

## Glimmlichtelektrolyse XVII.

Untersuchungen über die Ursache zum Überschuß  
des Wasserstoffes bei der Elektrolyse wäßriger  
Elektrolytlösungen.

Von

H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie an der  
Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)*

In der Abhandlung XV<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß sich bei der Glimmlichtelektrolyse stets ein vorerst unerklärbarer Überschuß an Wasserstoff ergibt, unabhängig vom Elektrolyten; untersucht wurden verdünnte Schwefelsäure, 1 n NaHCO<sub>3</sub> und 1 n KOH. Während in den erstgenannten Lösungen stets Oxydationsprodukte gebildet werden und vielleicht gerade diese zusätzlichen Vorgänge die Ursache zur Bildung des Wasserstoffüberschusses sein könnten, ist dies bei der Lauge nicht der Fall; hier entstehen in Lösung nur winzige Mengen feststellbarer Oxydationsprodukte. Es war deshalb gerade in diesem Falle notwendig anzunehmen, daß sich neben den faßbaren Oxydationsprodukten allgemein im System noch ein Oxydationsprodukt bilden müßte, das sich mit gewöhnlichen Methoden nicht erfassen läßt. Ist nämlich R der Sauerstoff aufnehmende Teil, bildet sich nach der Gleichung  $R + H_2O = RO + H_2$  sein Oxydationsprodukt und ist RO analytisch nicht faßbar, so ergibt sich ein Überschuß an Wasserstoff.

Als Stoff, der analytisch nicht faßbar wäre, wurde eine Verbindung  $H_2O^+ \cdot OH^-$  in der Lösung angenommen. Deren Bildung wurde thermodynamisch, soweit man dies errechnen konnte, für möglich gefunden. Unter diesen Umständen war es notwendig geworden, weitere Beweise für die Existenz der fraglichen Verbindung aufzufinden.

<sup>1</sup> A. Klemenc, Mh. Chem. 78, 243 (1946).

## Experimentelles.

Zuerst wurden die in der genannten Abhandlung angegebenen apparativen Anordnungen verbessert, die Arbeitsweise aber vorerst beibehalten. Die bisher verwendeten Analysenmethoden wurden durch Blindversuche überprüft, und zwar sowohl für Gase als auch für die Lösungen. Es ist neuerlich besonders untersucht worden, ob bei der Elektrolyse Ozon gebildet wird. Dessen Bildung könnte eine Ursache zum Wasserstoffüberschuß sein; in die *Töpler*-Pumpe gelangendes Ozon kann das Quecksilber oxydieren und so einen Sauerstoffverlust, das heißt einen Wasserstoffüberschuß ergeben. Es zeigt sich jedoch, daß unter den Bedingungen unserer Versuche im abgepumpten Gas kein Ozon enthalten ist. Es konnte niemals in den Wäschern *W* (Abb. 1), zwischen Elektrolysengefäß und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet, die eine wäßrige Kaliumjodidlösung enthalten, Jod nachgewiesen werden. In den folgenden Tabellen sind einige der Versuche angegeben.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Elektrolyt	Akt. Sauerstoff in Lösung	cm <sup>3</sup> Gas	Knallgas à	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> -Übersch.	% H <sub>2</sub> -Übersch.
1	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	24,5	156	980	7,3	4,3
2	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	15,0	145	111	3,0	2,0
3	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	15,9	149	68,4	44,8	30,0
4	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	11,5	165	132	6,7	4,0
5	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	13,7	155	121	4,0	2,6
6	2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	11,0	145	110	13,0	9,0
7	2 n KOH. . . . .	0	98,6	80,0	18,6	18,8

Es war nun notwendig, sowohl die Analysen der Lösungen als auch die Gasanalysen viel weiter zu verfeinern, als dies bisher der Fall war.

1. *Untersuchungen der Lösungen.* Aus oben schon angegebenen Gründen haben wir verdünnte Lauge verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das verwendete Wasser vor Beginn der Versuche luftfrei gekocht, mit etwas Kalilauge leitend gemacht und mehrere Stdn. der Glimmlichtelektrolyse unterworfen. Hierauf wurde es in einem Kolben mit Manometer unter Vak. eingeschmolzen. Der Druck im Kolben entspricht nun dem Dampfdruck des Wassers bei der entsprechenden Temperatur. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° müßte nun, falls sich Gas entwickelt hat, der Druck im Kolben gestiegen sein, was niemals der Fall war: demnach wird in der Lösung kein Sauerstoff abgespalten; wenn eine Verbindung vorhanden wäre, so müßte sie bei 100° vollständig beständig sein. Dann aber müßte sie sich abdestillieren lassen, wenn sie nicht einen zu hohen Siedepunkt hätte, was nicht zu erwarten ist.

