

## Glimmlichtelektrolyse XVIII.

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd unter verschiedenen  
Versuchsbedingungen.

Von

H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.  
(Eingelangt am 27. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Mit 8 Abbildungen.

In vorliegender Arbeit sollte die Frage geprüft werden, ob es möglich ist, durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Glimmlichtelektrolyse von Schwefelsäure die Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff zu erhöhen. Die Versuche in den bisherigen Arbeiten<sup>1</sup> zeigten sehr wechselnde Ausbeuten; es wurden etwa 250 bis 400 kWh für 1 kg Wasserstoffperoxyd gebraucht, bestenfalls 200 kWh.

1. *Die bei der Glimmlichtelektrolyse erreichbare Endkonzentration an aktivem Sauerstoff.* Für eine eventuelle technische Auswertung der Glimmlichtelektrolyse zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd wäre es wichtig zu wissen, wie weit die Anreicherung an aktivem Sauerstoff in der Lösung möglich ist. Die bisher gefundene Grenzkonzentration bei 2 n Schwefelsäure von 96 ccm aktivem Sauerstoff in 200 ccm Lösung<sup>2</sup> entspräche einem Wasserstoffperoxydgehalt von ungefähr 0,07%. Dies ist allerdings eine Grenzkonzentration, die nur unter Verzicht auf eine günstige Ausbeute erreicht werden kann.

In den bisherigen Arbeiten wurde gefunden, daß eine höhere Konzentration der Schwefelsäure eine bessere Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff ermöglicht. Es wurde daher nur mehr 8 n oder konzentriertere Schwefelsäure verwendet. Zuerst soll die Frage beantwortet werden, welche Endkonzentration an Peroxyd bei 8 n Schwefelsäure zu erreichen

<sup>1</sup> A. Klemenc, Mh. Chem. 75, 42 (1944) (dort auch Hinweis auf alle früheren Arbeiten); 76, 38 (1944); 81, 122 (1950); 78, 243 (1947).

<sup>2</sup> A. Klemenc, Mh. Chem. 75, 42 (1944).

ist. Um völlig konstante Bedingungen zu erhalten, wurden alle Versuche dieser Reihe bei gleicher Stromstärke von 110 mA durchgeführt und nur die Dauer der einzelnen Versuche variiert. Das Elektrolysegefäß ist ein zylindrisches Glasgefäß mit 3 Ansätzen (Abb. 1).

Bei *a* befindet sich die Kathode, die von einem Glasdiaphragma umgeben ist. Dieses Diaphragma soll verhindern, daß das gebildete Peroxyd in größerem Maße an der Kathode reduziert wird. Der kathodische Wasserstoff kann gesondert bei *a'* abgesaugt werden. Bei *b* wird das anodisch entstehende Knallgas abgesaugt, bei *c* befindet sich die Anode im Gasraum. Anode und Kathode bestehen aus Silber, da Silber unter den hier gegebenen Bedingungen wenig angegriffen wird und eine verhältnismäßig geringe zersetzende Wirkung auf Wasserstoffperoxyd hat. Die Menge der verwendeten Schwefelsäure betrug stets 150 ccm. Die Analyse des Elektrolyten erfolgte nach dem Verfahren von *Bayer* und *Villinger*<sup>3</sup>.

Die Tabelle 1 gibt die Ergebnisse wieder. Im folgenden bedeuten wie bisher:

*S*: der gesamte in der Lösung vorhandene aktive Sauerstoff, ausgedrückt in ccm gasförmigem Sauerstoff;

*s*<sub>1</sub>: als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*s*<sub>2</sub>: als H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*s*<sub>3</sub>: als H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*o*<sub>c</sub>: die dem *Faraday*-Gesetz entsprechende Menge Sauerstoff.

Alles ausgedrückt in ccm gasförmigem Sauerstoff.

Etwas übersichtlicher als in Tabelle 1 sind die Ergebnisse in Abb. 2 zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß bei einem Wert von *S* = 200 bei weitem noch keine Grenzkonzentration erreicht wird. Die reduzierende und oxydierende Wirkung des Glimmbogens halten sich somit bei 8 n Schwefelsäure erst bei viel höheren Konzentrationen an aktivem Sauerstoff das Gleichgewicht, als dies bei 2 n Schwefelsäure der Fall ist<sup>2</sup>. Es wurde bei einer Anreicherung auf 0,2% Wasserstoffperoxyd nur eine geringe Ausbeuteverschlechterung festgestellt (in 150 ccm Lösung *S* = 200). Eine weitere Anreicherung wurde zunächst nicht durchgeführt.

