

Glimmlichtelektrolyse. XXVIII*¹.

Über das Verhalten von Natriumhydrogenkarbonat.

Von

A. Klemenc, H. Kalisch und H. Wirth.

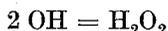
Aus dem Institut für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 30. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dez. 1953.)

Im Zuge der Untersuchungen über die Wirkung der in der Glimmentladung mit einer flüssigen Elektrode gebildeten H-Atome und OH-Radikale hat es sich als notwendig erwiesen, weitere Lösungen von solchen Stoffen zu verwenden, deren Molekel Wasserstoff enthält. Die mit solchen Stoffen in Reaktion tretenden H-Atome führen nämlich zu besonders einfachen und übersichtlichen Reaktionen. Es wird Natriumhydrogenkarbonat NaHCO_3 gewählt, da dessen Molekel ein Wasserstoffatom enthält, das nach den bisherigen Erfahrungen an anderen Stoffen mit dem in der Entladung anwesenden atomaren Wasserstoff reagieren müßte. Diese Erwartung hat sich erfüllt. Die geringe Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der Konzentration des gelösten Natriumhydrogenkarbonats zeigt wieder deutlich, daß die Reaktionen praktisch nur an der *Oberfläche* der Lösung — von uns „Reaktionsfeld“ bezeichnet — stattfinden.

In vorangegangenen Arbeiten ist gezeigt worden, daß in der Glimmentladung sehr hohe Konzentrationen von H-Atomen und Hydroxylradikalen auftreten. Entsprechend den Reaktionen:



bildet sich im reinen Wasser, wie schon häufig erwähnt, ein Wert von

* Herrn Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstage gewidmet.

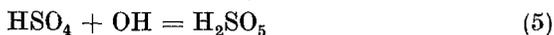
¹ XXVII: Z. Elektrochem. **57**, 615 (1953).

$S/o_c \sim 1$, also dem Hydroperoxyd entsprechend, aus². Sobald aber in der Lösung Stoffe vorhanden sind, die mit H-Atomen oder Hydroxyl in Reaktion treten, erfolgt eine starke Zunahme an aktivem Sauerstoff in der Lösung³. Besonders genau ist bisher die Schwefelsäure untersucht worden. Man findet für die Reaktion der H-Atome einen Mechanismus, der durch die folgenden Gleichungen darzustellen ist:



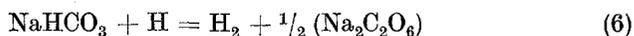
Man sieht, daß die Einwirkungen von atomarem Wasserstoff Oxydationen der Schwefelsäure und Kaliumhydrogensulfat zur Folge hat.

Das Hydroxyl wird seinerseits z. B. an der Bildung der Caro-Säure erkannt:



Das Hydroxyl kann auch mit anderen oxydierbaren Stoffen in Reaktion treten. Wie in der Arbeit von *Kohl* und *Klemenc*⁴ gezeigt wird, ist der Verlauf der Oxydationsreaktion nun weniger einfach, wenn auch vollständig eindeutig.

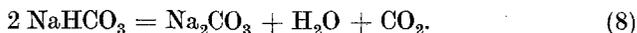
Es war nun von nicht geringem Interesse zu sehen, wie sich *Natriumhydrogenkarbonat* verhält. Es zeigt sich, daß die Elektrolyse ganz nach dem Reaktionsschema (6) verläuft:



Perkarbonate sind jedoch in wäßriger Lösung nicht beständig, sondern zersetzen sich, etwa nach der Gleichung:



Demnach spielt das Hydrogenkarbonat die Rolle eines Katalysators für die Bildung von Wasserstoffperoxyd. Die Konzentration des Natriumhydrogenkarbonats nimmt während der Elektrolyse ab, da dieses Kohlendioxyd abspaltet:



² Verwendete Zeichen: o_c bedeutet angewendete Coulomb, S den gesamten in der Lösung befindlichen, während der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff — als aktiver Sauerstoff bezeichnet —, beides ausgedrückt in ml Sauerstoff unter Normalbedingungen. S/o_c bedeutet demnach die pro 1 Coulomb gebildete Menge aktiver Sauerstoff in der Lösung.

