

Glimmlichtelektrolyse XIV.

Das Verhalten von Natriumchlorit.

Von

A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 6. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

In der Abhandlung V¹ ist das Verhalten der Chlorsäure, Perchlorsäure und ihrer Alkalisalze in der Glimmlichtelektrolyse angeführt. Diese Stoffe werden überraschend stark sowohl an der Anode als auch an der Kathode reduziert; bei der Chlorsäure erreicht der Wert für die Reduktion an der Anode (im Kathodenfall) das 30- bis 40fache des *Faraday*-Äquivalents. Diese Reduktion ist natürlich nicht so zu verstehen, als ob sie etwa allein durch polaren oder apolaren Wasserstoff erfolge, was schon daraus zu schließen ist, daß sie sowohl an der Anode, als auch an der Kathode vor sich geht, also von der Polung *unabhängig* ist. Es tritt vorwiegend eine direkte Zersetzung, das heißt Abspaltung des Sauerstoffes ein, die unter dem Energieeinfluß des Anoden- oder Kathodenfalles erfolgt; ob dabei polarer Wasserstoff, der sich bildet, wenn die Kathode im Gasraum ist, oder apolarer Wasserstoff, der bei jeder Polung entsteht, auch etwas zur Reduktion beiträgt, ist sehr wahrscheinlich, kann aber experimentell hier nicht untersucht werden. Es war nun auffallend, daß die Chlorsäure, die Perchlorsäure und deren Salze *direkt* zu Chlorwasserstoff bzw. zu Chloriden reduziert werden, ohne daß Zwischenprodukte, also Chlorige Säure oder Unterchlorige Säure aufgefunden werden konnte. Das wäre möglich, wenn diese Zwischenprodukte noch rascher, das heißt in einem noch höheren Ausmaße des *Faraday*-Äquivalents zersetzt werden. Um dies zu prüfen, ist Natriumchlorit untersucht worden, die Chlorige Säure kann wegen ihrer zu großen Unbeständigkeit für die Glimmlichtelektrolyse nicht verwendet werden. Da den Chloriten in den letzten Jahren technische

¹ A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 1 (1937).

steigende Bedeutung zukommt, ist ihre Untersuchung in dieser Richtung noch weiters von Interesse.

Es wird in den folgenden Ausführungen gezeigt, daß tatsächlich das Natriumchlorit viel rascher zersetzt wird als die Chlorate oder Perchlorate.

Experimenteller Teil.

Die verwendeten Apparate und die Arbeitsweise waren im Prinzip gleich wie in der genannten Abhandlung angegeben ist. Im Durchschnitt betrug die Klemmspannung 650 Volt. Sowohl im Anoden- als auch im Kathodenfall bilden sich geringe Mengen Chlor und wahrscheinlich auch Chloroxyde; diese müssen mit flüssiger Luft aus den Elektrodengasen, Wasserstoff und Sauerstoff befreit werden, um deren Absaugen durch die *Toepler*-Pumpe möglich zu machen; dazu genügten zwei Kältegefäße.

Im abgepumpten Gas, das an der Gaselektrode (Glimmlichtelektrode) entsteht, ist der Gehalt an Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und als Restgas Stickstoff bestimmt worden. In der Tabelle ist nur der Gehalt an Sauerstoff und Knallgas angegeben. Das Natriumchlorit ist mir von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld, zur Verfügung gestellt worden; es hatte die folgende Zusammensetzung: 92,0% NaClO_2 , 1,3% NaClO_3 , 2,8% NaCl , 2,7% NaOH .

Die Glimmlichtelektrolyse geht vollkommen ruhig vor sich, in der Lösung selbst ist keine Gasentwicklung zu bemerken. Die Lösung ist nach der Elektrolyse nicht analysiert worden; eine Änderung ihres Chlorititers ist aus mehrfachen Gründen schwierig zu bestimmen, da diese bei einer 0,1 m Lösung nur etwa 5% beträgt; eine größere Umsetzung konnte mit dem gerade zur Verfügung stehenden Apparat nicht durchgeführt werden. Da auf verschiedene Nebenreaktionen Rücksicht zu nehmen ist, wäre die Auswertung der Analyse unsicher. Es konnten nur Konzentrationen 0,1 bis 0,2 mol NaClO_2 untersucht werden; höhere Konzentrationen entwickeln bereits so viel Chlor, daß dieses nicht mehr gründlich genug ausgefroren werden kann. In jedem Versuch ist eine neue Lösung verwendet worden.

