

## Das Verhalten von Phosphaten an der Anode

von

Fr. Fichter und Jakob Müller.

(9. IX. 18.)

### 1. Einleitung.

*J. Schmidlin* und *P. Massini*<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von konzentriertem Wasserstoffperoxyd auf Phosphorpentoxyd oder auf Pyrophosphorsäure zwei peroxydierte Phosphorsäuren, die sie als *Phosphormonopersäure*  $\text{H}_3\text{PO}_5$  und als *Perphosphorsäure*  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  formulierten. Ihre Beobachtungen wurden kurz darauf von *J. d'Ans* und *W. Friedrich*<sup>2)</sup> bestätigt. Die Phosphormonopersäure ist durch die Fähigkeit zur Bildung von Übermangansäure aus verdünnter Manganosulfatlösung vorzüglich gekennzeichnet.

Beim Studium der verschiedensten elektrochemischen Oxydationen anorganischer und organischer Stoffe sind wir zur Überzeugung gelangt, dass alle elektrochemischen Reaktionen auch auf rein chemischem Wege durchgeführt werden können, und umgekehrt<sup>3)</sup>. Von allen chemischen Oxydationsmitteln kommt das Wasserstoffperoxyd in seiner Wirkung dem anodischen Sauerstoff am nächsten<sup>4)</sup>; so lag also die Vermutung sehr nahe, die Bildung der peroxydierten Phosphorsäuren müsse durch elektrochemische Oxydation zu verwirklichen sein. Aber *J. Schmidlin* und *P. Massini* geben ausdrücklich an, dass es ihnen in keiner Weise gelungen sei, durch Elektrolyse von Phosphorsäure, Perphosphorsäure oder Phosphormonopersäure darzustellen; nur bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd bildete sich einmal an der Anode etwas Phosphormonopersäure.

<sup>1)</sup> B. **43**, 1162 (1910).

<sup>2)</sup> B. **43**, 1880 (1910).

<sup>3)</sup> *Fr. Fichter*, *H. Steiger* und *Th. Stanisch*, Verh. Naturf. Ges. Basel, **28**, II. **74** (1917); *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **24**, 41 (1918); Bull. Soc. Vaud. Scienc. nat. **51**, 529 (1917); *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*, Helv. **1**, 150 (1918).

<sup>4)</sup> *Fr. Fichter* und *Rob. Stocker*, B. **47**, 2006 (1914).

Nun hat bereits *F. Haber*<sup>1)</sup> durch Verlegung der Anode in den Gasraum oberhalb der Lösung eine ausserordentlich wirksame Versuchsanordnung gefunden, durch welche nicht nur Schwefelsäure unter Anwendung hochgespannten Gleichstroms eine überaus reichliche Umwandlung in Perschwefelsäure und Sulfomonomopersäure erfährt, sondern durch welche auch aus Phosphorsäure Phosphormonomopersäure gebildet wird. Auch die rein chemische Oxydation der Phosphorsäure ist nicht ausschliesslich an die Verwendung von Phosphorperoxyd und von Wasserstoffperoxyd gebunden, sondern tritt mit andern Oxydationsmitteln offenbar ziemlich leicht ein: dies beweist eine Angabe von *C. Tubandt* und *W. Riedel*<sup>2)</sup> über die Bildung von Phosphormonomopersäure mit Hilfe von Nickelioxyd. Alle diese Beobachtungen bestärkten uns in der Überzeugung, die elektrochemische Darstellung der peroxydierten Phosphorsäuren oder ihrer Salze sei durchführbar, und wir suchten und fanden schliesslich, auf Grund der in der Literatur niedergelegten Erfahrungen über die elektrolytische Gewinnung anderer Persalze, die Bedingungen, unter denen die Reaktion tatsächlich gelingt. Bevor wir an die Schilderung derselben herantreten, müssen wir noch ganz kurz auf die Natur der verschiedenen, bisher in der wissenschaftlichen und technischen Literatur als „Perphosphate“ beschriebenen Salze<sup>3)</sup> eintreten; es handelt sich hierbei ausschliesslich um *Additionsprodukte* von Wasserstoffperoxyd an Phosphate, die von den von uns elektrolytisch dargestellten Phosphaten völlig verschieden sind.