³ *A. Klemenc* und *Th. Kantor*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 359 (1935). — *A. Klemenc*, Z. physik. Chem. **183**, 297 (1939); Z. anorg. Chem. **240**, 167 (1939); Mh. Chem. **75**, 42 (1944).

⁴ *W. Kohl* und *A. Klemenc*, Mh. Chem. **84**, 1053 (1953).

Verwendet man jedoch Natriumkarbonat, so bildet sich sehr wenig Wasserstoffperoxyd, was als ein bemerkenswerter Hinweis für die Berechtigung der Gl. (6) gelten darf. Es wird nicht einmal der Wert von $S/o_c = 1$ erreicht, der für reines Wasser gilt, da die alkalische Reaktion des Karbonats vorhandenes Wasserstoffperoxyd zersetzt. Ein beachtenswertes Verhalten kann man feststellen, wenn man stark verdünnte Lösungen von Hydrogenkarbonat verwendet. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 eingetragen. Es zeigt sich, daß die Kurve ein Maximum be-

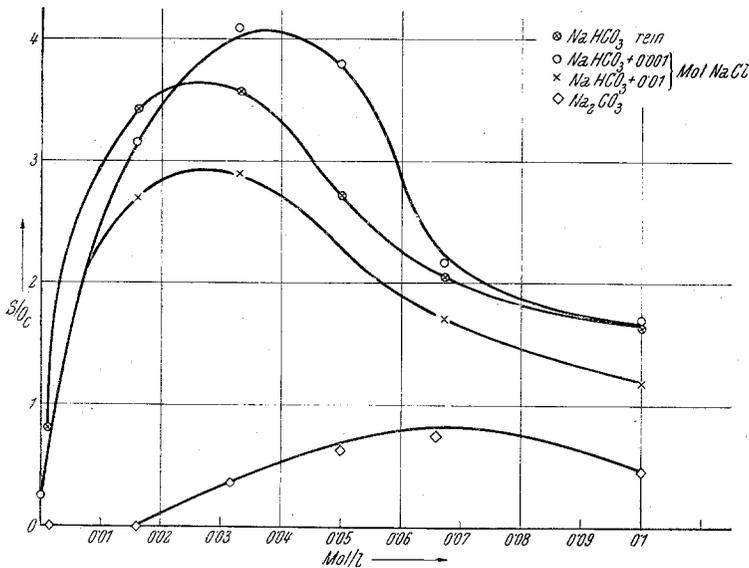


Abb. 1.

sitzt und anscheinend der Gehalt an Cl⁻-Ionen eine Rolle spielt. Es wurde zwar der große Einfluß von Cl⁻-Ionen bei Oxydationen in der Lösung schon vielfach festgestellt⁵; eine Erklärung dafür konnte bisher nicht gefunden werden. Bekannt ist, daß die Cl⁻-Ionen den Kathodenfall stark erhöhen⁶. Man würde erwarten, daß dies zu einer Steigerung der Oxydation beitragen könnte, doch ist gerade das Gegenteil der Fall.

Experimentelles.

Es wurden die schon oft beschriebenen experimentellen Anordnungen verwendet. In allen Fällen betrug die Temperatur des Kühlwassers 10° und der Druck 20 Torr. Das bei der Elektrolyse entweichende Gas wurde in einem großen Kolben von bekanntem Volumen gesammelt und dann die Gasanalyse gemacht. Der im Gas vorhandene Stickstoff (von der Luft

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

⁶ A. Klemenc und H. Mülleret, Z. physik. Chem., Abt. B 40, 252 (1938).

stammend) wurde weiter nicht berücksichtigt. In der Tabelle 1 ist das Gesamtvolumen V (Druck 760 Torr) des Gases angegeben, das während der Elektrolyse gebildet wird; es besteht aus Knallgas (a), Wasserstoff (H_2), Kohlendioxyd (CO_2) und Stickstoff (N).

Tabelle 1.

