

Glimmlichtelektrolyse XXIII.

Zur Ermittlung des Grenzwertes für die Bildung des Wasserstoffperoxydes.

Von

W. Kohl und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Bei der Glimmlichtelektrolyse (G. E.) aller Elektrolytlösungen bildet sich stets Wasserstoffperoxyd. Dieses kann mit oxydierbaren Elektrolyten selbst reagieren oder es bildet sich ein stationärer Zustand aus, bei dem ebenso viel Wasserstoffperoxyd gebildet als zerstört wird. Es hat sich als notwendig ergeben, die Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd in einem Zeitpunkt zu kennen, in dem sein Gehalt noch sehr klein ist, also zur Zeit $t \rightarrow 0$. Es werden drei verschiedene Methoden verwendet, die alle den gleichen Wert geben. Die Bildung von Perphosphorsäuren ist bei der G. E. sehr wahrscheinlich.

Bei der Glimmlichtelektrolyse (G. E.) von wäßrigen Lösungen bildet sich stets Wasserstoffperoxyd. Dieses kann mit den in der Lösung befindlichen oxydierbaren Stoffen reagieren oder nach seiner Bildung sekundär wieder zerfallen. Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure z. B. bilden sich drei Oxydationsprodukte, Wasserstoffperoxyd (s_1), Carosäure (s_2) und die Peroxy-dischwefelsäure (s_3). Die Menge an Wasserstoffperoxyd ist von der anwesenden Schwefelsäure unabhängig, da sie sich auch in ganz reinem Wasser und anderen Elektrolytlösungen bildet. Die Konzentration der Oxydationsprodukte in der Schwefelsäure kann aber nur einen bestimmten Wert erreichen, da die G. E. diese auch zerstört. Es bildet sich nach einiger Zeit ein *stationärer* Zustand¹ aus, in

¹. Übersichtlich beschrieben bei A. Klemenc, Mh. Chem. 75, 42 (1944); 76, 38 (1944).

dem ebenso viel gebildet wie zersetzt wird. Es interessiert die gebildete Menge des Wasserstoffperoxyds zur Zeit $t \rightarrow 0$. Die Auffindung dieses Wertes kann nach folgenden Überlegungen erfolgen:

OH-Radikale, die Oberfläche treffend, werden an dieser adsorbiert. Die Reaktion der adsorbierten Radikale zu Wasserstoffperoxyd



erfolgt an der Oberfläche, so nehmen wir an, praktisch unendlich rasch, wodurch sich niemals eine Sättigung an OH-Radikalen an dieser einstellen kann. Sind oxydierbare Elektrolyte vorhanden, z. B. Fe^{II} -Salze, so erfolgt der Vorgang $\text{Fe}^{++} + \text{OH} = \text{Fe}^{+++} + \text{OH}^-$ ebenfalls sehr rasch; in einem solchen Falle kann natürlich kein Wasserstoffperoxyd gebildet werden.

Wird in einem bestimmten System, das keine oxydierbaren Elektrolyte enthält, der Gehalt an gebildetem Wasserstoffperoxyd gegen die Zeit t aufgetragen, so findet man die maximal mögliche Bildung durch Extrapolation einer experimentell aufgenommenen Kurve auf die Zeit $t \rightarrow 0$. Die Berechtigung dieser Extrapolation wird in einer folgenden Arbeit ausgeführt.

Der Mechanismus der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist noch nicht bekannt. Man kann jedoch sagen, daß es wahrscheinlich thermische Effekte sein werden. Ein Hinweis dafür läge vielleicht in der experimentell festgestellten Unabhängigkeit der Werte für s_1/o_e von der Stromstärke i . Aus der Gl. (1) folgt:

$$d(\text{H}_2\text{O}_2)/dt = k [\text{OH}]^2 = k' i^2.$$

Die thermisch im Glimmbogen gebildete Wärme ist ebenfalls proportional i^2 , was für die Zersetzung maßgebend ist. Das Verhalten der Chlorsäure und Chlorate ist ebenfalls auf thermische Einwirkung zurückzuführen².