2. *Die Bestimmung der Dichte.* Die gewöhnlichen Pyknometermethoden können nicht mehr verwendet werden, dazu ist der zu erwartende Unterschied, reines Wasser — abdestilliertes Wasser nach der Elektrolyse — viel zu klein. Wir haben die Methode des Schwebekörpers<sup>2</sup> angewendet, die einen Dichteunterschied von 10<sup>-6</sup> g cm<sup>-3</sup> zu messen gestattet. Wir konnten in der zum Messen bestimmten Anordnung einen Gehalt von 0,01 Vol.-% Wasserstoffperoxyd noch scharf nachweisen. Im Wasser der elektrolysierten

<sup>2</sup> E. S. Gilfillan und M. Polanyi, Z. physik. Chem., Abt. A 166, 255 (1933).

Lösung konnten keine Dichteunterschiede gegen destilliertes Wasser nachgewiesen werden; der Gehalt an gebildeten Oxydationsprodukten könnte nur kleiner als  $10^{-6}$  g cm<sup>-3</sup> sein.

3. *Der Brechungsindex.* Eine sehr empfindliche Methode ist die Ermittlung der Brechung mit Hilfe eines Flüssigkeitsinterferometers. Die Methode ist äußerst genau; nur bei peinlicher Sauberkeit beim Arbeiten (Destillation der Lösung und des zum Vergleich verwendeten Wassers im Vak., Ausschluß von Hahnfett) konnten eindeutige Ergebnisse erzielt werden (verwendet wurde ein Flüssigkeitsinterferometer mit 1 m Strahlengang der Firma Zeiß, Jena). Auch hier zeigte sich, daß keine fremden Bestandteile in der elektrolysierten Lösung vorhanden sind. Ihr Gehalt müßte kleiner als etwa  $10^{-6}$  g cm<sup>-3</sup> sein.

*Gasanalyse.* Bei den bisherigen Versuchen wurde immer dann ein höherer Überschuß an Wasserstoff gefunden, wenn das mit der *Töppler*-Pumpe abgasaugte Gas nicht genügend tiefgekühlt wurde. Es wurde nun zwischen der *Töppler*-Pumpe und dem Elektrolysengefäß ein System von etwa drei großen Ausfriergefäßen (etwa 50 cm<sup>3</sup> fassend) eingeschaltet. Die ersten zwei wurden mit Kohensäureschnee, das letzte mit flüssiger Luft gekühlt. Um das Überströmen des Gases in die *Töppler*-Pumpe noch weiter zu verlangsamen, wurde noch eine sehr enge Kapillare *V* in das System eingeschaltet, Hahnfett möglichst ausgeschaltet, die Metallschiffe *S* des Elektrolysengefäßes *E* wurden versilbert.

Von dem unter solchen Bedingungen gewonnenen Gas wurde die Gasanalyse nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt. Teil a: Es wurde nach der gewöhnlichen Methode (Explosion des Gasgemisches) gearbeitet. Teil b: Der Sauerstoff wird durch Absorption mit frisch bereiteter Pyrogallol-lösung entfernt und das restliche Gas, Wasserstoff + Stickstoff, durch Dichtebestimmung mit der Gaswaage analysiert. Teil c: Es wurde die Dichte der Gasmischung bestimmt, dann die Absorption des Sauerstoffes durchgeführt und vom restlichen Gas (Wasserstoff + Stickstoff) abermals die Dichte bestimmt.

Wir verwendeten eine Gaswaage nach *A. Stock* (Bauart *Fuess*, Berlin). Sie hatte eine Empfindlichkeit von etwas weniger als 0,1 g/m<sup>3</sup>, war also für unsere Untersuchungen hinreichend genau. Die zu analysierenden Gase wurden stets vollkommen trocken zur Messung gebracht.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse wieder; auf die rechnerische Auswertung der Messungen wird nicht eingegangen. Bei der Berechnung des Wasserstoffüberschusses wurde der geringe Sauerstoffgehalt, der aus der Luft stammt, der sich ja aus dem bestimmten Stickstoffgehalt ohne weiteres ergibt, berücksichtigt.