Da die Ausbeute mit der Dauer der Elektrolyse abnimmt, mußte sie bei den verschiedenen Versuchen auf die gleiche *Coulomb*-Zahl bezogen werden. In Versuch 11 beträgt die Ausbeute 263 kWh/1 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei

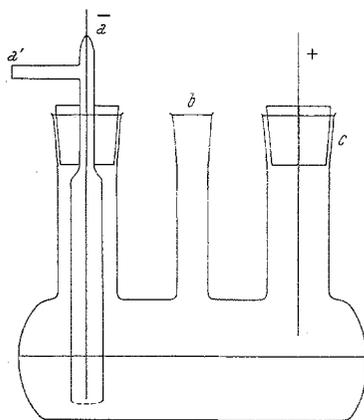


Abb. 1.

<sup>3</sup> A. *Bayer* und V. *Villinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1, 853 (1901).

Tabelle I.

8 n Schwefelsäure, Anode im Gasraum, Stromstärke 110 mA, Spannung 550 Volt, Lösungsmenge 150 ccm, Druck 11 Torr.

| Ver-<br>suchs-<br>Nr. | $o_c$ | $S$   | $S : o_c$ | kWh<br>/ .1 kg $H_2O_2$ | Bemerkung   |
|-----------------------|-------|-------|-----------|-------------------------|---|
| 1                     | 4,6   | 19,9  | 4,27      | 251                     | Verwendung von Schwefelsäure<br>mit der Bezeichnung „rein“  |
| 2                     | 9,8   | 43,7  | 4,45      | 231                     |   |
| 3                     | 14,2  | 56,4  | 3,96      | 265                     |   |
| 4                     | 18,9  | 72,8  | 3,84      | 276                     |   |
| 5                     | 28,8  | 107,0 | 3,72      | 276                     |   |
| 6                     | 38,3  | 114,5 | 3,0       | 346                     |   |
| 7                     | 47,2  | 143,5 | 3,04      | 348                     |   |
| 8                     | 18,7  | 63,5  | 3,4       | 313                     |   |
| 9                     | 38,2  | 117,0 | 3,06      | 345                     |   |
| 10                    | 57,4  | 149,0 | 2,6       | 400                     |   |
| 11                    | 9,3   | 39,0  | 4,2       | 263                     | Verwendung von Schwefelsäure<br>mit der Bezeichnung „pro analysi“<br>und Entfettung der Gefäßwand |
| 12                    | 65,5  | 191,0 | 2,92      | 365                     |   |
| 13                    | 43,0  | 175,0 | 4,07      | 265                     |   |
| 14                    | 17,8  | 78,0  | 4,38      | 250                     |   |
| 15                    | 28,2  | 114,4 | 4,05      | 260                     | Verwendung von Schwefelsäure<br>mit der Bezeichnung „rein“ und<br>Entfettung der Gefäßwand        |
| 16                    | 51,8  | 200,0 | 3,87      | 275                     |   |
| 17                    | 21,7  | 89,5  | 4,13      | 277                     |   |
| 18                    | 34,8  | 122,0 | 3,5       | 332                     |   |
| 19                    | 52,2  | 185,0 | 3,55      | 328                     |   |

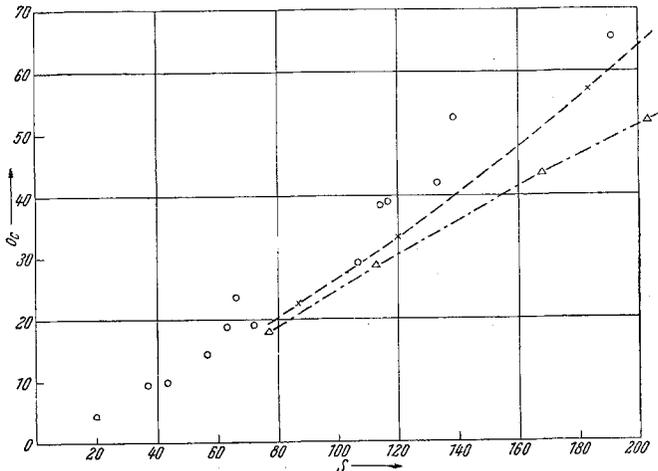


Abb. 2.  $S$  in Abhängigkeit von  $o_c$  bei gleicher Stromstärke und verschiedener Versuchsdauer.

einer reinen Schwefelsäure, was etwa dem Durchschnitt der Ausbeute einer sehr reinen Schwefelsäure entspricht. Vergleicht man aber Versuch 8 und Versuch 14 oder Versuch 7 und Versuch 13, so sieht man deutlich den Vorteil der „reinsten“ Schwefelsäure.