1. *Verdünnte Schwefelsäure.* Hier bilden sich die oben angegebenen Oxydationsprodukte. Je verdünnter die Säure, um so geringer ist der Anteil an Carosäure und Peroxy-dischwefelsäure.

2. *Besonders geeignet ist eine Cer(IV)-Sulfatlösung.* Cer(IV)-Salze werden durch Wasserstoffperoxyd zu Cer(III)-Salzen reduziert, während etwa gebildete Perschwefelsäure keine Wirkung auf Ce(IV)-Salz ausübt. Man braucht also nur nach erfolgter Elektrolyse den gefundenen Wert für $S = s_1$ zu setzen und erhält, nach Berücksichtigung der angewendeten Coulomb, den gesuchten Wert s_1/o_e .

Sind diese Überlegungen richtig, so müssen alle zwei Methoden den gleichen Wert ergeben. Das hat sich experimentell auch innerhalb der möglichen Fehlerquellen ($\pm 0,1$) ergeben.

Die Bedeutung der verwendeten Zeichen: o_e ist das Maß für die

² A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem., Abt. A 179, 1 (1937).

aufgewendeten Coulomb (Cb) in Milliliter Sauerstoff, S ist die gesamte Menge Sauerstoff in Milliliter, die vom oxydierbaren Stoff in 250 ml Lösung aufgenommen werden. In der Schwefelsäure z. B. ist $S = s_1 + s_2 + s_3$.

I.

Experimentelles.

Der für diese Versuche verwendete Apparat wird in einer folgenden Arbeit angegeben werden.

Analytisches. a) Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds in einer Carosäure und Peroxy-dischwefelsäure enthaltenden Lösung erfolgt nach *Bayer* und *Villiger*³.

b) Die Gehaltsbestimmung der verwendeten Cer(IV)-Sulfatlösung erfolgt nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Zugabe einer gemessenen Eisen(II)-Sulfatlösung durch anschließende Rücktitration des nicht verbrauchten Eisen(II)-Sulfats mit Permanganat. Die quantitative Bestimmung des Reduktionsproduktes (Cer(III)-Ion) erfolgt nach der Methode von *Browning* und *Palmer*⁴ in der Modifikation von *Weiß* und *Sieger*⁵. Ein aliquoter Teil der Lösung wird nach dem Versuch mit Kaliumhexacyano-Eisen(III) und Natronlauge versetzt. Hierbei wird gebildetes Cer(III)-Ion zu Cer(IV)-Ion oxydiert. Das in alkalischer Lösung ausfallende Cer(IV)-Hydroxyd wird durch einen Sintertiegel langsam abgesaugt. Das Filtrat wird angesäuert und das gebildete Kaliumhexacyano-Eisen(II) nach *de Haen*⁶ mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Der ursprüngliche Gehalt der Kaliumhexacyano-Eisen(III)-lösung an Kaliumhexacyano-Eisen(II) wird durch eine Blindprobe bestimmt.

Während Wasserstoffperoxyd Cer(IV)-Salzlösungen reduziert, wirkt Persulfat auf Cer(III)-Salze in saurer Lösung besonders in der Wärme oxydierend. Das dürfte der Grund sein, daß der Wert in der Tabelle 1 in V. 2 etwas niedriger ist. In V. 1 ist die Schwefelsäurekonzentration sehr gering, demnach gebildete Perschwefelsäure ebenfalls verschwindend niedrig, nicht so im V. 2.

II.

Bildung einer Perphosphorsäure bei der Glimmlichtelektrolyse.

Man hat sich schon frühzeitig bemüht, Perphosphorsäure durch Elektrolyse herzustellen. *Luckow*⁷ gibt an, daß bei der Elektrolyse der Phosphorsäure keine Veränderung zu beobachten ist. Zu gleichen Ergebnissen kommen *Fichter* und Mitarbeiter⁸ sowie *Schenk* und *Rehaag*⁹.

