

Glimmlichtelektrolyse. XXV.

Über den Verlauf der Oxydationsreaktionen bei der
Glimmlichtelektrolyse.

Von

A. Klemenc und W. Kohl.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Nach der Entwicklung der nötigen quantitativen Beziehungen (I) werden Apparatur und Stromquelle (II) sowie die experimentellen Einzelheiten (III) besprochen. Die Oxydation von Ionen verschiedener Wertigkeiten bestätigt die in I entwickelten Beziehungen. Sodann werden die Oxydationsvorgänge in Lösungen, die zwei oxydierbare Bestandteile enthalten, berechnet (IV), wobei sich eine Additivität der Oxydationswerte ergibt. Schließlich wird der Energieaufwand diskutiert (V).

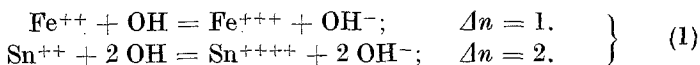
I. Quantitative Beziehungen.

Verwendete Zeichen: S bedeutet die Summe der gebildeten Oxydationsprodukte, ausgedrückt in ml des aufgenommenen Sauerstoffes in 250 ml Lösung; o_c bedeutet die Zahl der aufgewendeten Coulomb (Cb), ebenfalls ausgedrückt in ml Sauerstoff; S/o_c ist demnach eine dimensionslose Zahl.

Bei der Glimmlichtelektrolyse (G. E.) hat man es entweder mit flüchtigen oder nichtflüchtigen gelösten Stoffen zu tun. Zu letzteren gehören sicher die Salze. Hingegen gibt es bezüglich Flüchtigkeit natürlich große Unterschiede. Von den nichtflüchtigen Stoffen, also Salzen, kann nur der Teil in Reaktion treten, der sich an der Oberfläche befindet. Es soll gleich ein konkretes Beispiel herangezogen werden. Schon früher wurde berichtet¹, daß sich bei der G. E. Fe(II)- zu Fe(III)-Salzen und Sn(II)- zu Sn(IV)-Salzen oxydieren lassen. Hier wird die Annahme

¹ A. Klemenc, Mh. Chem. 75, 42 (1944).

gemacht, die Oxydation erfolge durch die bei der Elektrolyse im Glimmbogen gebildeten OH-Radikale:



Offenbar können nur die auf die Oberfläche treffenden OH-Radikale oxydieren.

Man hat ein System, das anschaulich in der Abb. 1 gekennzeichnet werden kann. *A* ist die Lösung, *B* ist eine Fläche, an der die Spaltung des Wassers in H-Atome und OH-Radikale erfolgt. Diese werden nach allen Richtungen des Raumes gestreut, da sie ungeladen sind. Nur der die Oberfläche treffende Teil von ihnen kann zur Reaktion kommen. Es ist natürlich sicher, daß sowohl OH als auch H auf die Oberfläche treffen und sich an dieser zu Wasser vereinigen. Dieser Vorgang aber muß stellenweise ausbleiben, denn sonst könnten Oxydationsreaktionen nicht eintreten, die wir als lediglich durch OH-Radikale hervorgerufen betrachten. Daß dem so ist, kann an früheren Arbeiten² gezeigt werden:

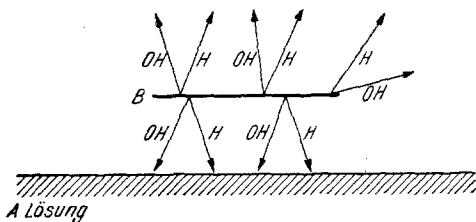


Abb. 1. Schematische Darstellung der Aussendung von H und OH in der Zone B — Raum des Kathodenfalls — der Glimmentladung.

a) Enthält eine 2 n H_2SO_4 zusätzlich Fe(II)- oder Sn(II)-Salze gelöst, so vermindert sich gegenüber der reinen Säurelösung der Sauerstoffgehalt im Gas proportional der Konzentration der oxydierbaren Metallionen. Bei einer 0,2 m FeSO_4 -Lösung z. B. fällt der Wert für Knallgas auf ein Zwanzigstel, der Gehalt an Wasserstoff steigt auf das 3fache.

b) Wird die Gasanode mit einem Glaszylinder umgeben, so steigt die Knallgasbildung um das 80fache, zugleich fällt die Oxydation in der Lösung, weil einem gewissen Anteil der OH-Radikale der Weg zum Reaktionsfeld versperrt wird und daher keine Oxydation stattfinden kann. Statt dessen treffen die OH-Radikale auf die Glaswand, wo nach der Gleichung



Sauerstoff gebildet wird. Für 2 OH sind bereits im Gasraum 1 H_2 vorhanden, so daß also insgesamt die Knallgasbildung vermehrt ist.