2. *Maßnahmen zur Verbesserung der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff.* Die Hauptaufgabe vorliegender Arbeit war es, festzustellen, ob und wie die Ausbeute an aktivem Sauerstoff erhöht werden kann. Bei den bisherigen Versuchen war es aufgefallen, daß die gewonnenen Versuchsergebnisse ziemlich stark streuen. Wenn man die Ursache dieser Streuungen kennt, muß es möglich sein, die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute ausfindig zu machen. Einige Faktoren, die die Peroxybildung sehr stark beeinflussen, sind ja bekannt. So ist z. B. gezeigt worden, welchen Einfluß die geringsten Spuren von Chlorwasserstoff ausüben<sup>4</sup>. Weiters hängt von der Glaswand, deren Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit nicht nur die Menge des entstehenden Knallgases ab<sup>5</sup>, sondern zweifellos auch die Menge des entstehenden Peroxyds. Man muß daher, um reproduzierbare Werte zu erhalten, immer möglichst reine Ausgangsmaterialien verwenden und Geräte und Apparate sehr sauber halten. Das Fett, das sich von den gefetteten Schlifflinien über die Glasoberfläche immer wieder ausbreitet, erschwert diese Aufgabe allerdings erheblich. Trotzdem läßt sich zeigen, daß man dadurch die Ausbeute verbessern kann. Bei einer Reihe von Versuchen wurde die Apparatur jedesmal sorgfältig entfettet (in Abb. 2, die mit der strichlierten Linie verbundenen Punkte; in Tabelle I Versuche 13 bis 19). Man sieht, daß alle Punkte weiter rechts liegen, als dies ohne die angegebene Vorsichtsmaßregel der Fall ist, also in der Lösung mehr aktiver Sauerstoff vorhanden ist. Verwendet man gleichzeitig eine besonders reine Schwefelsäure (in Abb. 2 die strichpunktierte Linie; Tabelle I Versuche 13 bis 16), so ergeben sich noch bessere Ausbeuten.

In Abb. 2 ist  $S$  gegen  $o'$  aufgetragen, das heißt die Menge an tatsächlich gebildetem aktivem Sauerstoff gegen jene Menge, die sich nach dem *Faraday*-Gesetz hätte bilden müssen. Das Verhältnis  $S : o_c$  beträgt etwa 3 bis 4. Bezogen auf die aufzuwendende Energie, ist wegen der notwendigen hohen Spannung die Ausbeute trotzdem noch sehr gering. Für 1 kg Wasserstoffperoxyd werden etwa 300 kWh verbraucht.

3. *Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von der Stromstärke.* Genau so, wie mit zunehmender Anreicherung an Perverbindungen in der Lösung die Ausbeute etwas sinkt, ist zu erwarten, daß sie sich bei konstanter Dauer der Elektrolyse auch mit der Stromstärke etwas ändert. Es hat sich allerdings gezeigt, daß die Größe des Glimmfleckes (des in etwa 1 mm Abstand über der Flüssigkeit befindlichen negativen Glimmlichtes) ungefähr der Stromstärke proportional ist; das heißt, daß die Stromdichte an der Stelle, an der vermutlich die Reaktion vor sich geht, konstant ist. (Wie aus der Physik der Gasent-

<sup>4</sup> A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 91 (1938).

<sup>5</sup> A. Klemenc und G. Heinrich, Z. physik. Chem., Abt. A 183, 217 (1938).

ladungen bekannt ist, bildet sich an einer genügend großen Kathode immer eine bestimmte optimale Stromstärke aus, die von der Stromstärke unabhängig ist.) Es wäre also nicht einzusehen, warum bei sonst gleichen

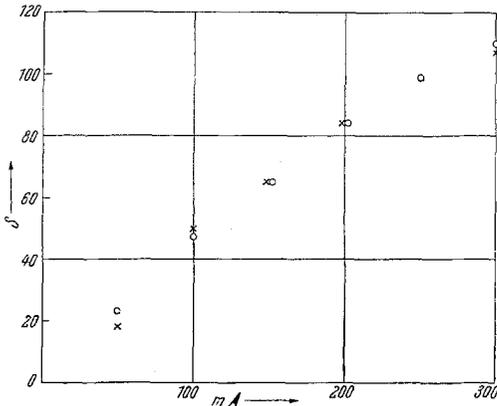


Abb. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von der Stromstärke. × Versuche mit 8 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ○ Versuche mit 10 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Innere der Flüssigkeit abdiffundiert. In all diesen Fällen handelt es sich dann aber nur um einen sekundären Effekt. Abb. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der Versuche. Das Mengenverhältnis der entstehenden