## 2. Grundbedingungen für die elektrochemische Darstellung von Salzen der Phosphormonomopersäure und der Perphosphorsäure.

Als Anode haben wir ausschliesslich Platin verwendet, ebenso als Kathode, um der Gefahr der Verunreinigung durch andere Metalle zu entgehen. Für die Wahl der Salze ist massgebend

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **20**, 488 (1914).

<sup>2)</sup> Z. an. Ch. **72**, 219 (1911).

<sup>3)</sup> *E. Piñerua Alvarez*, Ann. chim. anal. appl. **11**, 401 (1906); Ch. N. **94**, 269 (1906); C. **1907**, I, 86; *J. Rudenko*, Ж. **44**, 1209; C. **1912**, II, 1893; Chem. Werke vorm. *Heinrich Byk*, D. R. P. 287 588; C. **1915**, II, 861; Ges. f. chem. Industrie, D. R. P. 293 786; C. **1916**, II, 530; Dr. *S. Aschkenasi*, D. R. P. 296 796, 296 888, 299 300; C. **1917**, I, 610; **1917**, II, 438.

der Umstand, dass der Erfahrung nach das Kaliumion und das Ammoniumion bei derartigen Oxydationen einen günstigen Einfluss ausüben<sup>1)</sup>. Eine weitere Erleichterung der Persalzbildung bietet sich durch den Zusatz von Fluorionen<sup>2)</sup>. Um nicht das an der Anode gewonnene Produkt durch Reduktion sofort wieder zu verlieren, muss die Kathode unwirksam gemacht werden: da die Anwendung eines Diaphragmas durch Änderung des Neutralitätsgrades im Anodenraum schaden würde, griffen wir zum bewährten Zusatz von Kaliumchromat<sup>3)</sup>, und arbeiteten ohne Diaphragma. Ohne Kaliumchromat erhält man geringe und schwankende Ausbeuten.

Unter diesen Umständen gelingt es nun leicht, aus konzentrierten Lösungen von Dikaliumorthophosphat,  $K_2HPO_4$  (bereitet durch Vermischen von Monokaliumorthophosphat,  $KH_2PO_4$ , mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd), durch elektrolytische Oxydation, wobei fortwährend an der Anode Ozon entweicht, Lösungen zu erhalten, welche die von *J. Schmidlin* und *P. Massini* angegebenen Reaktionen: Bildung von Übermangansäure aus Manganosulfat, Auftreten des Geruchs nach Nitro-(oder Nitroso-)benzol beim Schütteln mit Anilinwasser in saurer Lösung, langsame Bildung einer dunkeln Färbung mit demselben Reagenz, und Fällung eines zuerst schwarzen, über weiss allmählich gelb werdenden Niederschlags mit Silbernitrat, zeigten. Wasserstoffperoxyd ist nicht nachweisbar. Demnach enthält die elektrolysierte Lösung nebeneinander die Salze der beiden peroxydierten Säuren, der Phosphormonopersäure  $H_3PO_5$  und der Perphosphorsäure  $H_4P_2O_8$ . Infolgedessen ergibt sie auch beim Versetzen mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung in innen mit Paraffin ausgekleideten Kölbchen eine augenblickliche Jodabscheidung, entsprechend  $H_3PO_5$ , nach deren sofortiger Entfernung durch Natriumthiosulfat eine erneute langsame, erst am folgenden Tag beendete Jodabscheidung, entsprechend  $H_4P_2O_8$ , einsetzt.

---

<sup>1)</sup> *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässr. Lösungen, 2. Aufl., S. 755 (1915).

<sup>2)</sup> *E. Skirrow*, Z. an. Ch. **33**, 25 (1903); *Erich Müller*, Z. El. Ch. **10**, 753, 776 (1904); **13**, 257 (1907); *M. G. Levi* und *F. Ageno*, Atti R. Accad. d. Lincei [5] **15**, II, 549, 615; C. **1907**, I, 212, 526.

<sup>3)</sup> *John Laudin*, Z. El. Ch. **6**, 482 (1900); *Erich Müller*, Z. El. Ch. **5**, 469 (1899); **7**, 398 (1901); **8**, 231, 909 (1902).