Unter der Annahme einer unendlich raschen Neubesetzung der Oberfläche mit Fe(II)-, Sn(II)-Ionen und Abtransport der gebildeten Fe(III)- und Sn(IV)-Ionen ergeben sich die Gleichungen

² A. Klemenc, Mh. Chem. 75, 42 (1944). — A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem. 179, 1 (1937).

$$\left. \begin{aligned} S/o_c &= k \cdot c^\circ [\text{OH}] \cdot 1 && \text{für } \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \\ S/o_c &= k \cdot c^\circ [\text{OH}] \cdot 2 && \text{für } \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

oder allgemein:

$$S/o_c = k \cdot c^\circ [\text{OH}] \cdot \Delta n.$$

Die Oberflächenkonzentration c° der oxydierbaren Ionen wird proportional ihrer Volumkonzentration angenommen; wenn a die in V Litern gelöste Molzahl Ionen ist, gilt also:

$$c^\circ = k' a/V. \quad (3)$$

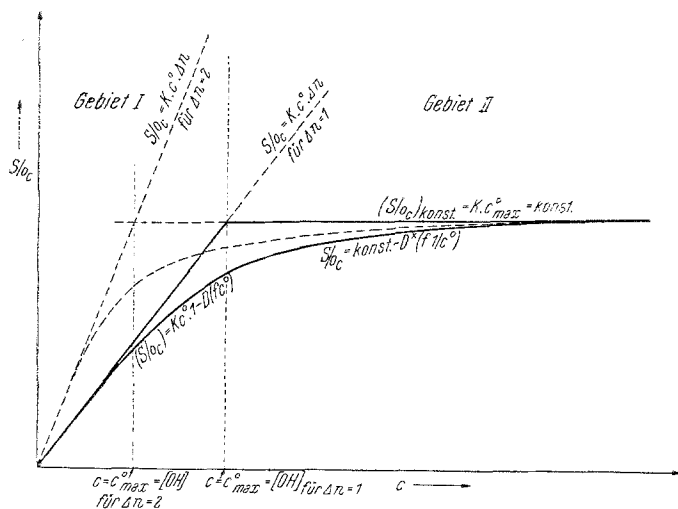


Abb. 2.

Hier bedeuten: Δn die Ladungsänderung des oxydierbaren Ions und $[\text{OH}]$ die pro Zeiteinheit auftretende Zahl der OH-Radikale. Werden die Bedingungen der Entladung konstant gehalten — also Stromstärke, Brennspannung, Druck, Elektrodenabstand von der Flüssigkeitsoberfläche —, so ist:

$$[\text{OH}] = \text{konstant}, \quad (4)$$

$$S/o_c = K c^\circ \Delta n. \quad (5)$$

S/o_c ist hier also eine Gerade (siehe Abb. 2) mit der Steigung

$$\frac{\partial S/o_c}{\partial c^\circ} = K \Delta n, \quad (6)$$

die von der *Ladungsänderung* Δn des oxydierbaren Ions *abhängt*.

In Wirklichkeit wird aber eine unendlich rasche Neubesetzung der Oberfläche nicht erfolgen können; denn die Diffusion ist nicht unendlich

rasch, die Neubesetzung wird Zeit erfordern. Aus diesem Grunde wird S/o_e etwas kleiner werden. In der gegenüber (2) allgemeineren Gleichung:

$$S/o_e = k c^\circ [\text{OH}] \Delta n - D(f_{e^\circ}) = K c^\circ \Delta n - D(f_{e^\circ}) \quad (7)$$

wird dies durch den Term $D(f_{e^\circ})$ zum Ausdruck gebracht. Im *Ursprung* hat aber auch jetzt unter den gleichen Bedingungen wie oben die Tangente den gleichen Wert:

$$\lim_{c^\circ \rightarrow 0} \frac{\partial S/o_e}{\partial c^\circ} = K \Delta n. \quad (8)$$

Wird die Konzentration c° des oxydierbaren Ions an der Oberfläche gleich der pro Zeiteinheit auftreffenden OH-Radikale

$$c^\circ = [\text{OH}] = c^\circ_{\max}, \quad (9)$$

so sieht man, daß eine weitere Steigerung der Konzentration des Elektrolyten keine weitere Erhöhung der Oxydation zur Folge haben kann, da keine Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Es wird

$$\frac{\partial(S/o_e)}{\partial c^\circ} = 0, \quad (10)$$

das heißt

$$(S/o_e) = \text{konst.} = (S/o_e)_{\text{konst.}}, \quad (11)$$

demnach

$$(S/o_e)_{\text{konst.}} = k [\text{OH}] c^\circ_{\max} \Delta n. \quad (12)$$

Wenn man die Gl. (1) beachtet, so sieht man sofort, daß die maximale Konzentration um so kleiner ist, je größer die Ladungsänderung bei der Oxydation pro Molekel ist:

$$c^\circ_{\max} = k' / \Delta n. \quad (13)$$

Setzt man diesen Wert in Gl. (12) ein, so wird

$$(S/o_e)_{\text{konst.}} = k [\text{OH}] c^\circ_{\max} \Delta n = k [\text{OH}] \frac{k'}{\Delta n} \cdot \Delta n. \quad (14)$$

Mit Berücksichtigung von Gl. (4) ergibt sich

$$(S/o_e)_{\text{konst.}} = K c^\circ_{\max} \Delta n = \text{Konst.} \quad (15)$$

Daraus sieht man, daß der Wert für $(S/o_e)_{\text{konst.}}$ bei *gleichbleibenden Entladungsbedingungen für alle oxydierbaren Elektrolyte unabhängig von Δn den gleichen Wert haben muß.*