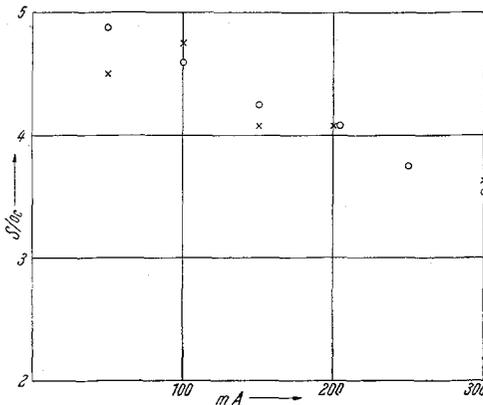


Abb. 4. Das Verhältnis  $S:oc$  in Abhängigkeit von der Stromstärke. × 8 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ○ 10 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bedingungen die Ausbeute oder der Reaktionsmechanismus von der räumlichen Ausdehnung des Ortes der Reaktion abhängen sollte. Es ist allerdings möglich, daß infolge der verschiedenen Stromstärke die Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, nicht immer ganz konstant zu halten sind; ebenso ist es möglich, daß das an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas entstehende Peroxyd verschieden rasch in das

Produkte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ist übrigens ebenfalls von der Stromstärke unabhängig. Die Versuche wurden mit 8 n und 10 n Schwefelsäure durchgeführt. In beiden Fällen wurden die gleichen Ergebnisse gefunden.

4. Versuche über die Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von Gasdruck in der Glimmentladung. Bei obigen Versuchen war es aufgefallen, daß die Streuung der Versuchspunkte scheinbar durch

die Veränderung des Druckes im Entladungsgefäß verursacht war. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche über den Einfluß des Druckes angestellt. Es wurde tatsächlich eine Abhängigkeit der Ausbeute vom Druck gefunden. Ebenso ist das Verhältnis  $S:s_2$ , also die relative Aus-

beute an *Caro*-Säure sehr druckabhängig. Im Gebiet über 15 mm Hg ist die Änderung nicht sehr wesentlich, aber bei tieferen Drücken ist ein starkes Ansteigen der Gesamtausbeute und des Verhältnisses  $S : s_2$  festzustellen. Für Drücke unter 10 mm Hg mußte die Elektrolytflüssigkeit gekühlt werden. Es wurden Temperaturen bis  $-12^\circ\text{C}$  und Drücke bis 3 mm Hg erreicht. Während der Elektrolyse kann man allerdings nur schwer Temperatur und Druck konstant halten. Bei sinkendem Druck vergrößert sich der Glimmfleck, bis er bei etwa 7 mm Hg die Glaswand berührt. Von da an beginnt die anfangs angestiegene Ausbeute

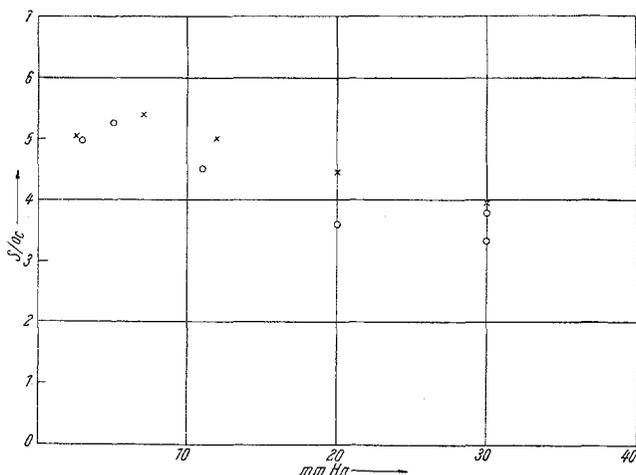


Abb. 5. Das Verhältnis  $S : o_c$  in Abhängigkeit vom Gasdruck im Glimmbogen.  $\circ$  8 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\times$  10 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

an aktivem Sauerstoff etwas zu sinken. Vermutlich wird die Entladung durch die Glaswand gestört. Man kann dies auch als Beweis dafür gelten lassen, daß der größte Teil des Wasserstoffperoxyds sich direkt im Glimmbogen bildet und nur in geringem Maße in größerer Entfernung vom Glimmbogen aus aktivem Wasserstoff bzw. OH-Radikalen. Die in früheren Arbeiten beschriebenen Versuche über den Einfluß der Glaswand auf die Menge des entstehenden Knallgases<sup>5</sup> können nun dahin ergänzt werden, daß auch die Menge des entstehenden Wasserstoffperoxyds von dem Einfluß der Glaswand abhängt. Die Druckabhängigkeit der Peroxydausbeute wurde für 8 n und 10 n Schwefelsäure bestimmt. Es ergibt sich in beiden Fällen im wesentlichen das gleiche Bild, nur ist bei 10 n Schwefelsäure im Druckbereich von 10 bis 30 mm Hg die Gesamtausbeute etwas besser. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Der Anteil der *Caro*-Säure ist von der Konzentration der Säure völlig unabhängig, steigt aber mit sinkendem Druck von 40 bis ungefähr