Die Salze der beiden Säuren sind von sehr verschiedener Beständigkeit. Eine Lösung des Kaliumsalzes der Phosphormonopersäure entwickelt beständig Sauerstoffbläschen und verliert bei gewöhnlicher Temperatur ihren aktiven Sauerstoff sozusagen vollständig in 24 Stunden; bei 0° ist sie etwas haltbarer. Dagegen bewahrt die nach dem Zerfall des unbeständigen Begleiters zurückbleibende Lösung von Kaliumperphosphat ihren Oxydationswert bei Zimmertemperatur wochenlang unverändert.

Durch mehrere Serien von Versuchen<sup>1)</sup> wurde zunächst ermittelt, wie gross die Zusätze an Kaliumfluorid und an Kaliumchromat gemacht werden müssen. Bei Verwendung einer 2-molaren Lösung von  $K_2HPO_4$  (348 gr/Lit.) ergab sich als günstigster Zusatz von Kaliumfluorid eine Menge von 232,4 gr/Lit., welche der Konzentration 4-n. KF entspricht und somit 2 Val KF auf 1 Mol  $K_2HPO_4$  enthält. Wir haben später diesen Zusatz ohne grosse Einbusse auf die Hälfte vermindert.

Der Zusatz von Kaliumchromat erzeugt die gewünschte Wirkung schon bei einem Gehalt von 0,32 gr/Lit.; bei den meisten Versuchen ist diese oder eine ähnliche Menge angewandt und ihr „Jodwert“ bei den Titrationen abgezogen worden.

### *3. Einfluss der Temperatur.*

Der Elektrolyt, 25 cm<sup>3</sup> 2-mol.  $K_2HPO_4$ -Lösung mit je 5,81 gr Kaliumfluorid und 0,0080-0,0085 gr Kaliumchromat, befand sich in einem Platintiegel als Anode, der durch Wasser, Eis oder Kältemischung gekühlt wurde. Die Kathode bestand aus einem wasserdurchflossenen Platin-U-rohr. Im Tiegel steckte ein Thermometer zur Kontrolle der Temperatur, und ein aus einem flachgedrückten Glasstab bestehender mechanisch betriebener Rührer sorgte für Durchmischung. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die anodische Stromdichte 0,03 Amp./cm<sup>2</sup>, die Strommenge in der Regel etwa 60 Amp.-Min. Sie wurde mit einem Kupfercoulombmeter ermittelt, und alle Ausbeutezahlen auf genau 60 Amp.-Min. umgerechnet; diese Strommenge würde 208,8 cm<sup>3</sup> Sauerstoff von 0° und 760 mm entwickeln, entsprechend 0,2984 gr O<sub>2</sub> oder 4,733 gr Jod bezw. 372,9 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung. Zu den Titrationen wird der Tiegelinhalt in ein Masskölbchen von 50 cm<sup>3</sup> gespült, zur Marke aufgefüllt und je 10 cm<sup>3</sup> der Lösung mit 20 cm<sup>3</sup> 10%iger Kaliumjodidlösung und 30 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure versetzt und titriert.

---

<sup>1)</sup> Die, wie alle andern Einzelheiten, in der Diss. des Herrn Dr. J. Müller, Basel 1918, ausführlich beschrieben sind.

Das Verhältnis der sofortigen und der nachträglichen Jodabscheidung hängt, ausser von der Raschheit des Arbeitens, von der Konzentration der verwendeten Kaliumjodidlösung und der Persäurelösung ab in dem Sinne, dass in konzentrierteren Lösungen auch Perphosphorsäure schnell reagiert, wodurch also zu hohe Werte für  $\text{H}_3\text{PO}_5$ , zu niedrige für  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  erhalten werden. Die Werte für  $\text{H}_3\text{PO}_5$  in den folgenden Tabellen dürften durch diesen Fehler entstellt sein.

Die letzte Kolonne enthält die Gesamtausbeute in Prozenten des theoretischen Wertes.

Tabelle I.