In diesen Betrachtungen ist wieder stillschweigend vorausgesetzt, daß die Neubesetzung des oxydierbaren Ions unendlich rasch erfolgt. Das ist, wie schon erwähnt, natürlich nicht der Fall, doch wird dies um so weniger ins Gewicht fallen, je größer die Konzentration des oxydierbaren Ions ist. Der Wert von D in der Gl. (7) kann verkehrt proportional der Konzentration gesetzt werden:

$$D^* \sim 1/c^\circ. \quad (16)$$

Die Gl. (7) erhält dann mit Rücksicht auf (15) die Form:

$$S/o_c = \text{konst.} - D^* (f_{1/c}). \quad (17)$$

Wird $c^\circ \rightarrow \infty$, so ist nun der Einfluß von $D^* (f_{1/c})$ in der Gleichung verschwindend und man erhält wieder

$$\lim_{c^\circ \rightarrow \infty} (S/o_c) = \text{konst.} = (S/o_c)_{\text{konst.}} \quad (18)$$

Anschaulich werden die hier entwickelten Gesetzmäßigkeiten in willkürlichen Einheiten in der Abb. 2 wiedergegeben. Es ist je ein Beispiel für $\Delta n = 1$ und $\Delta n = 2$ gezeichnet. Im Gebiet I gilt die Gl. (7). In dem Maße, wie die Konzentration zunimmt, kommt immer mehr der Verlauf nach der Gl. (17) in Betracht. Dieser Teil wird als Gebiet II in der Abb. 2 bezeichnet.

Es soll betont werden, daß man es hier mit einem Reaktionssystem zu tun hat, das unseres Wissens bisher noch nicht behandelt worden ist. Das System ist heterogen, Flüssigkeitsoberfläche-Gas. Die Reaktion erfolgt in der Flüssigkeitsoberfläche, das gebildete Reaktionsprodukt entweicht durch Diffusion in das Innere der Lösung, wodurch sich ständig ein gleichbleibendes *Reaktionsfeld* ergibt.

Man hat sich ferner die Frage vorzulegen, wie es überhaupt möglich ist, mit einem Gas, das Wasserstoffatome und OH-Radikale enthält, Oxydationen durchzuführen. Dafür gibt es unserer Meinung nach eine sehr naheliegende Erklärung. Die beiden Bestandteile des Gases treffen auf die Oberfläche der Lösung; hier erfolgt die Diffusion der H-Atome in das Innere der Lösung viermal rascher als die der OH-Radikale. Die Besetzung der Flüssigkeitsoberfläche — des Reaktionsfeldes — mit OH-Radikalen muß ständig sehr klein sein, denn diese reagieren mit den an den Oberflächen vorhandenen Stoffen wahrscheinlich unendlich rasch.

In einer Entladung im Wasserdampf selbst bildet sich bis zu Drucken von 5 Torr kein Wasserstoffperoxyd. Dies folgt aus den sehr sorgfältigen Untersuchungen von *Frost* und *Oldenburg*³. Unsere Versuche sind zwar bei Drucken von durchschnittlich 12 Torr durchgeführt, doch läßt eine kritische Berücksichtigung der von diesen Autoren angegebenen Gleichungen keine wesentliche Änderung des Verhaltens bei etwas höheren Drucken voraussehen. Bezüglich der aufgewendeten Energie wäre noch folgendes zu bemerken: Die Vorgänge, mit denen wir es bei den hier behandelten G. E. zu tun haben, verlaufen alle im Kathodenfall. Es ist gezeigt worden⁴, daß der Kathodenfall über einer Lösung den gleichen Wert hat wie über einer Metallelektrode. In der Anordnung von *Frost* und *Oldenburg* ist

³ A. A. Frost und O. Oldenburg, J. Chem. Physics 4, 642 (1936); J. Physic. Chem. 49, 293 (1937).

⁴ A. Klemenc und H. Mülleret, Z. physik. Chem., Abt. B 40, 252 (1938).

zu erwarten, daß vorwiegend die Stellen des Kathodenfalles an der Metallelektrode die Spaltung der Wassermolekel zur Folge haben. Der Kathodenfall ist von der Stromstärke i unabhängig. So werden die Bedingungen für die Spaltung der Wassermolekel in den Versuchsanordnungen der genannten Autoren nicht sehr verschieden sein von denen bei der G. E.

In den folgenden Ausführungen werden diese Überlegungen an konkreten Beispielen geprüft.

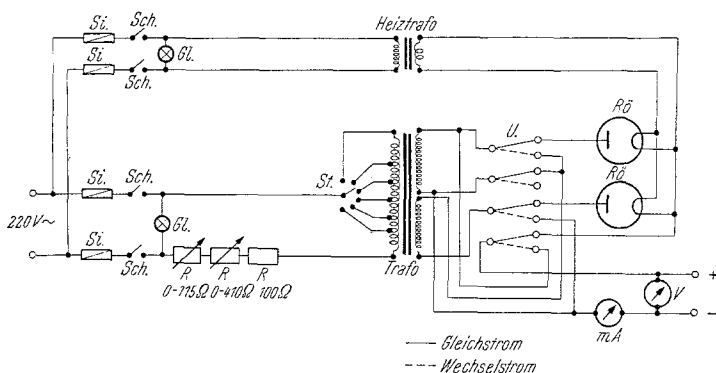


Abb. 3. Schaltbild des Hochspannungsgleichrichters.