Tabelle 2.

	% O <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> -Überschuß
a Explosionspipette .....	32,2	65,8	2,0	+ 2,4
b Sauerstoffabsorption und Dichte- bestimmung nach der Absorption	32,8	65,2	2,0	+ 0,6
b'	33,4	64,6	2,0	- 1,2
c Dichtebestimmung vor und nach der Absorption .....	33,2	64,8	2,0	- 0,6

Die Berechnung der in b, b' und c enthaltenen Dichtebestimmungen sind mit Fehlern behaftet, die sich bei der Sauerstoffabsorption in der

Pyrogallolösung ergeben. Fehler bei der Dichtebestimmung sind im Verhältnis dazu verschwindend klein. Das trocken zur Absorption gelangende Gas hat nach der Absorption den Wasserdampfdruck der Pyrogallolösung. Berücksichtigt man dies, so erhält man die Werte der Reihe b'.

Es zeigt sich mithin, daß die Analysen mit der Explosionspipette mit erheblichen Fehlern belastet sind. Ferner aber, und das ist das Wichtigste, sieht man, daß die anderen zwei Methoden eindeutig ergeben, daß kein Wasserstoffüberschuß vorliegt, wenn die eingangs erwähnten Vorkehrungen getroffen werden. Die Streuungen liegen alle innerhalb der Ausmaße der möglichen Fehlerquellen.

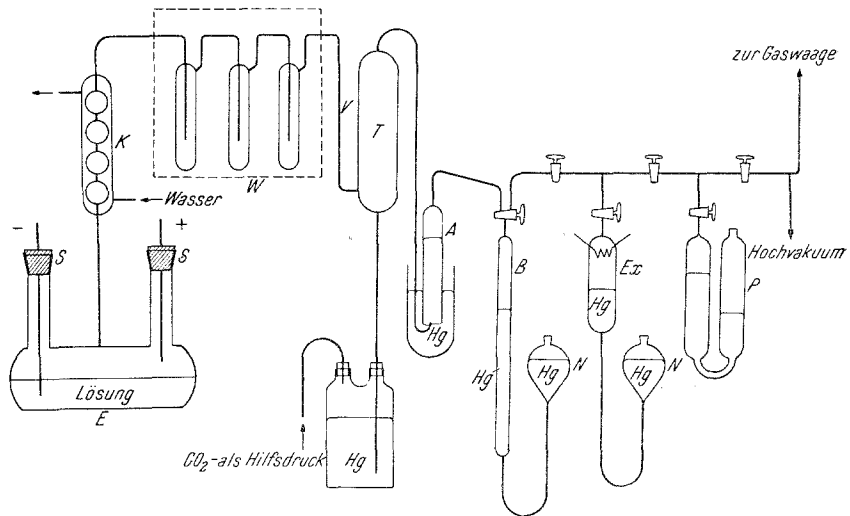


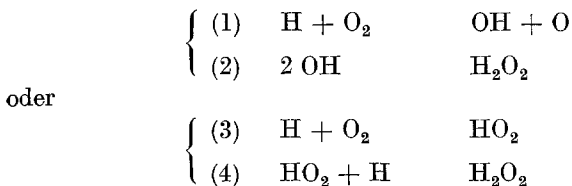
Abb. 1. *E* Elektrolysengefäß, *s* versilberte Metallschliffe. Das entwickelte Gas streicht durch den Kühler *K*, durch das System *W* von drei Kühlfallen, durch die sehr enge Kapillare *V*, bevor es in die Töppler-Pumpe *T* tritt. Das Gas wird in *A* aufgefangen, in *B* abgemessen, in *Ex* wird das Knallgas bestimmt, in *P* der Sauerstoff mit Pyrogallol absorbiert.

