

Glimmlichtelektrolyse. XXVI*.

Oxydationen und Reduktionen in der Glimmlichtelektrolyse.

Von

W. Kohl und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Das Verhalten folgender oxydierbarer Salze wird untersucht: MnSO_4 , K_2CrO_7 , NaHSO_3 , NaH_2PO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nach den bisherigen Untersuchungen ist eine hohe Konzentration an H-Atomen bei der G. E. vorhanden. Trotzdem gelingt es nicht, H_3AsO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu reduzieren; dabei beträgt die Zahl der Wasserstoffatome, welche die Oberfläche treffen, 10^{18} sec/cm² bei einem Energieaufwand von 0,25 kW.

I. Wie in XXV bedeuten: S die Summe des vom System aufgenommenen Sauerstoffes, ausgedrückt in ml Sauerstoff; o_c die aufgewendeten Coulomb, ausgedrückt in ml Sauerstoff; S/o_c ist demnach ein Maß für die Oxydation, ausgedrückt in *Faraday*-Äquivalenten.

1. Die bisher besprochenen Substanzen FeSO_4 , SnCl_2 und H_3AsO_3 sind alle leicht oxydierbar und die gebildeten Oxydationsprodukte stabile Verbindungen. Es war nicht ohne Interesse, zu sehen, wie sich *schwer* oxydierbare Stoffe verhalten.

Als Vertreter einer solchen Gruppe wurde *Mangansulfat* verwendet. Schon in einer früheren Arbeit¹ wird erwähnt, daß aus neutraler Mangan(II)-chloridlösung ein brauner, jodabscheidender Niederschlag ausfällt. Hierüber wurden nun systematische Untersuchungen angestellt. Sofort nach dem Einschalten des Stromes scheiden sich direkt unter dem Glimmfleck hellbraune Flocken aus, die später

* XXV: Mh. Chem. 84, 498 (1953).

¹ A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem. 166, 343 (1933).

dunkel werden. Die Zusammensetzung des Niederschlages wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt²; er ist eine Mischung aus 22% Mn_2O_3 und 78% MnO_2 . Der Niederschlag gibt bei der Behandlung mit konzentrierter Phosphorsäure eine tiefviolette Färbung. Dies ist nach *Mayer* und *Kanters*³ ein sicherer Nachweis für dreiwertiges Mangan⁴. In der Abb. 1 sind einige Oxydationswerte aufgetragen, einerseits für eine Lösung von Mangansulfat allein, andererseits für $MnSO_4$ -Lösungen mit Zusatz von Schwefelsäure oder $(NH_3 + NH_4Cl)^3$. Eine eindeutige, durch Δn gekennzeichnete Oxydation liegt nicht vor, da sich eine feste Phase abscheidet, welche die Oberfläche blockiert. Dies kommt in der Abb. 1 deutlich zum Ausdruck. Bezüglich Δn siehe XXV*.

2. Verhalten einer *Chromitlösung*: Sie wird in alkalischer Lösung zu Chromat oxydiert:

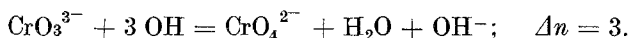


Tabelle 1.

Versuchsdauer 1 Std., 60 mA,
480 Volt, 155 Coulomb,
12 Torr; Konz.: Mol/l.

$c_{Cr^{III}}$	c_{KOH}	S/o_c
0,022	0,35	3,3
0,085	1,4	7,3
0,174	1,4	7,0

Dieser Oxydationsvorgang vollzieht sich jedoch nicht einfach bzw. eindeutig. Das ersieht man daraus, daß die Kurve S/o_c als Funktion von c aufgetragen, eine Tangente gibt, die im Koordinatenursprung mit der Abszissenachse nicht den Winkel einschließt, der $\Delta n = 3$ entspricht, sondern einem zwischen $\Delta n = 1$ und $\Delta n = 2$ liegenden Werte.