³ *A. Bayer* und *V. Villiger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 853 (1901).

⁴ *Ph. E. Browning* und *H. E. Palmer*, Z. anorg. Chem. **59**, 71 (1908).

⁵ *L. Weiß* und *H. Sieger*, Z. analyt. Chem. **113**, 318 (1938).

⁶ *E. de Haen*, Ann. Chem. **90**, 160 (1854).

⁷ *C. Luckow*, Z. analyt. Chem. **19**, 12 (1880).

⁸ *F. Fichter* und *J. Müller*, Helv. Chim. Acta **1**, 297 (1918). — *F. Fichter* und *Rius y Miro*, ibid. **2**, 3 (1919). — *F. Fichter* und *K. Kestenholz*, ibid. **23**, 209 (1940).

⁹ *P. W. Schenk* und *H. Rehaag*, Z. anorg. Chem. **233**, 403 (1937).

Bei der G. E. erhält man jedoch bei steigender Konzentration deutlich eine Erhöhung des Wertes s_1/o_c . Das könnte zunächst so gedeutet werden, daß sich neben Wasserstoffperoxyd eine geringe Menge Persäure bildet. Andererseits besitzt die Phosphorsäure eine gewisse stabilisierende Wirkung auf Wasserstoffperoxyd¹⁰ und es wäre denkbar, daß der erhöhte Oxydationswert s_1/o_c auf diese zurückzuführen wäre, um so mehr, als es nicht gelungen ist, durch eine von *Fichter* angegebene Reaktion Per-

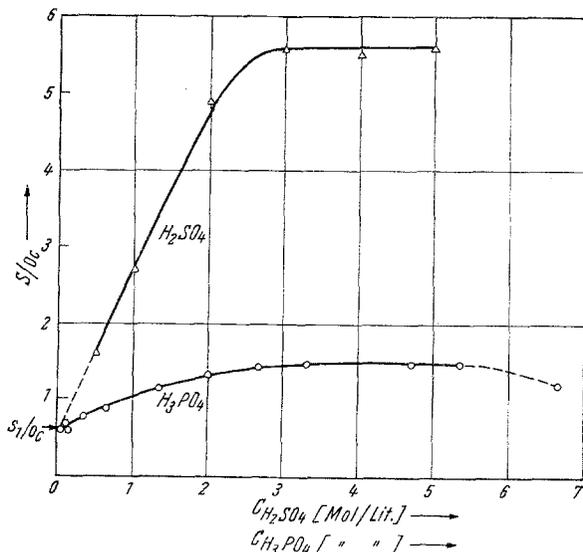


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Wertes S/o_c für Schwefelsäure und Phosphorsäure. 60 mA, 1 Std.

phosphorsäure nachzuweisen. Allerdings gelten die von *Fichter* angegebenen Reaktionen für konzentriertere Lösungen; bei unseren Versuchen kann der Gehalt an Perphosphorsäure nur niedrig sein.

Wird in einer Phosphorsäurelösung nach der Elektrolyse der Gesamtoxydationswert bestimmt (Zugabe von Eisen(II)-Sulfat und Rücktitration mit Permanganat), andererseits Wasserstoffperoxyd (Titration der sauren Lösung mit Kaliumpermanganat), so ist eine gewisse Differenz festzustellen, die auf die Anwesenheit einer Perphosphorsäure schließen läßt. Die folgenden experimentellen Daten seien als ein Beispiel von vielen angeführt.

0,6 Mol/l, Versuchsdauer 1 Std., Strom 60 mA;
 500 Volt, 156 Cb, $o_c = 9,06$;
 Gesamtoxydation $S/o_c = 1,11$;

¹⁰ W. Machu, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, S. 195. Wien: Springer-Verlag, 1951.