12 mm langsam, von 12 mm Hg zu noch tieferen Drücken sehr rasch an. Abb. 6 zeigt die relative Ausbeute an Caro-Säure in Abhängigkeit vom Druck. Weiters wurde noch festgestellt, daß die Brennspannung mit sinkendem Druck abnimmt. Dies hat zur Folge, daß der Nutzeffekt noch stärker ansteigt, als durch das Ansteigen des Verhältnisses  $S/o_c$  allein schon bedingt ist. Einen gleichen Effekt erzielt man

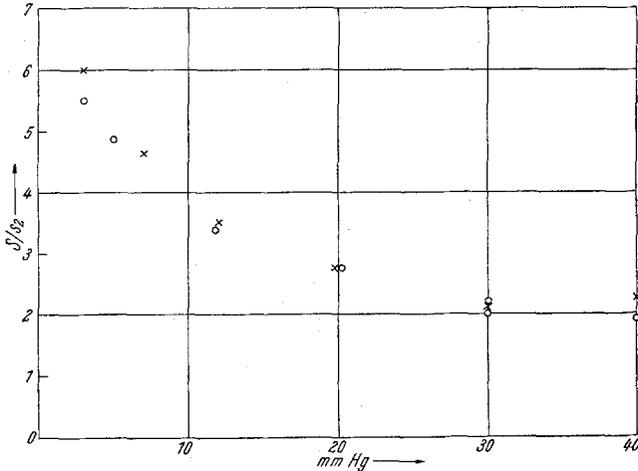


Abb. 6. Das Verhältnis  $S : s_2$  in Abhängigkeit vom Gasdruck im Glimmbogen.  $\times$  8 n  $H_2SO_4$ .  $\circ$  10 n  $H_2SO_4$ .

durch Verringerung des Elektrodenabstandes. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß der räumliche Maßstab für alle Entladungsvorgänge die mittlere freie Weglänge ist und dadurch eine Druckerniedrigung einer Änderung des Elektrodenabstandes gleichkommt. Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit des Energieverbrauches für 1 kg Wasserstoffperoxyd vom Druck und die Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Ausbeuten von 3 Versuchen, bei denen der Abstand der im Gasraum befindlichen Anode von der Flüssigkeitsoberfläche um je 1,5 mm verändert wurde.

Tabelle 2.

| Versuchs-Nr. | $S : o_c$ | kWh/1 kg $H_2O_2$ | Brennspannung (V) | Abstand (mm) |
|--------------|-----------|-------------------|-------------------|--------------|
| 1            | 4,70      | 172               | 500               | 2            |
| 2            | 4,77      | 174               | 520               | 3,5          |
| 3            | 4,32      | 189               | 530               | 5            |

5. Der Einfluß der Gasatmosphäre. Im Gasraum über der Elektrolytflüssigkeit sind Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf vorhanden.

Man kann deren Mengenverhältnis zunächst dadurch ändern, daß man bei konstant gehaltenem Gesamtdruck die Flüssigkeit kühlt. Dadurch sinkt der Partialdruck des Wassers. Weiters kann man durch Einleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff den Partialdruck des einen oder anderen Gases erhöhen. Mittels eines einfachen Druckreglers kann man immer dafür sorgen, daß sich der Gesamtdruck nicht ändert. Durch Einleiten von Sauerstoff änderte sich die Peroxydausbeute nicht, aber die Brennspannung des Glimmbogens änderte sich sehr stark. Die Versuche wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bei einem Gesamtdruck von

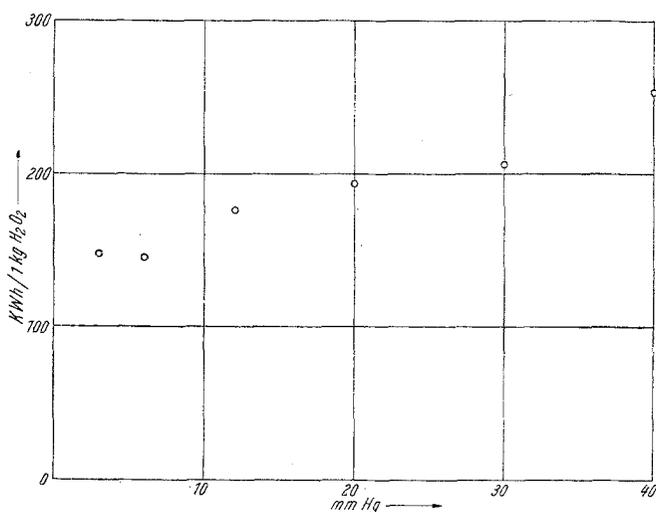


Abb. 7. Abhängigkeit des Energieverbrauches für 1 kg Wasserstoffperoxyd vom Druck bei 10 n Schwefelsäure.

