.-E. erfolgte mit der wäßrigen Lösung dieses Elektrolyten so wie gewöhnlich. Der Glimmfleck steht ruhig auf der Flüssigkeitsoberfläche. Bei der 1 mol. MgSO_4 tritt bald nach Beginn der Elektrolyse, namentlich von der Gefäßwand ausgehend, ein verhältnismäßig stärkeres, sonst nicht beobachtbares Schäumen auf. Es sieht so aus, als ob vom Glimmfleck ausgehend eine dünne, auf der Oberfläche sich ausbreitende leichtere Schicht entstünde, die an die Glaswand kommend, zur Gasbildung veranlaßt wird. Es ist deshalb bei diesen Versuchen das ganze Elektrolysengefäß gerüttelt worden, um eine möglichst rasche Vermischung der beiden Schichten zu bewirken. Es ist jedoch nicht sicher, ob damit eine besonders ausschlaggebende Korrektur der Ergebnisse erzielt worden ist.

Verwendet wurde ein Elektrolysengefäß, das mit 200 ccm Lösung beschickt werden konnte.

Als Kathode diente ein dünner, wenig in den Elektrolyt tauchender Platindraht, der in einer besonderen, unten stark verengten Glasröhre

Tabelle 1.

1 mol. MgSO_4 , Elektrolytmenge 200 ccm, Temperatur 10°C , Eisenelektrode, Druck zirka 10 Torr, Cb = angewendete Coulomb; Klemmenspannung durchschnittlich 680 Volt, Strom 52 mA. H_2O_2 gef. = Hydroperoxyd in ccm aktiven O_2 in 200 ccm der Lösung.

V.-Folge	Cb	H_2O_2 gef.	H_2O_2 ber.
1.	85	6,9	6,6
2.	167	9,0	9,3
3.	264	10,9	10,5
4.	443	11,1	—
5.	70	5,1	5,9
6.	114	7,6	7,9
7.	81	6,4	6,5
8.	165	8,4	9,3
9.	228	10,3	10,2
10.	121	7,3	8,1
11.	49,5	4,4	4,6
12.	358	11,6	—
13.	36	3,4	3,6
14.	109	8,0	7,7

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 11,2 \text{ ccm } \text{O}_2.$$

Tabelle 2.

0,25 mol. MgSO_4 . Bedingungen so wie in Tabelle 1 angegeben.

V.-Folge	Cb	H_2O_2 gef.	H_2O_2 ber.
1.	285	8,4	8,7
2.	448	9,5	—
3.	222	9,1	—
4.	105	6,3	6,2
5.	124	6,8	6,8
6.	44,5	3,9	3,4
7.	164	7,3	7,6
8.	175	7,6	7,8
9.	219	9,2	—
10.	321	9,1	—
11.	110	6,8	6,4
12.	110	6,9	6,4
13.	56	4,3	4,3
14.	65	4,8	4,7

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,2 \text{ ccm } \text{O}_2.$$

im Kathodenraum stand, welcher durch ein Glasdiaphragma vom Anodenraum getrennt war. Damit ist eine Reduktion des anodisch gebildeten Hydroperoxyds weitgehend ausgeschaltet.

Wie man aus dem Vergleich der beiden folgenden Tabellen sieht, wird eine maximale Menge des Hydroperoxydes H_2O_2 erreicht, die von der Konzentration des Magnesiumsalzes deutlich bestimmt ist. Da bei der höheren $MgSO_4$ -Konzentration mehr Hydroperoxyd gebildet wird, könnte man an eine lose Bindung zwischen beiden Stoffen denken, zumal ja der eine praktisch als Nichtelektrolyt gelten darf und im bereits untersuchten System $MgO_2 \cdot H_2O_2$ z. B. eine solche tatsächlich anzunehmen wäre.

2. Hydroperoxyd in $2n H_2SO_4$. — Die Versuche sind unter den ganz gleichen Bedingungen gemacht, wie in der Abhg. XII ausgeführt worden ist. Die Ermittlung des Hydroperoxyds und des gesamtaktiven Sauerstoffes erfolgt durch Titration mit Permanganat bzw. Eisen-II-Sulfat und

Tabelle 3.

$2n H_2SO_4$, Elektrolytmenge 200 ccm, Temperatur $10^\circ C$, Eisen-
elektrode, Druck zirka 10 Torr, H_2O_2 = Menge in 200 ccm der
Lösung, ebenso S = gesamtaktiver Sauerstoff, O = Fläche
in qcm, die vom Glimmfleck eingenommen wird, I Strom in mA,
Klemmenspannung durchschnittlich 600 Volt, Cb = Coulomb
aufgewendet.