Im folgenden bedeutet o_c , h_c ($2 o_c = h_c$) der coulometrisch an der Gaselektrode entwickelte Sauerstoff bzw. Wasserstoff wenn sich die Anode, bzw. Kathode im Gasraum befindet; beide Werte sind nach den Angaben des Cu-Coulometers berechnet. Übereinstimmend mit allen Abhandlungen bedeutet in ccm (red) b' Sauerstoff, a Knallgas, d Stickstoff.

Da Natriumchlorit vorwiegend bei der Zersetzung Sauerstoff abspaltet, so wird man alles auf diesen Vorgang beziehen. Chlorit ist sowohl oxydierbar als auch reduzierbar; beides kann unter dem Einfluß der Glimmlichtelektrode eintreten, das Ausmaß wäre durch eine Bestimmung der Änderung des Chlorititers in der Lösung zu bestimmen. Die möglichen Reaktionen enthält die folgende Zusammenstellung, in der die Reduktion in *Faraday*-Äquivalenten angegeben ist. Auf eine apolare Oxydation durch Wasserstoffatome² ist unter den Bedingungen dieser Versuche nicht Rücksicht zu nehmen.

Die Gleichungen von S. 124 ergeben sich unmittelbar nach den allgemeinen Ausführungen in der Abhandlung IV³, die jedoch hier dem Fall entsprechend angepaßt sind. In den folgenden Tabellen 1 bis 3 ist b' bereits um den Wert $d/4$ korrigiert.

² A. Klemenc, Z. physik. Chem., Abt. A 183, 297 (1939).

³ A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem., Abt. A 166, 343 (1933).

Kathode im Gasraum:

			Reduktion entspricht ab- gespaltenem Sauerstoff		Abspaltung von Sauerstoff und Änderung des Chlorit- titors durch Oxydation [oder] Reduktion
Polarer	Wasserstoff	redu- ziert (I)	$\frac{2b' - d/4}{h_c}$	I'	$\frac{2b' - h_c - d/4}{h_c}$
Polarer	Wasserstoff	redu- ziert nicht (II)	$\frac{2b' - d/4}{h_c}$		—
Apolarer	Sauerstoff	oxydiert (III)	$\frac{2b' + 1/3a - d/4}{h_c}$	III'	$\frac{2b' + 1/3a - d/4}{h_c}$

Anode im Gasraum:

Polarer	Sauerstoff	oxydiert nicht (I)	$\frac{b' - o_c - d/4}{o_c}$		—
Polarer	Sauerstoff	oxydiert (II)	$\frac{b' - d/4}{o_c}$	II'	$\frac{b' + o_c - d/4}{o_c}$
Apolarer	Sauerstoff	oxydiert (III)	$\frac{b' + 1/3a - d/4}{o_c}$	III'	$\frac{b' + 1/3a - d/4}{o_c}$

Tabelle 1. Anode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	o _c	Gas abge- pumpt red. ccm	ccm		(I)	(II)	II'	(III)=III'
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a				
1	0,05	128	7,4	150	100	48	12,5	13,5	14,5	15,7
2	0,1	80	4,7	109	82	26	16,5	17,4	18,4	19,3
3	0,1	100	8,9	181	137	44	14,4	15,4	16,7	17,0
4	0,1	90	6,1	159	144	8	22,6	23,7	24,5	25,7
5	0,1	95	6,7	183	159	22	22,6	23,8	24,5	24,7
6	0,2	95	3,9	152	136	16	34,0	35,0	36,0	36,3
7	0,2	95	3,6	139	127	11	34,0	35,3	36,0	36,5

Tabelle 2. Kathode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	h _c	Gas abgepumpt red. ccm	ccm		(I) (I)=(II)	I'	(III)=III'
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a			
1	0,1	50	21,2	91	70	21	6,6	7,6	6,9
2	0,1 ⁴	50	15,4	98	78	—	10,0	11,1	—
3	0,1 ⁴	70	19,4	75	53	—	5,5	6,5	—
4	0,1	70	19,4	98	75	21	7,7	8,7	8,1
5	0,2	50	12,8	101	86	15	13,4	14,4	11,1

⁴ Bei diesen Versuchen wurde das Knallgas am glühenden Pt-Draht verbrannt.

Die unter (I) angeführten Zahlen geben das Vielfache des *Faraday*-Äquivalents an, nach dem das Natriumchlorit Sauerstoff abspaltet. Unter (II), II' . . . sind dann die Werte enthalten, die den möglichen Nebenreaktionen entsprechen, wenn diese zu 100% gleichzeitig vor sich gingen; sie sind, wie man sieht, im Verhältnis der Hauptreaktion klein. Etwas größere Unterschiede ergeben sich in den Versuchen der Tabelle 5, doch ist es fast sicher, daß die apolare Oxydation hier und in den anderen Beispielen kaum mit 10% ihres Wertes einzusetzen sein dürfte.