No.	Temperatur	cm <sup>3</sup> 0,1 - n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
44	+ 25°	15,93	24,61	40,54	10,88
48	+ 20	18,19	25,42	43,61	11,70
49	+ 15	36,38	31,79	68,37	18,34
47	+ 10	36,61	31,49	68,10	18,27
45	+ 5	54,81	28,98	83,79	22,53
46	0	54,16	24,0	78,16	20,98

Aus Tabelle I erfolgt die Notwendigkeit des Arbeitens bei niedriger Temperatur, ca. + 5°; namentlich die Ausbeute am Salz der Phosphormonopersäure wird dadurch günstig beeinflusst, wie zu erwarten war. Doch darf man mit der Abkühlung nicht zu weit gehen wegen der Gefahr der Störung durch Auskristallisieren der gelösten Salze.

#### 4. Einfluss der Stromdichte.

Während die Bildung von *Persulfaten* durch hohe Stromdichte gefördert wird, ist gerade das Gegenteil zu beobachten bei der *Perphosphatdarstellung*, wie Tabelle II zeigt.

Tabelle II.

No.	Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
24	0,010	96,33	29,57	125,90	33,78
19	0,015	85,68	31,51	117,19	31,45
25	0,030	85,12	27,02	112,14	30,08
28	0,060	83,74	27,04	110,78	29,73
23	0,130	73,74	25,22	98,96	26,55
27	0,260	62,06	26,48	88,54	23,75
26	0,530	41,77	22,19	63,86	17,33
21	1,06	17,45	13,20	30,65	8,22

Ähnliche Beobachtungen über schädliche Wirkung gesteigerter Stromdichte sind übrigens schon mehrfach bei elektrochemischen Oxydationen gemacht worden; am ehesten passen hierher die Erfahrungen von *M. G. Levi* und *F. Ageno*<sup>1)</sup>, die ebenfalls bei Gegenwart von Fluorionen gearbeitet haben.

Es ist in diesem Zusammenhang wohl nötig zu sagen, dass auch die *Oberflächenbeschaffenheit* der Platinanode unter Umständen die Ausbeute stark und in unübersehbarer Weise beeinflusst, was jedesmal in Erscheinung trat, wenn wir aus irgend einem Grunde die Anode wechselten.

#### 5. Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten.

Nach zwei Richtungen sind die bisherigen Ergebnisse verbesserungsfähig: Man kann die *Stromausbeute* per Amp.-Stunde höher bringen, und man kann die *Konzentration* der Lösung an aktivem Sauerstoff, also die *Stoffausbeute*, steigern.

Wir erkannten bald, dass die Stromausbeute in hohem Masse von dem Verhältnis von Base und Säure abhängig ist, und versuchten verschiedene Mischungen von Dikaliumorthophosphat und Monokaliumorthophosphat in solchen Verhältnissen, dass die alkalische Reaktion nur noch sehr schwach war. Die Stoffausbeute aber liess sich steigern durch eine längere Versuchsdauer, wobei freilich die Stromausbeute sehr zurückgeht. Tabelle III gibt einen Begriff von den erzielten Erfolgen.

<sup>1)</sup> Atti R. Accad. d. Lincei [5] 15, II, 549, 615 (1906).

15 cm<sup>3</sup> einer 3-mol. Lösung von Dikaliumphosphat, 10 cm<sup>3</sup> einer mol. Lösung von Monokaliumphosphat, 2,92 gr Kaliumfluorid und 0,008 gr Kaliumchromat wurden zusammen mit 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser gemischt und davon 25 cm<sup>3</sup> zur Elektrolyse verwendet. Die Reaktion der Lösung war beinahe neutral; die Temperatur wurde auf + 5°, die anodische Stromdichte auf 0,03 Amp./cm<sup>2</sup> erhalten.

Tabelle III.

No.	Strommenge Amp.-Min.	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
90	60	119,5	86,0	205,5	55,08
91	120	237,5	97,5	335,0	44,92
92	180	300,0	79,5	379,5	33,92
93	240	319,0	81,6	400,6	26,86

#### 6. Versuche mit andern Kationen.

*Ammoniumphosphate.* Ausgehend von der Erfahrung, dass das Verhältnis von Base und Säure im angewandten Phosphat für die Ausbeute von grossem Einfluss ist, stellten wir uns Lösungen der drei Ammoniumorthophosphate dar, indem festes Monoammoniumphosphat NH<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> entweder in reinem Wasser oder in Lösungen von berechnetem Ammoniakgehalt gelöst wurde.