Anode im Gasraum, 150 ml Elektrolytlösung, Druck 20 Torr, Strom 60 mA.

	o_c	V	a	(H_2)	(CO_2)	S/o_c	(CO_2)/ o_c^7	Konz. $NaHCO_3$
1	2,0	47	7,4	14	24	3,6	12	35 g/l
2	4,3	94	25	28	32	2,8	7,4	
3	6,2	137	38	29	67	3,0	11	
4	4,2	84	25	15	42	3,2	9,5	
5	8,2	171	67	30	70	2,3	8,6	
6	13	194	58	33	97	2,1	7,5	
7	21	414	22	17	162	1,2	7,7	
8	17	250	129	20	90	1,4	5,2	75 g/l
9	4,1	125	—	—	—	2,6	—	
10	3,9	94	8,9	23	58	3,9	15	
11	9,0	—	—	—	—	3,6	—	gesättigte Lösung
12	2,8	—	—	—	—	2,0	—	
13	2,7	—	—	—	—	1,8	—	87 g/l

Die geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration kommt daher, daß $\sim 10^{18}$ sec/cm² H-Atome die Oberfläche treffen, eine Zahl, welche die hier vorhandenen reaktionsfähigen Molekeln offenbar um mehrere Größenordnungen übersteigt. Die Änderung der Konzentration ist dann nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der reaktionsfähigen Molekeln aus dem Inneren an die Oberfläche bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind einige Versuche angeführt, bei denen die Kathode sich im Gasraum befand, das heißt eine Anordnung, bei welcher der Anodenfall über der Lösung steht.

Tabelle 2.

$NaHCO_3$, 35 g/l, Kathode im Gasraum, 150 ml Lösung, Strom 60 mA.

	o_c	V	a	(H_2)	(CO_2)	S/o_c	(CO_2)/ o_c
1	4,2	30	4,9	11	12	0,21	3,1
2	4,1	31	4,0	11	14	0,17	3,4
3	8,0	42	4,2	19	17	0,10	2,1

Man sieht, daß die Wasserstoffperoxydausbeute im Anodenfall etwa zehnmal niedriger ist als im Kathodenfall. Die Abspaltung des Kohlendioxyds ist nur etwa zweimal kleiner bei einem $o_c \approx 4$ und viermal

⁷ Die Abspaltung des Kohlendioxyds ist natürlich auf thermischen Einfluß zurückzuführen.

kleiner bei einem $o_c \approx 8$. Es vollzieht sich demnach auch im Anodenfall eine thermische Spaltung der Wassermolekel.

In der folgenden Tabelle 3 sind einige Versuche wiedergegeben, bei denen *beide* Elektroden sich im Gasraum befanden, wo also gleichzeitig Reaktionen im Anoden- und Kathodenfall vorliegen.

Tabelle 3.

NaHCO_3 , 35 g/l, beide Elektroden im Gasraum, Strom 140 mA, 150 ml Lösung.

o_c	2,4	4,9	9,4	10,7	30	49
S/o_c	4,0	3,4	2,6	1,5	0,73	0,26

Nach dem Vergleich der in der Tabelle 1 mit Versuchen 1 bzw. 2 angegebenen Werten sieht man eine Steigerung des Wertes S/o_c , hingegen ein sehr rasches Absinken der Werte bei langer Elektrolysendauer.

Allgemein ist festzustellen, daß, je länger eine Elektrolyse dauert (also je höher die angewendete Coulomb-Zahl o_c ist), um so niedriger die Ausbeute pro Coulomb ist. Das ist darin begründet, daß bei Zunahme der Konzentration der gebildeten Reaktionsprodukte eine sekundäre Zersetzung proportional ihrer Konzentration einsetzt, bis schließlich ein stationärer Zustand sich ausbildet, bei dem gleich viel gebildet wie zersetzt wird.

Zusammenfassung: Bei der Reaktion des Natriumhydrogenkarbonats mit den im *Kathodenfall* gebildeten H-Atomen der Entladung bildet sich primär *Perkarbonat*. Dieses ist jedoch in wäßriger Lösung nicht beständig und zersetzt sich unter Bildung von Wasserstoffperoxyd. Zum Vergleich werden einige Beispiele mit den gleichen Elektrolyten angeführt, die im *Anodenfall* durchgeführt werden; hier sind die Ausbeuten S/o_c entsprechend der geringen Energie im Durchschnitt etwa 15mal kleiner. Ferner werden Versuche angeführt, bei welchen sich beide Elektroden im Gasraum befinden, also zugleich Reaktion im Anoden- und Kathodenfall vorliegt.