3. Verhalten von *Natriumhydrosulfit*:



Da eine Sulfitlösung im Vakuum SO_2 abspaltet, muß dies bei der Elektrolyse berücksichtigt werden. Das abziehende Gas wurde im Wäscher absorbiert⁵. Hier befindet sich eine titrierte Lauge, die Wasserstoffperoxyd enthält. Der Unterschied des Titers vor und nach dem Versuch gibt die abgesaugte Menge Schwefeldioxyd. Die Oxydation ist nach Abzug der Korrektur ziemlich bedeutend. Wie die Kurve in Abb. 1 zeigt, ist der Verlauf auch dieser Oxydation nicht einfach, denn es sollte dann $\Delta n = 2$ sein, was nicht der Fall ist. Das ist zu erwarten, da man es mit einem Salz zu tun hat, welches bei der Elektrolyse ein Gas abspaltet; die abgeleiteten Gesetze⁶ gelten jedoch nur für nichtflüchtige Stoffe.

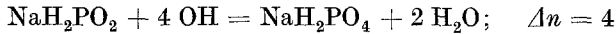
² *W. Kohl*, Dissertation Univ. Wien (1952).

³ *J. Mayer* und *R. Kanters*, Z. anorg. Chem. 185, 177 (1922).

⁴ Doch wird das Bestehen von dreiwertigem Mangan bezweifelt. *W. Klemm*, Angew. Chem. 63, 396 (1951).

⁵ Apparatur: *W. Kohl* und *A. Klemenc*, Mh. Chem. 82, 1041 (1951).

⁶ *A. Klemenc* und *W. Kohl*, Mh. Chem. 84, 498 (1953). Auffallend ist das Ansteigen von S/o_c mit zunehmender Konzentration. Es ist möglich,

4. Die Oxydation von *Natriumdihydrogenphosphat*, NaH_2PO_2 :

verläuft ganz den Erwartungen entsprechend, wie dies auch in der Abb. 1 zum Ausdruck kommt. Das gleiche Ansteigen des Wertes S/o_c bei höheren Konzentrationen wäre vielleicht so zu erklären, wie unter ⁷ angegeben.

5. *Phosphorige Säure*, H_3PO_3 . Die Oxydation erfolgt glatt nach:

wie dies ebenfalls in der Abb. 1 zu sehen ist.

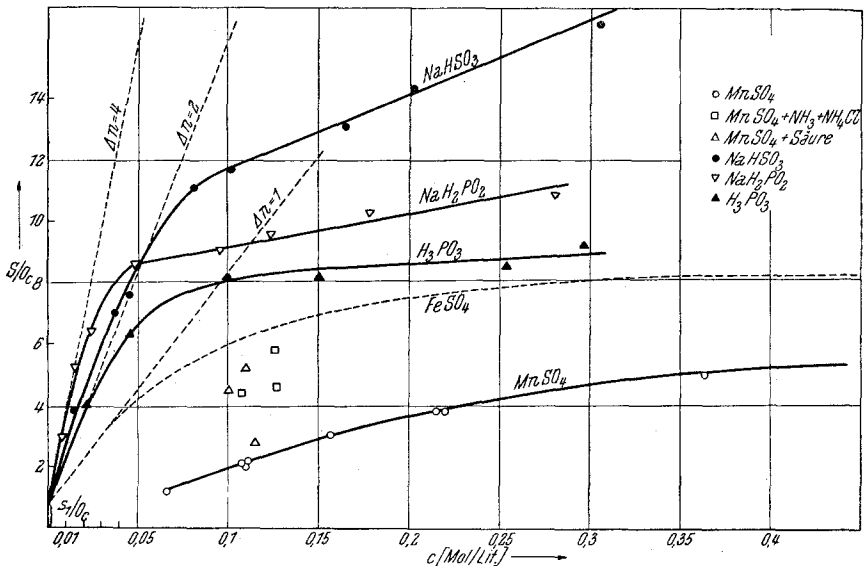
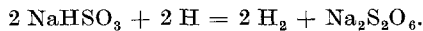


Abb. 1. Oxydationswerte S/o_c für vier oxydierbare Stoffe. — Als Eichkurve ist die Oxydation von Eisen(II)-sulfat eingezeichnet, dessen Oxydation nach der Gleichung $\text{Fe}^{++} + \text{OH} = \text{Fe}^{+++} + \text{OH}^-$ mit $\Delta n = 1$ verläuft⁶. Man sieht dadurch besonders anschaulich die scharfe Kennzeichnung der Vorgänge nach dem Werte der Ladungsänderung Δn .

6. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Das Komplexsalz wird oxydiert, doch scheint die Oxydation kein einheitliches Produkt zu liefern. Es wurde deshalb von einer weiteren Verfolgung der Reaktion abgesehen.

daß hier eine Oxydation des abgespaltenen Schwefeldioxyds erfolgt. Auch die Bildung von Dithionat wäre möglich:

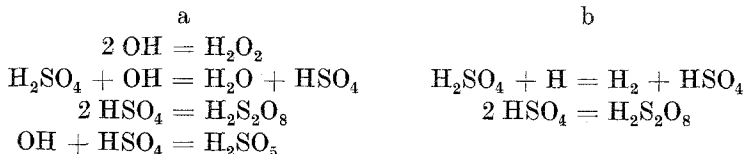


⁷ Es wäre eine Reaktion, analog der Bildung der Peroxydischwefelsäure, denkbar, die sich erst bei höheren Konzentrationen auszuwirken beginnt.

II. Daß man es bei der G. E. mit *zwei* aktiven Bestandteilen zu tun hat, ist schon mehrfach betont worden. Es soll hier zusammenhängend noch einmal das Notwendigste gesagt werden mit ergänzenden Bemerkungen.

1. Wenn man 2 n H₂SO₄ elektrolysiert, so erhält man drei Oxydationsprodukte: Wasserstoffperoxyd, Carosäure und Peroxydischwefelsäure. Wird die gleiche Lösung bei Gegenwart von 10⁻³ Mol HCl/l elektrolysiert, so fällt die Konzentration des Wasserstoffperoxyds und die der Carosäure um 40 bzw. 20%, während sich die der Peroxydischwefelsäure nur um 5% ändert⁸.

Diese Feststellung hat folgende Bedeutung: Es können sich genannte Stoffe nach den Reaktionswegen a oder b bilden:



Während für die Bildung der Peroxydischwefelsäure zwei Wege nach a oder b möglich sind, ist für die Entstehung von Wasserstoffperoxyd und Carosäure das Vorhandensein von OH-Radikalen notwendig⁹. Nachdem sich gezeigt hat, daß die Gegenwart von Chlorionen ($c = 10^{-3}$ Mol/l) in der Lösung die Bildung von Peroxydischwefelsäure nur sehr wenig beeinflußt, ist es naheliegend, daß die Bildung der letzteren nach der Gleichungsfolge b vor sich gehen wird. Bei höherer Konzentration der Chlorionen ($c = 10^{-2}$ Mol/l) wird dann auch die Bildung der Peroxydischwefelsäure sehr stark vermindert. Es ist verständlich, daß auch die Reaktionsfolge b durch einen 10mal geringeren Chlorgehalt schon etwas beeinflußt werden kann, wie dies ja auch gefunden wird. Vorgänge

Tabelle 2. Oxydation von Fe(II)-chloridlösung und Fe(II)-sulfatlösung.
Versuchsdauer 1 Std., 60 mA, 500 Volt, 170 Coloumb, 13 Torr;
Konzentrationen: Mol/l.

C _{FeCl₂}	C _{H₂SO₄}	C _{H₃PO₃}	S/o _c	Reine wäßrige Lösung	
				FeSO ₄	S/o _c
0,12	—	—	6,5	0,11	6,5
0,12	1,0	—	5,4	0,08	5,4
0,08	—	—	5,6	—	—
0,08	—	0,66	4,8	—	—

⁸ A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem. **182**, 91 (1938).