Aus dem Vergleich der Werte zur Abspaltung des Sauerstoffes vom Kaliumchlorat und den hier mitgeteilten Werten für Natriumchlorit sieht man, daß in einer 0,2 m Lösung an der Anode (im Kathodenfall) Chlorite etwa 7mal rascher Sauerstoff abspalten als Chlorate. Daraus ergibt die Schätzung, daß die freie Chlorige Säure an der Anode (im Kathodenfall), Konz. 0,2 molar und Strom 0,1 Amp., im Ausmaße zu etwa dem 130fachen des *Faraday*-Äquivalents zersetzt wird; unter den gleichen experimentellen Bedingungen beträgt dieses für die Chlorsäure das 34fache: Es ist demnach verständlich, daß bei ihrem Zerfall keine Chlorige Säure entstehen kann.

Eine polare Bildung von freiem Chlor an der Gasanode durch Elektrolyse des gebildeten Natriumchlorids kann nur äußerst gering sein, da z. B. eine 1 m Cl-Ionen enthaltende Lösung kein Chlor unter gleichen Bedingungen liefert¹.

Das Verhältnis der Reaktion im Kathodenfall zu dem im Anodenfall ist bei Natriumchlorit auffallend niedrig. Es beträgt

$$\frac{\text{Abspaltung des Sauerstoffes im Kathodenfall}}{\text{Abspaltung des Sauerstoffes im Anodenfall}} \approx 2,5$$

In Reaktionen anderer Art beträgt das Verhältnis des Umsatzes im Kathodenfall zu dem im Anodenfall 4 bis 5 (siehe VI, S. 12; VII, S. 100; VIII, S. 265; X, S. 316). Die große Abweichung ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß während der Elektrolyse des Natriumchlorits ein besonderer Stoff gebildet wird, auf den dies zurückzuführen ist. Ist dem so, dann müßte eine bestimmte Lösung, wenn sie nacheinander elektrolysiert wird, eine immer kleiner werdende Reduktion aufweisen; dies hat sich auch bestätigt, wie die folgende Tabelle 3 (S. 126) angibt.

Man sieht, die Abspaltung des Sauerstoffes ist von der Dauer der Elektrolyse abhängig, der die Lösung bereits unterworfen war. Es muß demnach ein Stoff entstehen, der sich im Laufe der Elektrolyse anreichert. Er hat die besondere Eigenschaft, die Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Natriumchlorit zu hemmen. Zur Bildung eines solchen Stoffes kommt es jedoch in größerem Ausmaß nicht im Anodenfall, wie in der Tabelle 4 (S. 126) ausgeführt, in der je zwei Versuche angegeben sind, die mit gleichen Lösungen nacheinander gemacht wurden.

Tabelle 3. Anode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	η_c	Gas abgepumpt, red. ccm	ccm		Bemerkung	Reduktion Abspaltung von Sauerstoff
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a'		
1	0,1	100	8,9	181	137	14		14,4
2	0,093	100	11,4	179	68	111	Lösung von 1	5,0
3	0,090	100	18,3	126	23	103	Lösung von 2	0,25

Tabelle 4. Kathode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	η_c	Gas abgepumpt, red. ccm	ccm		Reduktion (I)	
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a'		
1	0,2	50	12,8	101	86	15	13,4	
2	0,2	50	9,0	97	91	15	20,0	Lösung von 1
1	0,1	70	19,4	75	53	—	5,5	
2	0,1	65	18,2	95	64	20	7,0	Lösung von 1

Gerade bei der Elektrolyse der Chlorsäure konnten wir zum erstenmal feststellen, daß Cl-Ionen die Abspaltung des Sauerstoffes verlangsamen, ob dies auch bei Natriumchlorit der Fall ist, konnte noch nicht entschieden werden. Jedenfalls ist der Einfluß des gebildeten Stoffes viel größer als bei der Zersetzung der Chlorsäure. Daß es möglich ist, den Verlauf der Glimmlichtelektrolyse durch besondere Stoffe wesentlich zu beeinflussen, die mit dem Vorgang anscheinend direkt nicht zusammenhängen, konnte in einer Arbeit mit *H. Kalisch*⁵ gezeigt werden; bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure bewirken bereits geringe Cl-Ionenkonzentrationen einen erheblichen Rückgang ihrer Oxydation.

Die Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Natriumchlorit wird von gleichzeitig anwesendem Natriumsulfat nicht gehemmt.

