

Neue Wege in der Verwendung elektrischer Energie zu chemischen Vorgängen (Glimmlicht-Elektrolyse)

Von ALFONS KLEMENC

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule in Wien

Bei der gewöhnlichen Elektrolyse befinden sich beide Elektroden in der Lösung, an denen sich die elektrochemischen Vorgänge abspielen. Es war nun zu sehen, wie sich die Vorgänge gestalten, wenn die Elektroden in den Gasraum verlegt werden, was durch Anwendung einer höheren Spannung und Verminderung des Druckes in der Elektrolysenzelle möglich ist. In diesem Fall bleibt im Vergleich mit der gewöhnlichen Elektrolyse nur noch der Übertritt des elektrischen Stromes an den Phasengrenzen Flüssigkeit-Gas übrig, während sich alle anderen Bedingungen ändern. Die Phasengrenzfläche übernimmt die Funktion der Metallelektrode.

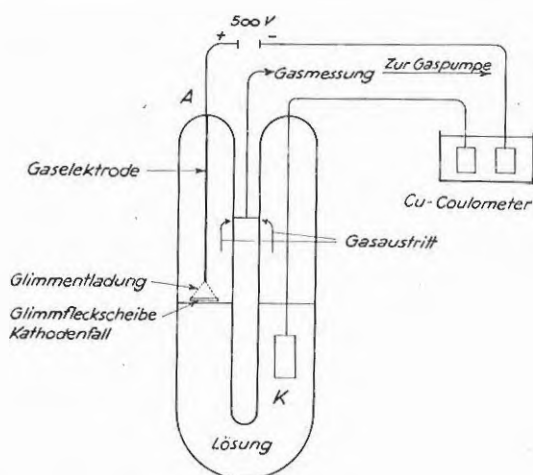


Abb. 1. Prinzipielles zu einer Glimmlicht-Elektrolyse. Experimentell verwendete Anordnungen (VI, X)

Es sind nun zwei Elektrodenvorgänge möglich:

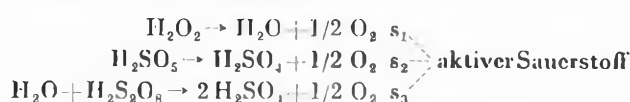
- Polare Vorgänge, die streng nach dem FARADAY-Äquivalent ablaufen und vom Elektrolyten direkt nicht abhängig sind.
- Apolare Vorgänge, die von der Natur des Elektrolyten abhängen, deren Gesetzmäßigkeit man allgemein noch nicht kennt und die Gegenstand besonderer Untersuchungen sind; sie sind für die Glimmlicht-Elektrolyse ausschlaggebend.

Es sollen nun einige Beispiele behandelt werden.

1. *Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure (IV, V, VII, X, XI, XII, XIII¹)*. Bei der Elektrolyse bilden sich drei

¹ Die römischen Zahlen sind Hinweise auf die am Schluß angeführten Literaturstellen.

Oxydationsprodukte in der Lösung, Wasserstoffperoxyd H_2O_2 , Carosäure H_2SO_3 und die Perschwefelsäure $H_2S_2O_8$; im Gas entsteht Wasserstoff (b) und Knallgas (a). Die gebildeten Mengen drücken wir in aktivem Sauerstoff aus, die sich nach der Gleichung ergeben



Es sind s_1 , s_2 und s_3 Kubikzentimeter Sauerstoff ($p = 760$, $t = 0^\circ C$), der gesamte aktive Sauerstoff $S = s_1 + s_2 + s_3$, o_c ist der Sauerstoff, der sich aus dem Gewicht des abgetrennten Kupfers in Cu-Coulometer berechnet, ist also ein Maß für die aufgewendete Coulomb:

$$\frac{100 (s_1 + s_2 + s_3)}{o_c} = \% S$$

% S demnach ein Maß für das FARADAY-Äquivalent der im Elektrolyten erfolgten Oxydation.

Es bedeuten: n Normalität der Schwefelsäure, a gebildete Menge Knallgas, b gebildete Menge Wasserstoff in Kubikzentimetern.