⁹ A. Klemenc, Z. anorg. Chem. **240**, 167 (1939); Z. physik. Chem. **183**, 297 (1939).

nach a und b sind nicht Reaktionen eines Redoxsystems, da kein Übertritt von Elektronen erfolgt.

2. Eine Lösung von Fe(II)-chlorid in Wasser oder in einer 1 m H_2SO_4 -Lösung geben bei der Elektrolyse fast den gleichen S/o_c -Wert.

In reiner wäßriger Lösung bildet sich Wasserstoffperoxyd, das für die Oxydation zur Verfügung steht⁶. Eisen(II)-chlorid wird in gleichem Ausmaß oxydiert wie Eisen(II)-sulfat. Warum jedoch in 1 m H_2SO_4 der Wert von S/o_c sogar kleiner ist, wo gerade eine Zunahme zu erwarten ist, wäre noch zu klären.

Die im vorstehenden beschriebenen Vorgänge sind nur möglich, wenn eine Bildung von Wasserstoffperoxyd und Oxydationsprodukten in der Schwefelsäure- bzw. Phosphorsäurelösung vollständig unterdrückt wird, denn sonst müßten vorhandene Fe(II)-Ionen oxydiert werden. Die Konzentration ist in den Beispielen, die in der Tabelle 3 angegeben sind, bereits so groß, daß nun auch keine Peroxydischwefelsäure gebildet werden kann. Nach den Beobachtungen von *Klemenc* und *Kalisch* genügt eine Chloridkonzentration 10^{-2} Mol/l, um die Bildung von Wasserstoffperoxyd, Carosäure, Peroxydischwefelsäure fast vollständig zu verhindern. Dies ist, was nachträglich betont werden soll, übrigens auch ein Zeichen dafür, daß in der Zone des Kathodenfalles kein Wasserstoffperoxyd gebildet wird, wie dies auch *Frost* und *Oldenburg*¹⁰ nachgewiesen haben. Denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein im Kathodenfall gebildetes Wasserstoffperoxyd beim Auftreffen auf die Flüssigkeitsoberfläche sich nur dann nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ zersetzt, wenn die Lösung 10^{-2} Mol/l Chloridionen gelöst enthält.

3. Wie gezeigt wurde⁶, bildet sich bei der G. E. von Arseniger Säure im Kathodenfall Arsenwasserstoff, dessen Entstehung nur über atomaren Wasserstoff möglich ist. Dieser Arsenwasserstoff wird durch atomaren Wasserstoff nach der Gleichung $\text{AsH}_3 + \text{H} = \text{As} + 2 \text{H}_2$ wieder zersetzt. Es bildet sich an den Glaswänden des Elektrolysengefäßes ein Arsenspiegel.

4. Mit Zugrundelegung der Gleichungen findet man aus zwei Versuchen mit zwei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen

$$\frac{dS_1}{dt} = k_1 \cdot 1 c^{\circ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot i,$$

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1 \cdot 2 c^{\circ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot i.$$

Sind die Stromstärken in beiden Versuchen gleich, so hat man — die Konzentration in der Oberfläche c° ist \sim Molarität m —:

$$dS_1/dS_2 = 1 c^{\circ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 c^{\circ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_1/m_2 = S_1/S_2.$$

¹⁰ *A. A. Frost* und *O. Oldenburg*, *J. Chem. Physics* 4, 642 (1936); *J. Physic. Chem.* 49, 239 (1937).

Zur Prüfung dieser Beziehung sind eine 0,3 m und 1 m Schwefelsäure untersucht worden. Man findet in verschiedenen Zeitintervallen (Min.):

	10'	20'	40'	60'	
$m_1 = 0,36$	1,9	3,6	6,1	7,9	S_1
$m_2 = 1,0$	4,1	7,1	14,1	21	S_2
	0,46	0,51	0,43	0,37	S_1/S_2
$(S_1/S_2)_{\text{mittel}} = 0,41$			$m_1/m_2 = 0,36$		

also eine genügende Übereinstimmung.