Stark wirkt das Aluminiumsulfat, dieses scheint gegen Chlorit in der Lösung schon allein einen Einfluß auszuüben, erkenntlich daran, daß mit der Zeit Gelbfärbung auftritt. Während der Elektrolyse ist in der Lösung eine geringe Gasentbindung zu beobachten.

Nach den Werten in den Tabellen 1 bis 4 nimmt die Zersetzung mit der Konzentration des Natriumchlorits zu. Auf Kilowattstunden bezogen, ergibt sich:

Mol. Lösung	Abspaltung von Sauerstoff	
	Anode im Gasraum (Kathodenfall)	Kathode im Gasraum (Anodenfall)
0,1	$2,2 \cdot 10^{-1}$ Mol/kwh	$9,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/kwh
0,2	$5,4 \cdot 10^{-1}$ „	$1,9 \cdot 10^{-1}$ „

⁵ A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 91 (1938).

Tabelle 5. Anode im Gasraum.

V. F.	Zusammensetzung der Lösung	Strom mA	%	ccm			(I)	(II)	II'	(III)=III'
				Gas abge- pumpt red. ccm	Sauer- stoff b'	Knall- gas a				
1	0,05 m NaClO ₂	88	5,8	123	76	39	12,1	13,1	14,1	15,3
2	0,1 m Na ₂ SO ₄									
3	0,05 m NaClO ₂	80	7,0	135	85	37	11,1	12,1	13,1	13,8
4	0,2 m Na ₂ SO ₄									
5	0,05 m NaClO ₂	90	8,7	187	107	61	11,2	12,5	13,3	14,6
6	0,2 m Na ₂ SO ₄									
7	0,05 m NaClO ₂	90	7,2	151	109	31	14,0	15,0	16,1	16,5
8	0,2 m Na ₂ SO ₄									
9	0,05 m NaClO ₂	50	8,5	165	127	38	14,0	15,0	16,0	16,3
10	0,2 m Na ₂ SO ₄									
11	0,05 m NaClO ₂	80	6,6	133	60	72	8,1	9,1	10,0	14,7
12	0,1 m Al ₂ (SO ₄) ₃									
13	0,05 m NaClO ₂	90	7,8	132	57	75	6,3	7,3	8,3	10,5
14	0,1 m Al ₂ (SO ₄) ₃									

In den Tabellen 3 und 5 finden sich wieder gute Beispiele für die schon öfters festgestellte Gesetzmäßigkeit⁶: Unter dem Einfluß der Energieeinwirkung an den Gaselektroden der Glimmlichtelektrolyse wird ein gewisser Umsatz erzielt, der sich auf mehrere gleichzeitig verlaufende Elektrodenvorgänge verteilt, unter denen stets die apolare Knallgasbildung vorhanden ist; geht das Ausmaß eines Vorganges zurück, so steigert sich das der anderen Vorgänge; es wird sich dies vor allem an Änderungen der Knallgasbildung bemerkbar machen.

Bemerkung bei der Korrektur.

Das Verhalten des Natriumchlorits in der Lösung ist deshalb bemerkenswert, weil das Salz, wie nachträglich untersucht worden ist, bei 250° disproportioniert:



ein Vorgang, der bei der G. E. nicht stattfindet. Denn wäre dies der Fall, müßten sich Chlorit und Chlorat mit mindestens gleicher Geschwindigkeit zersetzen, was sicher nicht der Fall ist; Chlorit zersetzt sich etwa siebenmal rascher wie Chlorat, wie bereits oben angegeben.

Zusammenfassung.

Die Glimmlichtelektrolyse des Natriumchlorits, die bis zum 34fachen des *Faraday*-Äquivalents Sauerstoff abspaltet, $\text{NaClO}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2$,

⁶ A. Klemenc und Th. Kantor, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 359 (1935). — A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 1 (1937).

läßt schätzen, daß die 0,1 m Chlorige Säure bis zu etwa dem 130fachen sich zersetzen müßte. Dieses Verhalten erklärt, warum die Glimmlichtelektrolyse der Chlorsäure ohne Bildung eines Zwischenproduktes direkt in der Richtung $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \frac{3}{2} \text{O}_2$ vor sich geht. Die Abspaltung des Sauerstoffs nimmt mit der Konzentration pro *Faraday*-Äquivalent zu. Bei der Elektrolyse des Natriumchlorits bildet sich im Kathodenfall ein Stoff, der die Abspaltung des Sauerstoffs stark hemmt. Im Anodenfall ist ein gleiches Verhalten nicht zu bemerken. Natriumsulfat hemmt nicht, Aluminiumsulfat jedoch stark im Kathodenfall die Abspaltung des Sauerstoffs.