II. Apparate und Stromquelle.

1. Der verwendete Apparat ist in der Abhandlung *Kohl und Klemenc*⁵ beschrieben.

2. Als Stromquelle diente ein besonderer, für diese Versuche von uns gebauter Apparat. Am Schaltbild (Abb. 3) ist ohne weiteres die Arbeitsweise dieses Apparates ersichtlich. Mit Hilfe des Stufenschalters *St* ist es möglich, verschieden viele Windungen der Primärwicklungen des Stufentransformators einzuschalten. Die Einschaltung der einzelnen Stufen erlaubt sekundär in unbelastetem Zustande folgende Spannungen abzugreifen: 420, 600, 780, 960, 1100 und 1220 Volt. Im Primärkreis befindet sich außerdem noch ein fixer Widerstand von 100 Ohm sowie zwei Drehwiderstände von 410 und 115 Ohm, mittels derer die Stromstärke regelbar ist. Selbstverständlich beeinflusst die Einschaltung dieser beiden Drehwiderstände die sekundär erreichbaren Spannungen. Im Primärkreis befinden sich Sicherungen *Si*, ein Schalter *Sch* und kleine Kontrolllampen *GL*. Die Sekundärseite ist so geschaltet, daß es mit Hilfe des Umschalters *U* (ausgeführt als Steckbrett) möglich ist, die beiden Gleichrichterröhren *Rö* auszuschalten, um dem Gerät hochgespannten Wechselstrom zu entnehmen. Die beiden Gleichrichterröhren sind parallel geschaltet. Die für die Heizung der beiden Röhren nötige Heizspannung wird von einem kleinen Heiztransformator geliefert. Meßinstrumente für Stromstärke und Spannung vervollständigen das Gerät.

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

Die einzelnen Teile sind in ein pultförmiges, mit Rollen versehenes Gestell eingebaut. Die Meßinstrumente sowie die Schalter befinden sich auf der Schalttafel.

III. Experimentelles.

Als Beispiele dienen für die Oxydation über *eine* Wertigkeitsstufe $\Delta n = 1$: Eisen(II)-sulfat; über *zwei* Wertigkeitsstufen $\Delta n = 2$: Zinn(II)-chlorid, Dinatriumhydrogenphosphit Na_2HPO_3 , Natriumarsenit Na_3AsO_3 .

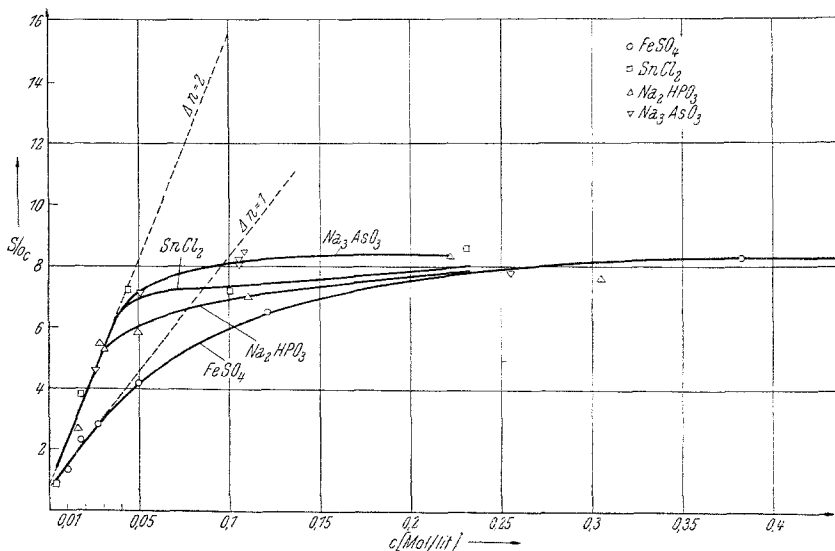


Abb. 4. Abhängigkeit des Wertes S_{loc} von der Konzentration für verschiedene Elektrolyte.

Analytisches. Titration des Zinn(II)-salzes erfolgte nach Oesterheld und Honegger⁶. Die Titration der Hydrogenphosphite erfolgte nach Kolthoff⁷, Arsen(III)-lösungen wurden nach Györy⁸ bestimmt. Näheres in der Dissertation W. Kohl⁹.

a) Die Versuche sind alle unter gleichen Bedingungen ausgeführt: Stromstärke 60 mA, 500 Volt, aufgewendete Coulomb 160, Abstand der Elektrode von der Lösungsoberfläche etwa 8 mm.

Wie man sieht, zeigen die experimentellen Werte innerhalb der möglichen Fehler (etwa $\pm 0,1$) einen Verlauf, wie er nach den in I entwickelten Betrachtungen zu erwarten ist, womit diese ihre Bestätigung erfahren. (Abb. 4.)

⁶ G. Oesterheld und P. Honegger, Helv. Chim. Acta **2**, 401 (1919).