5. In der Entladung ist das *Balmer-Spektrum* sehr intensiv¹¹. Wenn man die Bildung der Peroxydischwefelsäure nach der Reaktionsfolge b in einem konkreten Falle ausrechnet, so findet man die Zahl der pro Sek. die Oberfläche treffenden Wasserstoffatome 10^{18} sec/cm² bei einem Energieaufwand von 0,25 kW. Dieser Wert ist aber gleich dem, der sich ergibt, wenn eine Oxydationsreaktion zugrunde gelegt wird, die außer Zweifel über OH-Radikale verläuft.

6. Die Dissoziation des Wassers erfolgt nach der Gleichung



mit der Einstellung des Gleichgewichtes.

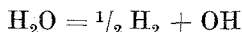
$$K = \frac{p_{\text{H}} \cdot p_{\text{OH}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Unter den Bedingungen der G. E. ist $p_{\text{H}_2\text{O}}$ konstant. Hiermit ergibt sich

$$K' = p_{\text{H}} \cdot p_{\text{OH}}$$

Diese Beziehung verlangt $p_{\text{H}} = p_{\text{OH}}$. Dies ist auch experimentell festgestellt, wie gerade unter 5 ausgeführt.

Nun finden *Bonhoeffer* und *Reichardt*¹², daß die thermische Spaltung des Wassers bei 1900° K nach der Gleichung



verläuft. Da unter den Bedingungen der G. E. unzweifelhaft Wasserstoffatome vorhanden sind, muß die Temperatur im Kathodenfall wesentlich höher sein. Um das experimentelle Ergebnis zu verstehen, nach dem die Partialdrucke p_{H} und p_{OH} gleich sind, muß angenommen werden, daß die Temperatur bei etwa 5000° liegen wird, bei der eine fast vollständige Dissoziation der H₂-Molekel in H-Atome vorliegt.

Freilich ist der Begriff „Temperatur“ hier wesentlich zu modifizieren im Vergleich mit einem auf einer bestimmten Temperatur befindlichen Gas. Während im letzten Fall eine *Maxwell*-Verteilung der Geschwindigkeiten vorliegt, kann dies im Gebiete des Kathodenfalles unter den Be-

¹¹ W. R. Cousins, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 440 (1929).

¹² K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physik. Chem. 139, 75 (1928).

dingungen der G. E. nicht der Fall sein. Hier haben wir ein System mit einem in seinen Teilen recht unübersehbaren Temperaturfeld¹³.

III. Wie vorstehende Ausführungen zeigen, ist demnach sicher im Entladungsgebiet eine hohe Konzentration von atomarem Wasserstoff vorhanden. Trotz der hohen Konzentration ist eine Reduktion *nicht* zu beobachten.

Untersucht wurden: 1. *Arsensäure*. Über das Verhalten wurde bereits (*Klemenc* und *Kohl*) berichtet⁵. Über die Reduktion von Arsensäure liegen mehrfache Untersuchungen vor¹⁴.

2. *Cer(IV)-sulfat*. Es kann nur ganz geringfügige Reduktion beobachtet werden, die durch das gebildete Wasserstoffperoxyd erfolgt. Wir benützen dieses Verhalten, um die Konzentration des Wasserstoffperoxyds zur Zeit $t \rightarrow 0$ zu bestimmen^{6, 15}.

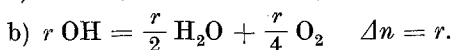
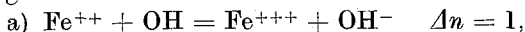
3. $K_3[Fe(CN)_6]$. Es erfolgt nur eine ganz geringfügige Reduktion, die sogar sehr scharf nachgewiesen werden konnte. Gibt man zur Lösung ein Fe(III)-salz, so müßte eine Reduktion des Hexacyanato-Fe(III)-komplexes durch Blaufärbung angezeigt werden. Die Reduktion des Fe(III)-salzes an der Kathode wird dadurch verhindert, daß diese mit einem Kolloidumhütchen umgeben ist, das den Übertritt von Fe(III)-ionen in die Lösung wirksam verhindert. Eine Glasfritte wäre dazu nicht geeignet.