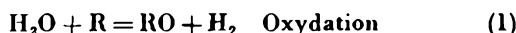
Anode im Gasraum, Strom 60 mA, 180 Coulomb, Druck 15 Torr, Temperatur der Elektrolytlösung $10^\circ C$

	n	o_c	H_2O_2	H_2SO_3	$H_2S_2O_8$	% S	im Gas	
							a	b
Anode im Gas	2	11,2	3,4	15,9	4,9	217	26	40
	4	10,7	3,3	22,1	14,1	371	1,6	56
Kathode im Gas	2	10,5	0,3	2,9	1,2	44	15	32
	4	10,7	0,3	3,5	1,3	47	6,6	32

In diesem einfachen Beispiel erkennt man bereits das typische Bild einer Glimmlicht-Elektrolyse: Die große Überschreitung des FARADAY-Äquivalentes, wenn die Anode im Gasraum sich befindet. Es bilden sich auch die gleichen Produkte, wenn sich die Kathode im Gasraum befindet, an der Kathode daher ebenfalls Oxydationen vor sich gehen; das Ausmaß der Oxydation ist hier jedoch geringer. Ferner sieht man, daß sowohl an der Gasanode als auch an der Gaskathode Wasserstoff gebildet wird: in beiden Schaltungen ferner entsteht auch Knallgas. Bei einer 2n-Säure wird das FARADAY-Äquivalent um das 2,2fache, bei der 4n-Schwefelsäure

um das 3,7fache des FARADAY-Äquivalentes überschritten. Bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure steigt der Wert etwas über das 6fache.

Die Oxydation entspricht folgendem apolarem Vorgang (R bedeutet einen oxydierbaren Stoff in der Lösung)



Der gebildete Wasserstoff ist demnach das Äquivalent der Oxydation, die in der Lösung der verdünnten Schwefelsäure zu beobachten ist.

Man kann die Oxydation noch wesentlich steigern, wenn in der Lösung Sauerstoffakzeptoren, z. B. Fe^{II} oder Sn^{II} -Salze, sich befinden.

Anode im Gasraum, 60 mA, 180 Coulomb, Druck 20–30 Torr, Temperatur der Lösung 10°C

Elektrolyt	% S
1. $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$	210
2. $4n\text{-H}_2\text{SO}_4$	360
3. $2n\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0,05m\text{-FeSO}_4$	440
4. $4n\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0,065m\text{-FeSO}_4$	750
5. $2n\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0,1m\text{-SnSO}_4$	1150

Das Beispiel 5 zeigt, daß hier bereits das fast 12fache des FARADAY-Äquivalentes oxydiert wird.

2. Es lassen sich auch Reduktionen mit der Glimmlicht-Elektrolyse durchführen, z. B. Chlorsäure (VI).

Es bedeutet: m Mole HClO_3 pro Liter, m' Mole HCl pro Liter, V_{O_2} entwickelter Sauerstoff in Kubikzentimetern.

Die Reduktion ist hier als ein direkter Zerfall nach der Gleichung



zu betrachten.

$$\% \text{ Reduktion} = \frac{100 V_{\text{O}_2}}{o_c}$$

	m	m' · 10 ²	o	a	V_{O_2}	% Reduktion
Anode im Gas	0,12	0,014	2,8	25,3	88	3100
	2,44	0	2,8	0	114	4070
	2,41	2,8	3,1	2,4	113	3600
Kathode im Gas	0,12	1,4	10,3	32,5	44	420
	2,34	9,9	5,0	12,2	33	660

Sonstige experimentelle Bedingungen wie oben angegeben.