⁷ J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 293. Berlin: Springer-Verlag (1928).

⁸ St. Györy, Z. analyt. Chem. **32**, 415 (1893).

⁹ W. Kohl, Diss. Univ. Wien (1952).

b) Eine besondere Bemerkung verdienen die Versuche zur Oxydation von *Arsenit*-Lösungen (Tabelle 1).

Während des Versuches bildet sich an der Glaswand ein Arsenspiegel in ganz bestimmter Art. In nächster Nähe der Glimmentladung bleibt die Glaswand völlig blank; erst in einiger Entfernung beginnt der Arsenspiegel mit einer scharfen Grenze. Die Lage dieser Grenze ist scharf druckabhängig.

Abstand	
Anode — Arsenspiegel-Grenze	
12 Torr	6 cm
15 „	4,5 cm

Die Intensität des Arsenspiegels ist in unmittelbarer Nähe der scharfen Abgrenzung am größten, sie wird um so schwächer, je weiter der Spiegel von der Glimmentladung entfernt ist. Zur Erklärung ist die Annahme einer intermediären Bildung einer flüchtigen Arsenverbindung notwendig. Die in der Gasentladung entstehenden H-Atome dürften bei ihrem Aufprallen auf die

Tabelle 1. Oxydation von Natriumarsenit-Lösungen.

Menge: 250 ml, Versuchsdauer: 1 Std., Stromstärke 60 mA, 500 Volt, 12 Torr, 150 Cb.

Nr.	$c_{\text{Na}_3\text{AsO}_3}$ Mol/l	S/o_c	Anmerkung
1	0,025	4,6	Kein As-Spiegel Steigende Intensität des As-Spiegels ↓
2	0,051	7,2	
3	0,104	8,2	
4	0,108	8,5	
5	0,107	8,0	
6	0,255	7,8	

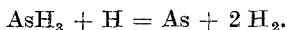
Oberfläche der Lösung Arsenwasserstoff bilden, was ja im Grunde die *Marsh*-Reaktion ist. Die an sich mögliche Bildung von Arsenwasserstoff durch kathodische Reaktion in der eintauchenden Elektrode erscheint dadurch ausgeschlossen, weil das Kathodengas abgesaugt wurde.

Nach *Reckleben* und *Lockemann*¹⁰ verläuft die Zersetzung von AsH_3 bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Sauerstoff derart, daß unter Abscheidung von Arsen nur der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird. Bei der G. E. sind genügende Mengen Sauerstoff vorhanden, daher ist die Bedingung für eine derartige Zersetzung demnach gegeben. Nach *Bonhoeffer*¹¹ wird elementares Arsen von atomarem Wasserstoff unter Bildung von AsH_3 verbraucht. Die Reichweite des atomaren Wasserstoffes vom Orte seiner Entstehung ist eine Funktion der mittleren freien Weglänge und damit des Druckes. Nur bis zu einer bestimmten Entfernung vom Glimmfleck wird die Glaswand vom atomaren Wasserstoff getroffen und der zunächst auf ihr abgeschiedene Arsenspiegel wieder verbraucht. Im ganzen kommt es daher bis zu einer gewissen Entfernung vom Glimmfleck auf der Glaswand zu keiner Arsenabscheidung. Diese charakteristische Entfernung wird durch die scharfe Abgrenzung des Arsenspiegels in Richtung Glimmentladung angezeigt. Wird der Druck erhöht, so erniedrigt sich damit die mittlere freie Weglänge und mit ihr die Reichweite der Wasserstoffatome,

¹⁰ *H. Reckleben* und *G. Lockemann*, Z. anorg. Chem. **92**, 145 (1915).

¹¹ *K. F. Bonhoeffer*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. VI, S. 223. Berlin: Springer-Verlag (1927).

die Grenze des Arsenspiegels muß näher zur Glimmentladung wandern. Nach *Bonhoeffer* reagiert der atomare Wasserstoff selbst auch mit Arsenwasserstoff, unter Abscheidung von metallischem Arsen etwa nach folgender Gleichung:



Im ganzen hat man also folgende drei Vorgänge:

1. $\text{As} + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{AsH}_3,$
2. $\text{AsH}_3 + \text{H} = \text{As} + 2 \text{H}_2,$
3. $2 \text{AsH}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 = 2 \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O}.$

Demnach kann der nach 1 gebildete Arsenwasserstoff über zwei Wege wieder zu Arsen zerfallen.

Merkwürdig ist es, daß bei Versuchen mit Arsensäure keine Bildung von metallischem Arsen festzustellen ist. Dies fügt sich jedoch in das