### Bemerkungen.

1. Es sind eine Reihe von Beobachtungen über die Lebensdauer der Wasserstoffatome und der OH-Molekel bekannt, die man zu einer Klärung des bisher gefundenen Überschusses an Wasserstoff verwenden kann<sup>3</sup>. Doch ist die Bildung dieser Molekelarten unter den Bedingungen unserer Versuche besonders eigenartig und vor allem hat man wesentlich höhere Drucke als in den angegebenen Untersuchungen. Man kann deshalb nur ungefähr absehen, was geschehen könnte.

<sup>3</sup> *K. F. Bonhoeffer*, *Z. physik. Chem.* **113**, 199 (1924). — *K. F. Bonhoeffer* und *T. G. Pearson*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **14**, 1 (1931). — *O. Oldenberg*, *J. chem. Physics* **3**, 266 (1935). — *E. Böhm* und *K. F. Bonhoeffer*, *Z. physik. Chem.* **119**, 385 (1926). — *K. K. Geib* und *P. Harteck*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **170**, 1 (1934).

Es ist ohne weiteres möglich, daß die OH-Radikale und atomarer Wasserstoff mit dem Knallgas und dem Wasserdampf in die *Töppler*-Pumpe gelangen. Hier kann nun das Hydroxyl in Berührung mit dem feuchten Quecksilber dieses direkt oder über intermediäre Bildung von Wasserstoffperoxyd oxydieren. Wenn nur atomarer Wasserstoff in die *Töppler*-Pumpe gelangt, so kann dieser nach folgenden Gleichungen Wasserstoffperoxyd bilden:



Die Reaktion (3) ist eigentlich nur bei tiefen Temperaturen (30 bis 150° K) anzunehmen. Daß aber atomarer Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff auch bei höherer Temperatur Wasserstoffperoxyd bildet, oder zumindest auf Quecksilber oxydierend wirkt, ist durchaus möglich; es beruht ja sogar eine Methode zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd auf der Reduktion von molekularem Sauerstoff mit kathodisch entwickeltem Wasserstoff. Atomarer Sauerstoff ist im Gas nicht anzunehmen, da er sehr rasch mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet; letzteres entsteht nicht (s. oben).

2. Nun wäre noch eine Erklärung dafür zu geben, daß bei unseren Versuchen ein Wasserstoffüberschuß dann nicht gefunden werden konnte, wenn eine Kühlfalle zwischen Entladungsgefäß und *Töppler*-Pumpe eingeschaltet worden ist. Es ist anzunehmen, daß OH sowohl als auch H in der Kühlfalle zu Wasser rekombinieren, bzw. falls Peroxyd entstanden sein sollte, könnte dieses durch einen Überschuß an atomarem Wasserstoff, der bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr stark an der Wand adsorbiert wird, zerstört werden. Die Tatsache, daß in der Kühlfalle niemals Peroxyd nachzuweisen ist, könnte man auch mit dem von *Geib* und *Harteck*<sup>4</sup> gefundenen Verhalten in Zusammenhang bringen, daß die Reaktion  $\text{H} + \text{O}_2$  immer nur dann zu Wasserstoffperoxyd führt, wenn man die Reaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft ablaufen läßt; bei  $-80^\circ$  entsteht nur Wasser. In unserem Falle befand sich aber vor der Kühlung mit flüssiger Luft immer noch mindestens eine Kühlfalle mit Kohlensäurekältemischung, da die großen Mengen kondensierenden Wasserdampfes sonst die Kühlung unwirksam gemacht hätten.

Es ist jedenfalls zu beachten, inwieweit der große Überschuß an Wasserdampf zur Stabilisierung, das heißt zu einer längeren Lebensdauer der Atome Wasserstoff und des Hydroxyls beitragen könnte.

<sup>4</sup> K. K. *Geib* und P. *Harteck*, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 1 (1934).

Doch liegen zur Zeit darüber noch keine Untersuchungen vor. Anscheinend kommt es nicht zur Bildung einer beständigen Verbindung  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ .

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die früher aufgefundenen Werte für den Überschuß an Wasserstoff bei der Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen sich sehr stark vermindern, wenn die abgepumpten Gase, bevor sie in die *Töpler*-Pumpe gelangen, auf  $-80^\circ$  und etwa  $-150^\circ$  abgekühlt werden. Es wird auf die möglichen Ursachen zu diesem Verhalten hingewiesen.

Dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule danken wir für die Erlaubnis zur Benützung des Flüssigkeits-Interferometers.