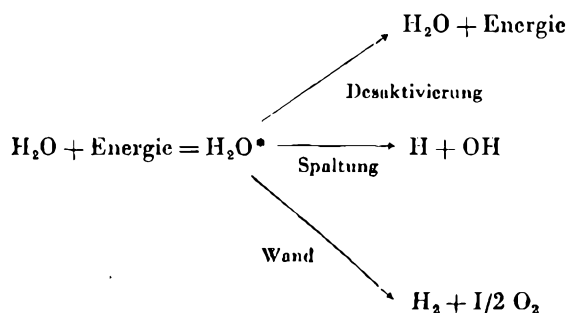
Man sieht, die Reduktion erfolgt sowohl an der Gasanode als auch an der Gaskathode; hier liegt der bemerkenswerte Fall, daß die Reduktion an der Gasanode größer ist als an der Kathode. In beiden Fällen wird das FARADAY-Äquivalent erheblich überschritten: bei einer HCl -freien 2,4-mol-Chlorsäure beträgt die Überschreitung bereits das 40fache des FARADAY-Äquivalentes.

Es sind keine Zwischenprodukte feststellbar. Auch Kaliumchlorat KClO_3 gibt in der Lösung Sauerstoff ab und zwar etwa das 5fache des FARADAY-Äquivalentes. Wenn man bedenkt, daß dieses Salz erst bei etwa 350°C Sauerstoff abspaltet, bei der Glimmlicht-Elektrolyse dies schon in verdünnter Lösung erfolgt, so erhält man ein ungefähres Bild über die eigenartigen Reaktionen, die sich im System der Glimmlicht-Elektrolyse abspielen. Gleich verhält sich Natriumchlorit NaClO_2 .

Bei der Glimmlicht-Elektrolyse hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Chlorionen auf den Verlauf der elektrochemischen Vorgänge einen besonderen Einfluß ausübt.

Über die Vorgänge, die sich bei der Glimmlicht-Elektrolyse tatsächlich abspielen, kann man vorerst nur mit Sicherheit feststellen, daß sie alle unter dem Einfluß der Stoffe stehen, welche durch die thermische Einwirkung des elektrischen Stromes auf die H_2O -Molekel in der Gasphase gebildet werden.

Das folgende Schema gibt ein ungefähres Bild:

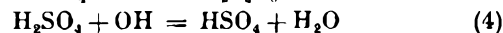
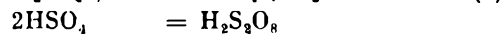
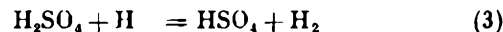


Es soll auf Grund dieses Schemas die Bildung der drei Oxydationsprodukte der Schwefelsäure qualitativ entwickelt werden, von denen oben die Rede ist.

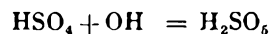
Das Hydroxyl OH ist im Glimmbogen in sehr großer Konzentration vorhanden (IX).

a) Bildung des Wasserstoffperoxydes. Diese entsteht einfach durch den Zusammentritt von zwei Hydroxylen, $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$; diese Reaktion ist bereits in vielen Gasreaktionen experimentell sicher festgestellt worden.

b) Die Perschwefelsäure entsteht nach Gleichung (3) oder (4). Zwischen beiden Vorgängen ist vorderhand nicht zu unterscheiden, doch sprechen verschiedene Beobachtungen mehr für Reaktion nach (3.)



c) Die Caro-Säure entsteht aus dem Radikal HSO_4 und Hydroxyl nach der Gleichung



Daß diese Reaktionen so verlaufen, ergeben mehrere experimentelle Erfahrungen. Während z. B. Sulfate keine Persulfate geben, liefern z. B. KHSO_4 , NH_4HSO_4 usw. die gleichen Mengen Persulfate wie die freie Schwefelsäure. Die Oxydation der Schwefelsäure wird durch Cl^- -Ionen

vermindert; es zeigt sich nun (VII), daß diese Oxydation gerade Reaktionen beeinflußt, wo das Hydroxyl maßgebend beteiligt ist, also die Bildung des Hydroperoxydes und der Caro-Säure.

Die Bildung von angeregten Wassermolekeln H₂O und ihre Zersetzung an der Wand ist durch besondere Anordnungen (Vermehrung der Wand) und im «Kugelversuch» sicher nachgewiesen (V, IX).

3. Das Verhalten in Wasser gelöster organischer Verbindungen wird in untenstehender Tabelle an einigen Beispielen ausgeführt. Stets Anode im Gasraum, Spannung 550 Volt, Temperatur 10°C.