Wasserstoffperoxyd $s_1/o_c = 0,97$;
Differenz 0,14.

Stets erhält man eine positive Differenz.

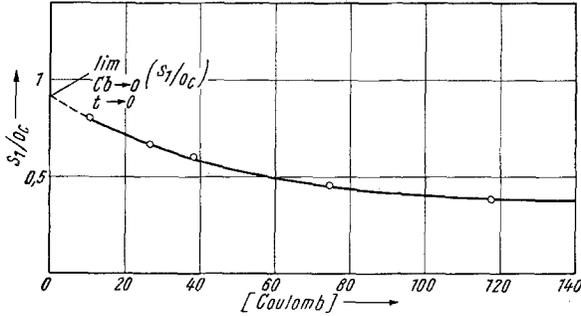


Abb. 2. Abhängigkeit des Wertes s_1/o_c von der Coulombzahl für 0,36 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

III.

1. *Versuche mit Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolyte. In der Abb. 1 ist der Wert von s_1/o_c

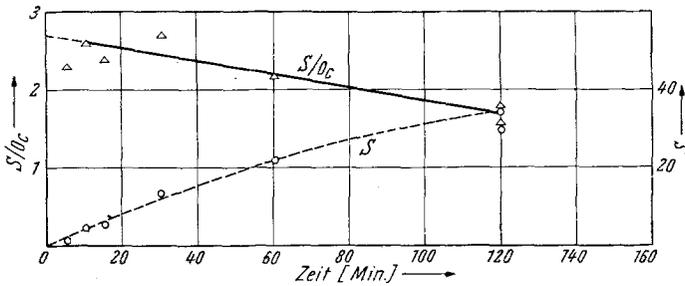


Abb. 3. Grenzwertbestimmung bei einer 1 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

gegen die Konzentration aufgetragen. Man erhält, da an der Stelle $c = 0$, $S = s_1$ ist,

$$\lim (s_1/o_c) = 0,6$$

$$c_{H_2SO_4} \rightarrow 0 \quad (2)$$

$$c_{H_3PO_4} \rightarrow 0$$

Man sieht, die Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ liefert für beide Säuren den gleichen Wert.

2. *Abhängigkeit von der Zeit.* In der Abb. 2 ist die Menge des gebildeten Wasserstoffperoxyds als s_1/o_c in Abhängigkeit von den aufgewendeten Cb (also in Abhängigkeit von der Zeit) eingetragen.

Aus der Kurve ergibt sich somit

$$\left(\lim_{c \rightarrow 0} s_1/o_c \right)_{H_2SO_4} = 0,93. \quad (3)$$

Aus dem Vergleich der Werte Gl. (2) und (3) sieht man, daß die Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ nicht den gleichen Wert liefert wie die auf $t \rightarrow 0$. Das ist verständlich, weil ersterer Wert ein System betrifft, das sich

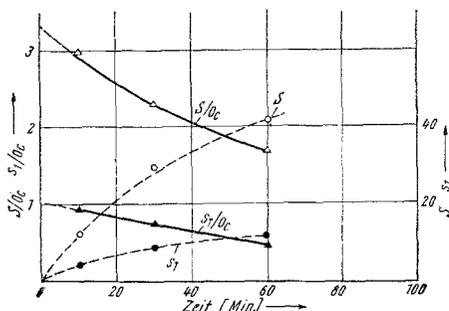


Abb. 4. Grenzwertbestimmung bei einer 1 mol. Schwefelsäure, 150 mA.

$$\left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow 0}} s_1/o_c \right)_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,93$$

bereits im stationären Zustand befindet oder nicht weit davon entfernt ist (1 Std. Versuchsdauer), während im letzten Falle die Extrapolation sich auf einen Zustand bezieht, in dem noch kein Wasserstoffperoxyd vorhanden ist. Man kann vermuten, daß auch für die Phosphorsäure

gelten wird. Es ergäbe sich demnach für den Gehalt an *Perphosphorsäure* (siehe oben) bei Stromstärke 60 mA (Abb. 6)

$$(S/o_c)_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2,3 - 0,9 = 1,4.$$