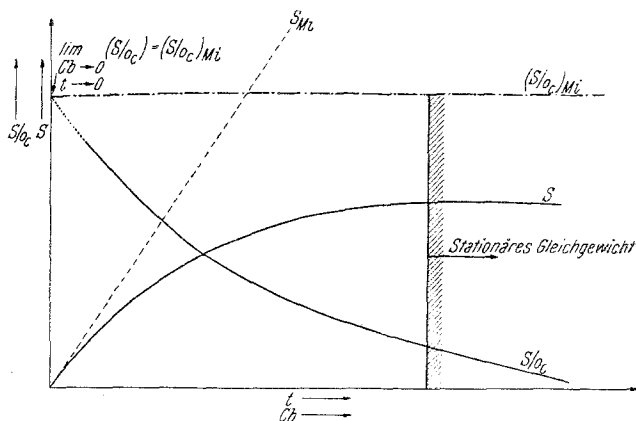


Abb. 5. Bestimmung des Grenzwertes für $(S/o_e)_{Mi}$.
 $t \rightarrow 0$
 $Cb \rightarrow 0$

allgemein gefundene Verhalten, daß Reduktion bei der G. E. nicht auftritt. Darüber wird in einer folgenden Arbeit kurz zu berichten sein. Wir beschreiben diese Versuche deshalb ausführlich, weil das eben geschilderte Verhalten *nur* verstanden werden kann, wenn H-Atome vorhanden sind. Diese entstehen gemeinsam mit OH-Radikalen im Kathodenfall. Während letztere durch die Oxydation in der Lösung unzweifelhaft nachweisbar sind, war der Nachweis für H-Atome bisher nicht eindeutig gewesen.

IV. Die Berechnung der Oxydation in einer zwei oxydierbare Bestandteile enthaltenden Lösung.

1. Wird eine wäßrige Schwefelsäurelösung der G. E. unterworfen, so wird eine bestimmte Menge Sauerstoff vom System aufgenommen.

Man erhält nun einen konstanten Wert, wenn die Elektrolyse genügend lange durchgeführt wird, weil sich dann der schon oben erwähnte stationäre Zustand ausbildet. Enthält die Lösung noch ein oxydierbares Ion, z. B. Eisen(II)-sulfat, so wird der Sauerstoff von diesem verbraucht, womit natürlich die Einstellung eines stationären Zustandes nicht mehr möglich ist. Die Menge des von der Lösung aufgenommenen Sauerstoffes S_{MI} ist dann der Zeitdauer der Elektrolyse direkt proportional. $S_{\text{MI}} \sim k \cdot o_c$ oder $(S/o_c)_{\text{MI}} = \text{konst.}$ (strichpunktierte Linie in der Abb. 5!).

Aus der Abb. 5 ist zu ersehen, wie man diesen Wert findet. Es werden unter ganz gleichen experimentellen Bedingungen eine Reihe von Versuchen mit verschiedener Dauer t durchgeführt. Die experimentell

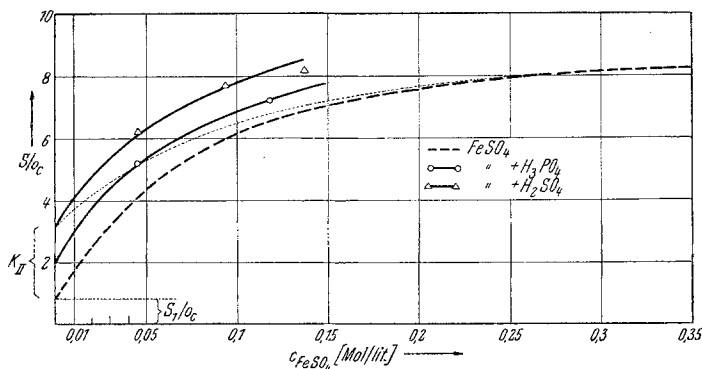


Abb. 6. Additivität der Oxydationswerte S/o_c für eine Lösung von FeSO_4 in verd. Schwefelsäure bzw. verd. Phosphorsäure.

Der experimentell bestimmte Verlauf der strichlierten Linie für Fe(II) -sulfat ist in der Abb. 4 enthalten.

gefundenen Werte von S/o_c werden gegen t aufgetragen; durch Extrapolation auf $t \rightarrow 0$ gleich $C_b \rightarrow 0$ erhält man den gesuchten Wert $(S/o_c)_{\text{MI}}$.

2. Wird die Oxydation des Eisen(II)-salzes und der Schwefelsäure durch das gleiche aus der Gasphase stammende Teilchen A hervorgerufen, so wird im Gebiet I der Kurve Abb. 6 der Wert für S/o_c höher liegen. (punktierter Kurve; siehe auch Abb. 2!). Je mehr man aber mit zunehmender Konzentration in das Gebiet II kommt, um so mehr wird sich die Kurve derjenigen der reinen Eisen(II)-lösung (strichliert) nähern, bis schließlich bei entsprechend großer Konzentration der konstante Wert erreicht wird. Bei diesem Vorgang wird nur die Konzentration der Fe(II) -Ionen geändert, die Konzentration der Schwefelsäure ändert sich während des Versuches nicht.