V.-Folge	I	Cb	s_1 H_2O_2	S	O
1.	42	200	2,7		} 1,7
2.	42	321	3,8		
3.	44	452	3,2		
4.	58	302	4,6	} S_{gef} 38 S_{ber} 42	} 2,0
5.	52	301	4,0		
6.	54	360	4,5		
7.	56	399	3,8		
8.	55	437	4,2		
9.	60	463	4,3		
10.	80	45	2,0		} 2,5
11.	80	111	3,8		
12.	80	308	5,6		
13.	80	723	6,1		
14.	75	207	4,1		
15.	120	182	5,2		} 3,5
16.	124	217	7,1		
17.	120	253	7,2		
18.	120	369	7,9		
19.	120	869	6,2	S_{gef} 60,7	
20.	142	847	7,8	S_{gef} 58	4,9

Rücktitration desselben. In der Tabelle 3 sind weitere Angaben und die Ergebnisse angeführt.

In der Zusammenstellung bemerkt man eine auffallende Konstanz des Wertes für Hydroperoxyd. Diese ist von einer bestimmten Coulombzahl an bemerkbar und von der Stromstärke nur insoweit abhängig, als dies von der Flächenausdehnung O des Glimmfleckes bestimmt ist. Der vorhandene „Gang“ der H_2O_2 -Werte geht vollkommen symbar mit O . Ferner ist auffallend (V.-F. 10), daß sofort zu Beginn der Elektrolyse Hydroperoxyd nachzuweisen ist und nicht erst nach Aufwendung einer entsprechend höheren Coulombzahl.

Tabelle 4.

2 n H_2SO_4 . Die Bedingungen waren denen in der Tabelle 3 angegebenen ungefähr gleich. 200 ccm Elektrolytmenge, Temperatur 7° C, die Zusätze sind in ccm aktivem Sauerstoff angegeben, Strom 60 mA, Ni-Elektrode.

V.-Folge	Cb	s_1 H_2O_2	s_1 H_2SO_2	s_2 $H_2S_2O_8$	Zusatz	ccm O_2
1.	276	6,0	17,9	3,3	—	—
2.	185	5,0	14,6	5,2	s_3	4
3.	183	6,1	14,6	3,5	s_3	4
4.	185	5,0	15,5	38,7	s_3	52
5.	182	5,5	15,1	20,8	s_2	1,7
					s_3	32
6.	182	4,2	23,7	7,3	s_2	17
					s_3	10

Nachdem bei der G.-E. die zugleich gebildeten Stoffe H_2O_2 , H_2SO_5 , $H_2S_2O_8$, weitgehend chemisch zusammenhängen, war es notwendig zu untersuchen, ob der auftretende konstante Wert geändert wird, wenn die zwei genannten Säuren im vorhinein im Elektrolyten vorhanden sind. Dadurch wird das Verhalten dieser bei der gleichzeitigen Bildung mit dem Hydroperoxyd festgelegt.

Es wurde Caro-Säure und Perschwefelsäure (diese als Salz) in 2n H_2SO_4 gelöst und dann sofort elektrolysiert.

Man bemerkt, daß die erfolgten Zusätze keinen sich deutlich ausprägenden Einfluß auf die Hydroperoxydmenge haben. Es muß deshalb die Zersetzung der Caro-Säure und der Perschwefelsäure unter dem Einfluß der G.-E. direkt erfolgen und sich nicht über Hydroperoxyd vollziehen.

Zusammenhang, Stromstärke—Glimmfleckausdehnung.

Bei gegebenem Elektrolyten bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck ist die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Oberfläche von der Stromstärke abhängig. Die elektrochemischen Reaktionen

der G.-E. vollziehen sich im Raume des Glimmfleckes, denn dieser bezeichnet scharf das Gebiet des Kathoden- (Anoden-) Falles. Abhg. VIII.¹ Die Ausbeute an einem bestimmten Stoff ist deshalb nicht nur auf die angewendeten Coulomb zu beziehen, sondern man hat auch die Ausdehnung des Glimmfleckes zu berücksichtigen, die der angewendeten Stromstärke entspricht. Unter den Bedingungen unserer Versuche besteht näherungsweise eine einfache Beziehung zwischen der Stromstärke I und der Glimmfleckoberfläche O .