Alle Lösungen waren in Beziehung auf das Phosphation 1-molar; sie erhielten einen Zusatz von 1,06 gr Ammoniumfluorid auf 25 cm<sup>3</sup>, waren also an letzterem Salz etwas mehr als normal, und ausserdem wurde ihnen je 0,008 gr Ammoniumchromat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zugefügt. Die anodische Stromdichte war 0,03 Amp./cm<sup>2</sup>; die Temperatur betrug + 5°.

Tabelle IV.

No.	Zusammen- setzung	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
57	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,35	2,70	6,05	1,62
56	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	29,45	19,91	49,36	13,24
58	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15,40	33,40	48,80	13,09
52	1-mol.K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	15,58	8,11	23,69	6,35

Die günstigste Zusammensetzung des Elektrolyten liegt demnach zwischen den Formeln  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ; die erzielten Ausbeuten an aktivem Sauerstoff erscheinen erst im richtigen Licht, wenn man sie mit denen vergleicht, die mit Kaliumphosphat von derselben Verdünnung erhalten werden und die unter No. 52 in der letzten Zeile der Tabelle IV verzeichnet sind.

Leider gelingt es nicht, durch Anwendung konzentrierterer Lösungen von Ammoniumphosphat die Ausbeuten in entsprechendem Masse zu steigern; denn die Zusammensetzung des Elektrolyten ändert sich leicht im Verlauf der Elektrolyse durch Entweichen von Ammoniak in ungünstigem Sinne.

*Rubidiumphosphate.* Mit gutem Erfolg verlief ein Versuch mit dem leicht löslichen Dirubidiumorthophosphat  $\text{Rb}_2\text{HPO}_4$ .

Lösung 3-molar an  $\text{Rb}_2\text{HPO}_4$  und an  $\text{RbF}$ , 0,0036 gr  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in 10 cm<sup>3</sup>. Temperatur -2°, anodische Stromdichte 0,38 Amp./cm<sup>2</sup>.

cm <sup>3</sup> 0,1 - n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
sofort	nachträglich	Gesamt	
83,89	48,92	132,81	35,62

*Natriumphosphate.* Die Verhältnisse bei den Natriumsalzen liegen sehr ungünstig; denn sowohl Natriumphosphat als auch Natriumfluorid sind in Wasser namentlich in der Kälte schwer löslich.

*Phosphorsäure.* Freie Phosphorsäure ergab nach Zusatz von Flusssäure wohl Ozongeruch an der Anode, aber die Lösung schied nach beendeter Elektrolyse kein Jod aus Kaliumjodidlösung ab. Setzt man K-ion in Form von Monokaliumphosphat zu, auch ohne Innehaltung bestimmter Äquivalentverhältnisse, und elektrolysiert, so erhält man regelmässig die Übermangansäurereaktion der Phosphomonoperoxysäure.

## 7. Zusammenfassung.

Es ist uns gelungen, durch Elektrolyse von Dikaliumorthophosphat, unter Zusatz von Kaliumfluorid und etwas Kaliumchromat,



Lösungen darzustellen, welche aktiven Sauerstoff in Form von unbeständigen Salzen der Phosphormonopersäure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und von beständigen Salzen der Perphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  enthalten. Damit fällt die Behauptung dahin, es sei nicht möglich, die sauerstoffreicheren Abkömmlinge der Phosphorsäuren elektrochemisch zu bereiten. Über die Zusammensetzung und die Struktur der Salze vermögen wir auf Grund unserer Beobachtungen nichts Näheres auszusagen: wir benützten darum die Formeln und die Nomenklatur<sup>1)</sup>, die *J. Schmidlin* und *P. Massini* aufgestellt haben.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,  
August 1918.

---

<sup>1)</sup> Der Name „Phosphormonopersäure“ ist, wie übrigens auch sein älteres Vorbild, die „Sulfomonopersäure“, insofern unglücklich gewählt, als die Bezeichnung von Salzen solcher Säuren eine Umschreibung verlangt.