Was bei der Elektrolyse hier angeführter Lösungen organischer Stoffe und allen anderen bisher untersuchter besonders auffällt, ist der außerordentlich niedrige Gehalt an Sauerstoff in den gebildeten Gasen. Es kann keine bedeutende Oxydation der organischen Molekel durch den bei der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff vorliegen, wie dies etwa z. B. beim Äthylalkohol zu erwarten wäre; man findet hier keine bemerkenswerte Bildung von Essigsäure. Es geht vielmehr durch die hohen Konzentrationen der im Gasraum gebildeten Ionen ein katalytischer Zerfall vor sich, der die apolare Knallgasbildung in irgendeiner Weise beeinflußt.

Zur Reihe 4 (Äthylalkohol) wäre noch folgende Bemerkung zu machen. Die Oberfläche der Glimmflackseheibe beträgt bei dem angegebenen Druck etwa 1,5 cm², die Angabe der Tabelle berücksichtigend, ergibt sich die pro Sekunde pro Quadratcentimeter entwickelte Gasmenge in Kubikcentimeter.

$$\frac{3500}{5 \cdot 60 \cdot 1,5} = 7,8 \text{ cm}^3 / \text{sec. cm}^2$$

Das ist sicher eine beachtenswerte Leistung der Glimm-

licht-Elektrolyse, die man an Elektroden, die sich in der Lösung des Elektrolyten befinden, kaum je wird erreichen können.

Es ist gezeigt worden, daß sowohl an der Anode wie an der Kathode gleiche chemische Umsetzungen festgestellt werden können. Es ist daraus zu schließen, daß mit Wechselstrom die gleichen Ergebnisse zu erzielen sein werden wie mit Gleichstrom; das hat sich auch vollkommen bestätigt (X).

Es ergibt sich nun die Frage: Was sind die Ursachen, welche die beschriebenen eigenartigen Vorgänge bewirken. Aus der Physik des Durchganges elektrischer Ladungen durch verdünnte Gase weiß man, daß sich knapp an den Elektroden ein besonderer Potentialfall einstellt. Betrachtet man die oben bereits angegebene Skizze etwas näher, so sieht man: ist die Anode im Gasraum, so steht über der Flüssigkeit der Kathodenfall, wäre die Kathode im Gasraum, so stünde über der Flüssigkeit der Anodenfall.

Wir haben die Werte für den Kathoden- und Anodenfall in einigen Elektrolytlösungen bestimmt (VIII). Es beträgt der Kathodenfall über 2n-Schwefelsäure 370 Volt, über 8n-Schwefelsäure 434 Volt, bei einem Strom von 20 bzw. 60 mA; der Anodenfall beträgt etwa 70 Volt.

Man sieht, daß die Werte für den Kathoden- und Anodenfall fast gleich groß sind wie bei Verwendung von Metallelektroden. – Bemerkenswert ist, daß sich danach Flüssigkeits- und Metallelektroden gleich verhalten, in der Art ihrer Beteiligung des Überganges des elektrischen Stromes. Es verhalten sich demnach die Phasenübergänge Metall-Gas, Flüssigkeit-Gas, oder umgekehrt, für den elektrischen Strom vollkommen gleich; ein physikalisch vorerst nicht zu erwartendes Verhalten.

Wenn man das hier Vorgebrachte berücksichtigt, so sieht man: Das Eigenartige der Glimmlicht-Elektrolyse

Elektrolyt	Konz. Mol/l	Strom mA	α _c	Geförder-tes Gas Liter	l/k Wh ¹	Gasanalyse ²							Druck Torr
						% CO ₂	% O ₂	% CO	% H ₂	% CH ₄	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄	
1. Natriumacetat CH ₃ CO ₂ Na	3,7	50	11	0,3	9	11	(1,2)	13	71	—	(1)	—	20
	1,0	50	8	0,14	6	9	(0,2)	8	74	3	—	—	20
2. Ameisensäure HCO ₂ H	1,0	50	4	0,12	13	34	(0)	14	47	(2)	—	—	20
3. Essigsäure CH ₃ CO ₂ H	3,7	50	3,2	0,23	24	14	(0,6)	33	38 44	11	—	—	20
	1,3	50	4,1	0,16	13	14	(0,3)	23	47 55	15	—	—	20
4. Äthylalkohol 4,7%-Lösung	Dauer	450	Volt	3,5	130	0,7	(0,7)	22	53	7	—	7	270
	5'		720										
	9'		300										

¹ Bedeutet Liter gefördert Gas pro Kilowattstunde.