Die Oberfläche O läßt sich genügend genau finden, wenn man durch Anlegen eines Maßstabes an das Elektrolysengefäß den Durchmesser der Kreisscheibe des Glimmfleckes bestimmt. Der Glimmfleck selbst besteht aus zwei *scharf* getrennten übereinander liegenden Teilen. Unmittelbar auf der Elektrolytlösung steht eine *karminrote* etwa 0,5 mm dicke ziemlich

lichtstarke Schicht, darüber eine wesentlich lichtschwächere blaue Schicht von ungefähr gleicher Dicke.

Um den Zusammenhang zu ermitteln, ist die in den Versuchen dieser Arbeit verwendete Eisenelektrode herangezogen worden. Ihre Entfernung von der Elektrolytlösung betrug 22 mm, Elektrolyt 2n H₂SO₄, Temperatur 10° C, Druck an der Wasserstrahlpumpe zirka 10 Torr.

Strom I mA	Glimmfleck- Durchmesser 2r cm	p
42	1,6	} 24,3
44	1,4	
60	1,6	30
80	1,8	31
120	2,1	} 2,13
122	2,15	
142	2,4	31

In der Zusammenstellung ist $p = I/r^2 \pi$ eingetragen. Man findet demnach unter den angegebenen experimentellen Bedingungen, die soweit es geht, immer eingehalten wurden, im Bereich 40 bis 142 mA, wenn O in qcm, I in mA ausgedrückt werden:

$$I \approx 31 O.$$

Die vorliegende Gesetzmäßigkeit läßt sich ausdrücken: Bei der G.-E. ändert sich die Ausdehnung des Glimmfleckes derartig, daß die *Stromdichte* an der Phasengrenze Elektrolytlösung—Gas gleich bleibt.

II. Allgemeine Bemerkungen.

Zu 1. Die Bildung des Hydroperoxyds in einer MgSO₄-Lösung erfolgt nach gleicher Gesetzmäßigkeit wie für die Gesamttoxydation in einer 2n H₂SO₄ ausgeführt worden ist.² Demnach ist (konstante Stromstärke, also gleiche Oberfläche des Glimmfleckes) die Geschwindigkeit v

$$v = \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 I - k_2 I (\text{H}_2\text{O}_2). \quad (1)$$

¹ Literaturhinweise s. Mh. Chem. 75, 42 (1944).

² Abhg. XII Mh. Chem. 75, 42 (1944).

Daraus findet man die laufende Hydroperoxydmenge (H_2O_2), wenn für $[\text{H}_2\text{O}_2]$ die maximal erreichbare Konzentration eingesetzt wird.

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = [\text{H}_2\text{O}_2] (1 - e^{-k_2 \cdot 0b}). \quad (2)$$

Für $[\text{H}_2\text{O}_2]$ sind die in den Tabellen 1 und 2 angeführten Werte (ausgedrückt in ccm aktiven Sauerstoff in 200 ccm der Lösung) entsprechend einzutragen. Für die 1 mol. MgSO_4 ist:

$$v = 0,120 - 0,0107 (\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{ccm/Amp. sec.} \quad \text{O}_2 \text{ in 200 ccm Lösung,}$$

für die 0,25 mol. MgSO_4 ist:

$$v = 0,099 - 0,0108 (\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{ccm/Amp. sec.} \quad \text{O}_2 \text{ in 200 ccm Lösung.}$$

Mit Verwendung dieser Zahlen auf Grund der Gl. (2) sind die in den Tabellen 1 und 2 angeführten Werte H_2O_2 ber. ermittelt worden.

Zu Beginn der Elektrolyse ist $(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$, und man sieht, daß in beiden Fällen zu diesem Zeitpunkt fast das Doppelte des Sauerstoffes gebunden wird als nach dem *Faraday*-Gesetz in Freiheit gesetzt werden kann.

Das hier am Magnesiumsulfat erkannte Verhalten ist bei allen anderen wäßrigen Elektrolytlösungen prinzipiell zu erwarten, solange das entstandene Hydroperoxyd keine chemische Reaktion eingeht, die mit einer Abnahme des *aktiven* Sauerstoffgehaltes im System verbunden ist, wie z. B. bei Depolarisation mit Fe(II) -, Sn(II) - usw. Salzen.

Zu 2. Die *Bildung* des Hydroperoxydes (des Hydroxyls) erfolgt durch Entladung der OH -Ionen entsprechend nach dem *Faraday*-Gesetz in heterogener Phase, ferner zusätzlich noch durch die apolare Einwirkung des Stromes selbst. Die *Abnahme* der OH -Menge ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{OH}$) in homogener Phase durch die Bildung der Caro-Säure nach der Gleichung $\text{HSO}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{SO}_5$, primär also bedingt durch die apolare Einwirkung des Stromes auf die Schwefelsäure von der Konzentration (H_2SO_4) entsprechend der Gleichung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HSO}_4$, ferner durch eine direkte Zersetzung der in der Glimmfleckzone vorhandenen Menge H_2O_2 Hydroperoxyd.