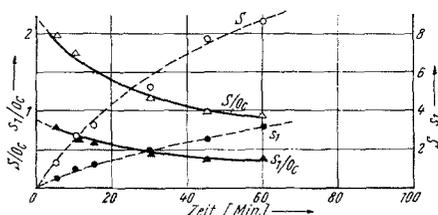


Abb. 5. Grenzwertbestimmung bei einer 0,36 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

3. *Reduktion der Cer(IV)-Sulfatlösung.* Menge 250 ml, Versuchsdauer 1 Std., Strom 60 mA, 480 Volt, Druck 12 Torr (Tabelle 1).

Ergebnis: Bei den konstant gehaltenen experimentellen Bedingungen, Strom 60 mA, 480 Volt, Druck 12 bis 14 Torr:

Elektrolyt: Schwefelsäure Phosphorsäure Cer(IV)-Sulfat
 s_1/o_c : 0,9₃ (0,9₃) 0,8₆

Man sieht, daß der nach verschiedenen Methoden bestimmte Wert $s_1/o_c = 0,9_2$ beträgt. Dieser Wert ändert sich nur unwesentlich, wenn man eine zweieinhalbfache Stromstärke verwendet.

4. *Einfluß der Säuren auf den Wert von S/o_c (Gesamtoxydation!).*

Tabelle 1.

v.	Ce ^{IV} (SO ₄) ₂ Mol/l	H ₂ SO ₄ Mol/l	Cb	o_c	$S = s_1$	s_1/o_c
1	0,073	0,36	163	9,46	9,17	0,97
2	0,047	1,0	159	9,21	6,42	0,70

In den Abbildungen 3 bis 6 sind weitere Untersuchungen über den Grenzwert S/o_c ohne Zersetzung eingetragen. Man findet

$$\left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow o}} S/o_c \right) = 2,7 \quad \left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow o}} S/o_c \right) = 3,3 \quad \left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow o}} S/o_c \right) = 2,2$$

$\left. \begin{array}{l} 60 \text{ mA} \\ 1 \text{ m H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$
 $\left. \begin{array}{l} 150 \text{ mA} \\ 1 \text{ m H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$
 $\left. \begin{array}{l} 60 \text{ mA} \\ 0,36 \text{ m H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$

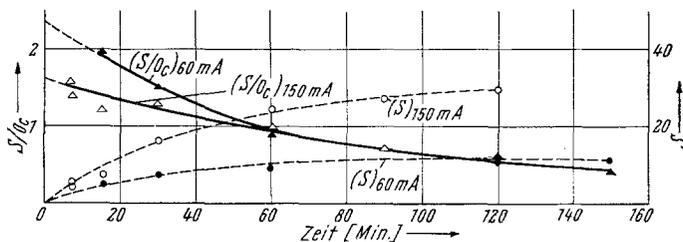


Abb. 6. Grenzwertbestimmung bei einer 0,67 mol. Phosphorsäure, 60 und 150 mA.

Für Wasserstoffperoxyd:

$$\left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow o}} s_1/o_c \right) = 0,93 \quad \left(\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ Cb \rightarrow o}} s_1/o_c \right) = 1,0$$

$\left. \begin{array}{l} 60 \text{ mA} \\ 0,36 \text{ m H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$
 $\left. \begin{array}{l} 150 \text{ mA} \\ 1 \text{ m H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$

Letzteres Ergebnis ist notwendig, denn nach den obigen Ausführungen muß die gebildete Menge Wasserstoffperoxyd zur Zeit $t \rightarrow 0$ vom Elektrolyten unabhängig sein und man sieht aber auch, daß die Menge von der Stromstärke unabhängig ist (vgl. die Bemerkungen oben S. 366).