4. $KMnO_4$. Es läßt sich keine merkliche Reduktion feststellen. Bei der Elektrolyse wird in neutraler Lösung eine geringe Reduktion beobachtet. Es bildet sich MnO_2 und Mn_2O_3 (weiteres siehe Dissertation *Kohl*²). Von einer ins einzelne gehenden Untersuchung wurde abgesehen.

5. $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 . Die hier beobachteten geringen Reduktionen sind lediglich auf das gebildete Wasserstoffperoxyd zurückzuführen. An der Kathode wird CrO_3 zu Chromichromat $Cr_2(CrO_4)_3$ reduziert. Gleiches muß natürlich auch mit $K_2Cr_2O_7$ geschehen¹⁶.

IV. Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Die Oxydation gelöster Stoffe verläuft bei der G. E. auf zwei Wegen:



Nach b erfolgt eine effektive Aufnahme von Sauerstoff im System.

¹³ *A. v. Engel* und *M. Steenbeck*, Gasentladungen, Bd. I, 1934, S. 164ff.

¹⁴ *B. Neumann*, Chem.-Ztg. **30**, 33 (1906). — *B. B. Richardson*, Z. anorg. Chem. **84**, 282 (1914). — *L. W. McKay*, Chem.-Ztg. **14**, 599 (1890). — Ein ausführliches Referat über Reduktion zu AsH_3 : *W. v. Lloyd*, Trans. Faraday Soc. **27**, 89 (1931).

¹⁵ *L. M. Dennis* und *P. A. van der Meulen*, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1965 (1915). Über elektrolytische Reduktion von Cer(IV)-salzen ist anscheinend nichts bekannt. *Dennis* und *van der Meulen* haben sich zwar eingehend mit Cer(III)-salzen beschäftigt und ihre Oxydation an der Anode zu $Ce(OH)_4$ studiert, doch läßt sich aus den mitgeteilten Daten nichts über das Verhalten eines Cer(IV)-salzes an der Kathode ableiten.

¹⁶ *F. Morges*, C. r. acad. sci., Paris **87**, 15 (1878). — *R. Ihle*, Z. physik. Chem. **22**, 120 (1897).

2. Beide Oxydationstypen lassen sich in einer Kurve darstellen, in welcher die Konzentration c° in Abhängigkeit von S/o_c aufgetragen wird. Die Steigung der Tangente im Koordinatenursprung hängt vom Wert Δn ab. Ist dieser Wert eine ganze Zahl, so ist der Oxydationsverlauf einheitlich, sonst nicht. Man braucht, um dies zu finden, eine Eichkurve. Am besten wählt man die, welche sich bei der Oxydation von Eisen(II)-sulfat ergibt, da hier $\Delta n = 1$ ist und der Oxydationsverlauf nur eindeutig sein kann.

3. Bei einem Energieaufwand von 0,25 kW beträgt die Zahl der H-Atome, welche die Oberfläche treffen, etwa 10^{18} sec/cm².

4. Es werden fünf reduzierbare Stoffe untersucht. In keinem Fall wird Reduktion beobachtet. Es wird demnach unter den Bedingungen der G. E. die Energie für den Vorgang $H = H^+ + e^-$ nicht aufgebracht. Diese Erkenntnis ist deshalb von Bedeutung, weil somit Oxydationen, die durch die Einwirkung von OH-Radikalen bewirkt werden, nicht durch H-Atome rückgängig gemacht werden können.

Vorstehende Untersuchungen sind unter Verwendung von Mitteln ausgeführt worden, die uns die *van 't Hoff-Stiftung* in Amsterdam zur Verfügung gestellt hat.