Wird die Oxydation von zwei verschiedenen Teilchen A und B ausgeführt, so müssen sich die Oxydationswerte additiv zusammensetzen. Die folgende Gleichung soll dies veranschaulichen.

$$S/o_c = k^{\text{I}} c_{\text{FeII}}^{\circ} [A] \Delta n + k^{\text{II}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ} [B] \Delta n.$$

Hier soll $[B]$ wieder die Konzentration der aus der Gasphase die Flüssigkeitsoberfläche treffenden Reaktionspartner bedeuten. Es handelt sich dabei um andere Teilchen, die die Reaktion mit Schwefelsäure bewirken. Aller Wahrscheinlichkeit werden es Wasserstoffatome sein, die durch Dissoziation der Wassermolekel gebildet werden. Bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen wird die Konzentration der Wasserstoffatome ebenfalls konstant sein. Wird auch, wie oben bereits angedeutet, immer die gleiche Konzentration der Schwefelsäure verwendet, so wird das gesamte zweite Glied zu einer für die betreffenden Bedingungen charakteristischen Konstanten:

$$S/o_c = k^I c_{\text{FeII}}^{\circ} [A] \Delta n + K^{\text{II}}.$$

Diese Konstante stellt aber nichts anderes dar, als den experimentell bestimmten Wert $(S/o_c)_{\text{Mi}}$

$$K^{\text{II}} = \lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ \text{Cb} \rightarrow 0}} (S/o_c)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (S/o_c)_{\text{Mi}}.$$

Die S/o_c -Kurve der Mischung wird über den ganzen Konzentrationsbereich um den Wert der Konstanten K^{II} höher liegen (ausgezogene Linie in der Abb. 6).

Die in der Abb. 6 eingetragenen experimentell ermittelten Werte zeigen, daß die gemachte Annahme *durchaus gerechtfertigt erscheint*. Man hat darin einen weiteren *experimentellen Beweis zu sehen*, daß es die *Spaltprodukte des Wassers, Hydroxyl und Wasserstoffatome*, sind, die als Reaktionspartner auftreten. Auch bei konzentrierten Lösungen ist diese Additivität noch erfüllt.

Es besteht nun die grundsätzliche Möglichkeit, in einer Lösung den Wert S/o_c vorauszuberechnen, wenn die S/o_c -Werte der einzelnen Bestandteile der Lösung bekannt sind, wie die folgenden Ausführungen zeigen. Zunächst ein Beispiel. Experimentelle Bedingungen: 60 mA, 500 Volt, 13 Torr, Dauer 1 Std.

1. Lösungsmittel Wasser: $(s_1/o_c) = 0,9$.¹²

2. Eisen(II)-sulfat: $c = 0,05$ Mol/l

3. Schwefelsäure: $c = 1$ Mol/l

$$(S/o_c) = 4,18$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} (S/o_c) = 2,7$$

$$\text{— Wasser: } s_1/o_c = 0,9$$

$$\text{— Wasser: } s_1/o_c = 0,9$$

$$(S/o_c)_{\text{FeII}} = 3,28$$

$$(S/o_c)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8$$

Beide Stoffe gelöst in Wasser:

$$\begin{array}{r} s_1/o_c = 0,9 \\ (S/o_c)_{\text{FeII}} = 3,28 \\ (S/o_c)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8 \end{array}$$

$$(S/o_c)_{\text{ber.}} = 5,98 \quad (S/o_c)_{\text{exp.}} = 6,15 (\pm 0,2)$$

Der mögliche Fehler beträgt in allen Fällen $(\pm 0,2)$.

¹² W. Kohl und A. Klemenc, Mh. Chem. 84, 365 (1953).

In den folgenden zwei Tabellen sind weitere Beispiele enthalten. Der hier angegebene Konzentrationsbereich ist 1:30, doch gilt Gleiches auch bei höheren Konzentrationen.

Tabelle 2. Oxydation von Eisen(II)-sulfat in phosphorsauren bzw. schwefelsauren Lösungen.

Menge: 250 ml, Versuchsdauer: 1 Std., Stromstärke: 60 mA, 490 Volt, 13 Torr, 170 Cb.

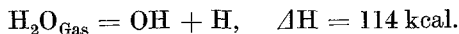
Nr.	c_{FeSO_4} Mol/l	$c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ Mol/l	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Mol/l	o_c	S	S/o_c
1	0,045	0,66	—	9,60	50,3	5,34
2	0,118	0,66	—	9,84	71,1	7,23
3	0,38	0,66	—	9,68	80,0	8,27
4	1,36	0,66	—	9,49	87,6	9,21
5	0,046	—	1,0	9,25	56,9	6,15
6	0,093	—	1,0	9,51	73,5	7,74
7	0,136	—	1,0	10,12	81,8	8,08

Tabelle 3. Gegenüberstellung der berechneten und der experimentell bestimmten S/o_c -Werte der Tabelle 2 der Elektrolytmischungen.

Nr.	$(S/o_c)_{\text{Fe}^{++}}$ ¹³	$(S/o_c)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ¹⁴	$(S/o_c)_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ¹⁴	$(s_1/o_c)_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Sigma (S/o_c)_{\text{ber.}}$	$\Sigma (S/o_c)_{\text{exp.}}$
1	3,0	—	1,4	0,9	5,3	5,34
2	5,5	—	1,4	0,9	7,8	7,23
3	7,4	—	1,4	0,9	9,7	8,27
4	7,4	—	1,4	0,9	9,7	9,21
5	3,28	1,8	—	0,9	5,98	6,15
6	5,0	1,8	—	0,9	7,7	7,74
7	5,8	1,8	—	0,9	8,5	8,08

V. Betrachtungen über den Energieaufwand.

Die Spaltung des Wassers in der Gasphase ist durch die Gleichung ausgedrückt:



Die Oxydation in der Lösungsoberfläche ist durch den Vorgang $4 \text{ OH} = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$ gekennzeichnet, wobei Sauerstoff vom System aufgenommen wird. Das Ausmaß der Aufnahme ist durch S bezeichnet (siehe oben).