² Nicht angegeben sind Stickstoffgehalt und andere in geringen Mengen vorhandene Gase.

³ Trennung CH₄-C₂H₆ nicht durchgeführt. Reihe a gibt an, wenn sich nur Methan, Reihe b wenn sich nur Athan gebildet hätte; in Wirklichkeit bilden sich beide Gase.

liegt in der Verwendung des Anoden- und Kathodenfalles, in dem eine große Energiekonzentrierung vorkommt. Hier ergeben sich Wirkungen, welche die polaren elektrochemischen Vorgänge der gewöhnlichen Elektrolyse größenordnungsmäßig übersteigen – entsprechend natürlich der verwendeten Energiemenge. Daß diese Energiemenge so wirksam sich verwenden läßt, ist dem Zusammentreffen mehrerer günstiger Umstände zu verdanken. Der Anoden- und ganz besonders der Kathodenfall sind Stellen besonders hoher Temperatur. An diesen Stellen sind angeregte und elektrisch geladene Molekel, Radikale und Ionen, vorhanden und bilden so ein besonderes Reaktionsgebiet. Dieses Gebiet, in unmittelbarer Nähe einer wäßrigen Lösung gebracht, führt zu einem Reaktionssystem, das in dieser Art eine besondere Beachtung verdient. Hier sind außerordentliche Vorgänge zu erwarten; sie verlaufen in einem Reaktionssystem, das sonst nicht experimentell hergestellt werden kann.

Ganz besonders dürfte die Chemie anorganischer Stoffe durch die Verwendung der hohen Energiekonzentrierungen im Anoden- und Kathodenfall Vorteile ziehen kön-

nen. Es ist nicht möglich, auf diesen Punkt hier einzugehen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß mit den hier angegebenen Anordnungen chemische Vorgänge mit Aufwendung elektrischer Energie durchgeführt werden, die bei der gewöhnlichen Elektrolyse überhaupt nicht gemacht werden können, wie es die Beispiele in der letzten Tabelle zeigen. Da die Reaktion nur an der Phasengrenze Flüssigkeit–Gas verläuft, spielt das Elektrodenmaterial keine Rolle.

Literatur

- II A. KLEMENC, Z. physik. Chem. COHEN-Festband 1927, 378.
- III A. KLEMENC und H. F. HOHN, Z. physik. Chem. 154, 385 (1931).
- IV A. KLEMENC und H. F. HOHN, Z. physik. Chem. 166, 343 (1933).
- V A. KLEMENC und TH. KANTOR, Z. physik. Chem. B. 27, 359 (1935).
- VI A. KLEMENC und R. EDER, Z. physik. Chem. 179, 1 (1937).
- VII A. KLEMENC und H. KALISCH, Z. physik. Chem. 182, 91 (1938).
- VIII A. KLEMENC und H. MILLERET, Z. physik. Chem. B. 40, 252 (1938).
- IX A. KLEMENC und G. HEINRICH, Z. physik. Chem. 183, 217 (1938).
- X A. KLEMENC, Z. physik. Chem. 183, 297 (1939).
- XI A. KLEMENC, Z. anorg. allg. Chem. 240, 167 (1939).
- XII A. KLEMENC, Mh. Chem. 75, 42 (1944).
- XIII A. KLEMENC, Mh. Chem. 76, 38 (1944).
- XIV A. KLEMENC, Mh. Chem. 81, 122 (1950).
- XV A. KLEMENC, Mh. Chem. 78, 243 (1946).