10 Torr durchgeführt. Man findet, daß bei Einleiten von Sauerstoff die Brennspannung des Bogens bei 440 Volt liegt, ohne Einleiten von Sauerstoff liegt sie bei 520 Volt. Dies macht eine Senkung des Energieverbrauches von ungefähr 15% aus. Dieselben Versuche unter Verwendung von Wasserstoff wurden etwas anders durchgeführt: Es wurde der kathodisch entstehende Wasserstoff direkt durch den Gasraum des Gefäßes geleitet. Die Brennspannung des Bogens konnte hierbei bis auf 410 Volt gesenkt werden. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde bei diesen Versuchen durch ein Thermometer gemessen. Man sieht aus folgender Tabelle 3, wie sich die Brennspannung mit der Temperatur der Flüssigkeit ändert. Bei 10 n Schwefelsäure, 100 mA und einem Druck von 12 Torr wurden folgende Ergebnisse gefunden (siehe Tabelle 3).

Dieser Versuch zeigt, daß der Wasserdampfgehalt des Gasraumes die Brennspannung des Glimmbogens beeinflusst.

6. *Versuche mit benetzter Glaswand.* Auf Grund der Versuche über den Einfluß der Glaswand wurde angenommen, daß im Gasraum angeregte Wassermolekel bzw. OH-Radikale und H-Atome entstehen und diese dann an der Flüssigkeitsoberfläche eine Reaktion bewirken. Wenn sie aber an die Glaswand treffen, werden sie durch Rekombination und Energieabgabe unwirksam.

Läßt man nun über die Glaswand Elektrolytflüssigkeit

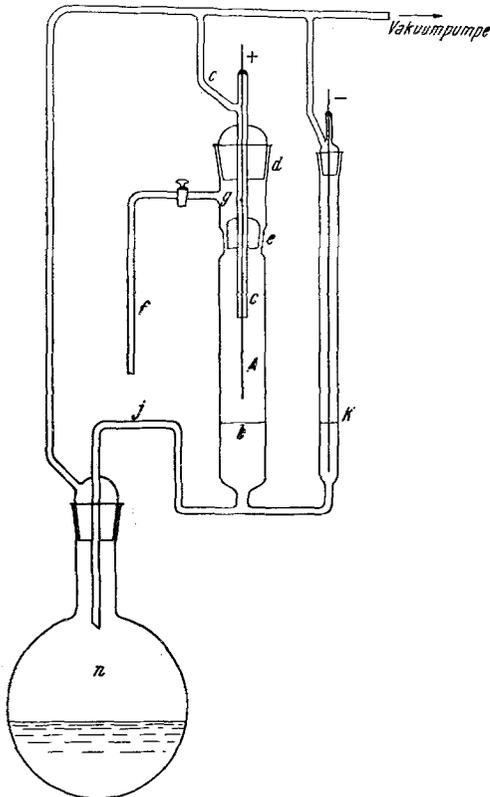


Abb. 8.

Evakuiert wird der Anodenraum durch das Rohr *c*. Das Absaugrohr mit Elektrode ist mittels des Schliffes *d* in die Apparatur eingesetzt. Der Schliff *e* ist so ausgeführt, daß er nicht ganz fest sitzt, sondern einen kleinen Spalt frei läßt. Er dient zur gleichmäßigen Verteilung der Flüssigkeit über die Glaswand. Der Elektrolyt wird durch das mit einem Hahn verschließbare Rohr *f* in den Raum *g* eingesaugt und fließt dann durch den schmalen Spalt bei *e* langsam über die Wand herunter. Die Flüssigkeit fließt durch den Überlauf *j*, der eine konstante Höhe des Flüssigkeitsspiegels *b* gewährleisten soll, in das Gefäß *n* ab. *K* ist die Silberkathode. Der Kathodenraum und das Gefäß *n* müssen mit dem Vakuum in Verbindung stehen.