Das Gesagte läßt sich in den zwei Gleichungen schreiben ($d\text{H}_2\text{O}_2/dt$ die in der Sekunde gebildete Menge Hydroperoxyd ausgedrückt in ccm aktiven Sauerstoff)

$$\begin{aligned} - \frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} &= k_1 (\text{H}_2\text{SO}_4) I O \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{O} + k_2 \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{O} I O \\ + \frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} &= 0,029 I + k_3 I O \end{aligned} \quad (3)$$

Es ist nun möglich, daß zu Beginn der Elektrolyse

$$\left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} \right) > \left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} \right)$$

Abnahme Zunahme

sein wird, wonach also praktisch kein Hydroperoxyd im System nachweisbar sein müßte. Dies ist, wie oben gezeigt, *nicht* der Fall. Schon nach kurzer Elektrolysendauer findet man eine erhebliche H_2O_2 -Menge im Elektrolyten. Es muß demnach

$$\left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt}\right)_{\text{Zunahme}} > \left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt}\right)_{\text{Abnahme}}$$

sein. Diese Ungleichung kann jedoch nicht lange bestehen, da ja einer Zunahme der H_2O_2 -Menge die apolare Zersetzung ein Ziel setzt. Es muß sich folglich im System nach einiger Zeit ein stationärer Zustand einstellen, in welchem

$$\left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt}\right)_{\text{Abnahme}} = \left(\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt}\right)_{\text{Zunahme}}$$

sein wird. Danach gewinnt man für die Menge Hydroperoxyd den Ausdruck

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{0,029 + k_2 O}{k_1 (\text{H}_2\text{SO}_4) + k_2} \quad (4)$$

Diese Gleichung sagt, daß bei einer gegebenen Konzentration der Schwefelsäure nach einiger Zeit im System der G.-E. die Hydroperoxydmenge *konstant* sein wird und von der Stromstärke nur insoweit abhängig ist, als dies durch die Proportionalität $O \sim I$ bestimmt ist.

Würde sich die Caro-Säure und die Perschwefelsäure über Hydroperoxyd zersetzen, so müßte, wie man leicht ableiten kann, die H_2O_2 -Menge im Laufe der Elektrolyse zunehmen. Natürlich sollte sie auch, im Falle der maximale [S]-Wert erreicht wird, konstant werden. Dies aber erfolgt erst in einem viel späteren Zeitpunkt, und man sieht in der Tabelle 3, daß die H_2O_2 -Werte schon konstant sind, wenn die gefundenen oder berechneten S-Werte noch tief unter dem für $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ gültigen maximalen Wert $[\text{S}] = 96$ liegen.

Jedenfalls werden die qualitativen Aussagen der Gleichung durch das Experiment *vollständig* erfüllt. Der in der Tabelle 3 vorhandene Gang der H_2O_2 -Werte ist nach der letzten Gleichung zu erwarten, da, wie man sieht, die Ausdehnung des Glimmfleckes für den erreichbaren konstanten Wert zu berücksichtigen ist, d. h. mit höherer Stromstärke ist ein höherer Wert notwendig. Daß der maximale H_2O_2 -Wert geringer wird, wenn (H_2SO_4) zunimmt, ergibt sich aus einer großen Reihe von Untersuchungen. Siehe z. B. Abhg. X, Tabelle 1.

Ergebnis.

1. Es wird die Bildung des Hydroperoxyds in 1 und 0,25 mol. Magnesiumsulfatlösung bestimmt und die Gesetzmäßigkeit angegeben, welche für alle Lösungen neutraler Stoffe gelten wird.

2. Der konstante H_2O_2 -Wert, der sich in verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit einstellt, wird qualitativ nach einer abgeleiteten Gleichung verständlich, die berücksichtigt, daß die zugleich gebildete Caro-Säure und Perschwefelsäure nicht über Hydroperoxyd zersetzt werden. Die Bedeutung der Ausdehnung des Glimmfleckes für das Ausmaß der elektrochemischen Reaktion in der G.-E. wird hervorgehoben.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien habe ich für die Unterstützung der wissenschaftlichen Untersuchungen, die aus dem *Czermak*-, *Sederl*- und *Zach*-Fonds erfolgte, ergebenst zu danken.