¹³ Die Werte dieser Reihe ergeben sich aus der Kurve Abb. 5. Vom abgelesenen Wert ist 0,9 abzuziehen⁹.

¹⁴ Die Werte sind aus Kurven entnommen, deren Wiedergabe hier unterbleiben kann.

Es werden pro Zeiteinheit an OH-Radikalen gebildet (N_L Loschmidsche Zahl):

$$\frac{4 S N_L}{10^3 \cdot 22,4 \cdot t}.$$

Für ein OH, das nach der Gleichung gebildet wird, werden $114/N_L$ Kilokalorien verbraucht. Demnach ist für die Reaktion ein Wärmearaufwand A_n pro Zeiteinheit notwendig.

$$A_n = \frac{4 \cdot 114 \cdot S \cdot N_L}{10^3 \cdot 22,4 \cdot t \cdot N_L} = \frac{4 \cdot 114 \cdot S}{10^3 \cdot 22,4 \cdot t} \text{ kcal.}$$

Wenn man t in Stunden angibt — was in dieser Arbeit stets der Fall ist —, so ist der pro 1 Sek. betragende Wärmearaufwand

$$A_n = \frac{S}{t} \cdot 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ kcal.}$$

Da man im Durchschnitt mit einer Spannung von 500 Volt und Stromstärke 60 mA elektrolysiert, beträgt die effektiv angewendete Energie A_e

$$A_e = \frac{500 \cdot 0,060}{1000} \cdot 0,24 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.}$$

Das Verhältnis der notwendig aufzuwendenden Energie A_n zu effektiv verwendeten A_e beträgt

$$\frac{A_n}{A_e} = \frac{S}{t} \cdot 7,9 \cdot 10^{-4}.$$

Es ist z. B. für einige Elektrolyte pro 1 Std. der S/t -Wert:

	1 m H ₂ SO ₄	0,36 m H ₂ SO ₄	0,66 m H ₃ PO ₄	FeII-Sulfat	
				0,01 m	1,36 m
S/t	2,2	8,7	24	12	88
$\frac{A_n}{A_e} \cdot 10^4$	176	69	192	96	704

Wie man sieht, werden in diesen Beispielen nur 1 bis 7% der effektiv aufgewendeten Energie für die chemische Reaktion verbraucht. Da eine vollständige Spaltung bei der im Kathodenfall auftretenden Temperatur anzunehmen ist, bleiben mehr als 90% der Spaltprodukte übrig, die an den Glaswänden rekombinieren und diese erhitzen, deren Kühlung sich als notwendig erweist.

Nach der oben gegebenen Gleichung findet man (pro Stunde ist $S \approx 100$) die Größenordnung der Zahl der pro Sekunde die Oberfläche treffenden OH-Radikale: sie beträgt 10^{18} [sec⁻¹].

VI. Zusammenfassung.

1. Im Raume des Kathodenfalles tritt eine Spaltung der Wassermolekel in Wasserstoffatome und OH-Radikale ein, die nach allen

Richtungen des Raumes gestreut werden. Ein Teil von ihnen trifft auf die Oberfläche. Um diesen Teil zu bestimmen, werden Lösungen von oxydierbaren, nichtflüchtigen Stoffen (Salzen) verwendet. Die Oxydation wird den OH-Radikalen zugeschrieben. Man mißt den Verlauf der Oxydation in der Lösung durch die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes S und drückt diese durch den Quotienten S/o_e aus. Man erhält so eine dimensionslose Zahl S/o_e , die in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, eine Kurve ergibt, die nun das System kennzeichnet. Nach einfachen Überlegungen folgt, daß der Winkel der Tangente gegen die Abszissenachse im Koordinatenursprung von der Ladungsänderung Δn des oxydierbaren Ions *abhängig* sein muß. Ferner ergibt sich ein Wert $(S/o_e)_{\text{konst.}}$, der bei gleichbleibenden Entladungsbedingungen für alle oxydierbaren Elektrolyte *unabhängig von Δn den gleichen* Wert haben muß. Die experimentellen Untersuchungen an einer Reihe von oxydierbaren Stoffen haben diese Überlegungen bestätigt.

2. Man hat sonach ein heterogenes System Gas-Lösung; die Reaktionen verlaufen in der Flüssigkeitsoberfläche, das Reaktionsprodukt diffundiert in das Innere der Lösung, wodurch sich ein ständig gleichbleibendes *Reaktionsfeld* ergibt.

3. Auf Grund der gewonnenen Vorstellungen kann man Oxydationen im Kathodenfall im voraus berechnen.

4. Nach der aufgewendeten Energie (500 Volt, 60 mA), Druck 12 Torr, liegt die Zahl der OH-Radikale, die die Oberfläche treffen, in der Größenordnung 10^{18} [sec⁻¹].

Der *van't Hoff Stiftung Amsterdam* danken wir ergebenst für die Gewährung einer Unterstützung zur Anschaffung notwendiger Apparate.