Die Versuchsergebnisse mit dieser Apparatur schwanken sehr stark,

Tabelle 3.

| Brennspannung<br>(Volt) | Temperatur<br>(° C) |
|-------------------------|---------------------|
| 410                     | — 11                |
| 430                     | — 9                 |
| 450                     | — 6                 |
| 460                     | — 3                 |
| 470                     | 0                   |

fließen, so müßte die Ausbeute an aktivem Sauerstoff dadurch erhöht werden, da der störende Einfluß der Wand ausgeschaltet ist. Dies wurde nun in folgender Apparatur (Abb. 8) versucht.

Der Glimmbogen brennt zwischen der Anode *A* und der Flüssigkeitsoberfläche *b*.

es ist aber bei allen Versuchen eine sehr gute Stromausbeute festzustellen. Das Verhältnis  $S : o_c$  beträgt bei 3 Versuchen der Reihe nach: 7,6, 6,15 und 5,4.

Eine andere Methode, den Einfluß der benetzten Glaswand zu prüfen, war, Flüssigkeit durch Einblasen eines Gases an die Wand zu verspritzen, wobei die Anode mit einem Schutzrohr aus Glas umgeben wurde. Bei diesen Versuchen war die Ausbeute sehr schwankend und im allgemeinen verhältnismäßig schlecht. Es ist eben schwierig, bei der hier angeführten apparativen Anordnung der Wand dauernd frische Elektrolytlösung zuzuführen, ohne die Glimmentladung zu stören.

Im Zusammenhang mit obigen Versuchen war es auch interessant festzustellen, wo eigentlich die Hauptmenge an Perverbindungen entsteht, bzw. ob überhaupt in größerer Entfernung vom Glimmfleck, der ungefähr einen Kreis mit einem Durchmesser von 1 bis 2 cm bildet, noch die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachzuweisen ist. Es wurde daher dem Elektrolyten Titanschwefelsäure zugesetzt und beim Einschalten des Stromes die Entstehung der Gelbfärbung beobachtet. Es zeigt sich sofort eine Gelbfärbung unter dem Glimmfleck. Das entstehende Produkt ist deutlich spezifisch schwerer als der Elektrolyt, da es in einem kontinuierlichen Strom vom Glimmfleck zum Boden des Gefäßes absinkt und sich dort ansammelt. Bei verdünnter Schwefelsäure (etwa 2 n) tritt sofort starke Gelbfärbung im ganzen Gefäß ein. Es bildet sich also gleich mehr Wasserstoffperoxyd, während bei konzentrierterer Säure (10 n) die Gelbfärbung anfänglich schwach ist und erst später intensiver wird. Dies deutet darauf hin, daß sich zuerst nur Perschwefelsäure bildet, die dann durch Hydrolyse in Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure übergeht. Der Hauptort der Entstehung der Perverbindungen liegt somit direkt unter dem Glimmfleck. Beim Einschalten des Stromes kann man aber auch an der Flüssigkeitsoberfläche in größerer Entfernung vom Glimmfleck eine plötzliche Gelbfärbung beobachten. Dies beweist, daß auch in größerer Entfernung vom Glimmbogen freie Radikale vorhanden sind und die Entstehung von Perverbindungen verursachen. Allerdings ist dieser Effekt gering.

7. *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Oxydation.* Genau so wie die physikalischen Bedingungen, unter denen der Glimmbogen brennt, wird auch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Peroxydausbeute einen Einfluß haben. In früheren Arbeiten über Glimmlichtelektrolyse wurden Reduktionen und Oxydationen beobachtet, wobei die Stromausbeute je nach Art des Elektrolyten in sehr weiten Grenzen schwankte. Für unsere Zwecke von Bedeutung ist die Tatsache, daß ein Zusatz von Kaliumbisulfat bei 2 n und 4 n Schwefelsäure die Menge der entstehenden Perverbindungen erhöht. Ebenso bewirkt eine Zunahme der Schwefelsäurekonzentration

tration eine höhere Ausbeute. Die systematische Untersuchung dieser Tatsache zeigte folgende Ergebnisse: Die Peroxydausbeute steigt bei reiner Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 10 n rasch an, erreicht ihr Maximum bei 15 n und sinkt dann wieder. Die Verschlechterung der Ausbeute bei hohen Konzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure zum Teil zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Die Schwefeldioxydbildung setzt aber schon bei Konzentrationen unter 11 n merklich ein. Setzt man dem Elektrolyten Sulfate zu, so steigt die Ausbeute an Peroxyd. Da Sulfate in der verdünnten Schwefelsäure besser löslich sind als in der konzentrierteren, ist bei verdünnter Säure durch Sulfatzusatz eine bessere Steigerung der Ausbeute zu erzielen. Das Kation scheint keinen besonderen Einfluß auszuüben, da bei Zusatz gleicher Mengen an  $\text{SO}_4$ -Ion ziemlich gleiche Werte erhalten werden. Das eben Gesagte soll Tabelle 4 veranschaulichen.

Tabelle 4.  
Die Zahlen bedeuten das Verhältnis  $S : o_c$ .

| Zusatz Mol/Liter                             | Äquivalente Schwefelsäure pro Liter |     |     |     |      |      |      |      |      |  |
|--|-------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|--|
|  | 2                                   | 4   | 6   | 8   | 10   | 11   | 13   | 15   | 20   |  |
| Ohne Zusatz .....                            | 1,8                                 | 3,3 | 4,0 | 4,4 | 4,9  | —    | 5,45 | 5,45 | 3,63 |  |
| 0,153 Mol $\text{MgSO}_4$ .....              | —                                   | —   | —   | —   | —    | 5,21 | 5,55 | 5,66 | —    |  |
| 0,153 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ..... | —                                   | —   | —   | —   | 5,4  | 5,66 | 5,65 | 5,64 | —    |  |
| 0,153 Mol $\text{K}_2\text{SO}_4$ .....      | 5,4                                 | 5,2 | —   | 6,4 | 5,38 | 5,63 | —    | —    | —    |  |

Die im linken Teil der Tabelle 4 umrandeten Werte sind früheren Arbeiten entnommen. Sie sind nicht genau unter den gleichen Bedingungen gewonnen worden wie die anderen Werte, können aber zu einem Vergleich ohne weiteres herangezogen werden. Die Sulfatzusätze im umrandeten Teil gehen bis zur Sättigung. Bei den übrigen Versuchen wurden einheitlich 0,153 Mol zugesetzt. Durch Zusatz von äquivalenten Mengen von Kalium- oder Ammonphosphat zum Elektrolyten gelang es nicht, bessere Ausbeuten zu erzielen, als mit Sulfatzusatz. Eine höhere Konzentration der Schwefelsäure (15 bis 20 n) hat vor allem zur Folge, daß sich mehr Wasserstoffperoxyd und *Caro*-Säure bildet. Es liegt dies daran, daß eine konzentriertere Säure die Hydrolyse der primär entstehenden Perschwefelsäure beschleunigt<sup>6</sup>.

Diese Versuche lassen die Vermutung zu, daß bei der Glimmlicht-elektrolyse eine bestimmte maximale Ausbeute nicht überschritten werden kann. Die höchsten Werte in Tabelle 4 liegen mit nur einer Ausnahme alle bei ungefähr 5,5. Verschiedene, die Ausbeute erhöhende Faktoren

<sup>6</sup> H. Palme, Z. anorg. allg. Chem. 112, 97 (1920).

addieren sich nicht. Dies wurde auch schon oben bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Peroxydbildung gefunden (bei 8 n Schwefelsäure bewirkt die Senkung des Druckes in der Glimmentladung eine stärkere Verbesserung der Ausbeute als bei 10 n Schwefelsäure).

### Zusammenfassung.

Es wurde die Frage untersucht, ob es möglich ist, bei der Glimmlichtelektrolyse die Ausbeute an aktivem Sauerstoff zu erhöhen. Hierbei ergab sich, daß unter verschiedenen Bedingungen eine Erhöhung erzielt werden kann. Es scheint allerdings, daß eine bestimmte maximale Ausbeute nicht überschritten werden kann. Die Ergebnisse im einzelnen sind folgende:

1. Bei der Glimmlichtelektrolyse von Schwefelsäure halten sich Oxydation und Reduktion das Gleichgewicht, sobald eine bestimmte Konzentration an aktivem Sauerstoff erreicht ist. Bei 2 n Schwefelsäure liegt diese Konzentration bei 0,07%; bei 8 n Schwefelsäure über 0,2%.

2. Reine Reagenzien und fettfreie Glaswand ermöglichen eine bessere Ausbeute.

3. Kühlung des Elektrolyten und geringer Druck in der Entladung bewirken eine höhere Ausbeute.

4. Erhöhung der Stromstärke wirkt sich ungünstig aus.

5. Einleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff in die Glimmentladung bewirkt eine Senkung der Elektrodenspannung bis zu 15% und somit eine Senkung des Energiebedarfes.

6. Benetzung der Glaswand mit Elektrolytflüssigkeit verhindert die Rekombination der auf sie auftreffenden freien Radikale bzw. Atome, welche dadurch der Reaktion nicht entzogen werden. Es ergibt sich dadurch eine geringe Ausbeuteverbesserung.

7. Zusatz von Sulfaten und Erhöhung der Säurekonzentration bewirken eine Verbesserung der Ausbeute an aktivem Sauerstoff. Beide Effekte addieren sich aber nicht.