ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes zweites Heft.

Ueber die Electrolyse der Schwefelsäure ; von Dr. *Anton Geuther*.

Die Frage, ob ein Electrolyt von solcher Zusammensetzung, daß er zwei Elemente in einem anderen Verhältniß, als das von 1 : 1 verbunden enthält, direct durch den Strom zerlegt werden könne, scheint für Manche noch nicht bewiesen. In einer früheren Abhandlung *) über die Electrolyse der Chromsäure, des Eisenchlorids und des sauren chromsauren Kali's habe ich Beweise für die directe Zerlegung eines solchen Electrolyten durch den Strom beizubringen gesucht. Was die Electrolyse der Chromsäure betrifft, so hat Buff **) gezeigt, daß sich bei meinen Messungen der Stromintensität, welche mit einer Tangentenboussole ausgeführt wurden, deren Magnetradel wohl nicht die zu diesen Messungen erforderliche Empfindlichkeit besessen haben mag, ein Irrthum eingeschlichen haben müsse. Dadurch wurden allerdings *die* Gründe beweislos, welche aus den Messungen abgeleitet worden waren, nicht aber die anderen dort angeführten.

*) Diese Annalen XCIX, 314.

**) Diese Annalen CI, 1.

Einen weiteren Aufschluß über die Möglichkeit der directen Zerlegung hoffte ich von der wasserfreien Schwefelsäure zu erhalten, und ich hatte dieselbe bereits dargestellt, als Herrn Prof. Magnus' Abhandlung mir bekannt wurde, worin eines solchen Versuchs, der mit 8 Bunsen'schen Elementen, aber ohne Erfolg, ausgeführt worden war, Erwähnung geschieht *).

Es war indess möglich, dafs bei Anwendung einer größeren Anzahl von Elementen das Resultat befriedigender ausfallen konnte, weshalb ich mit 14 Bunsen'schen Elementen den Versuch wiederholte. Die wasserfreie Schwefelsäure zeigte sich indessen auch dabei unzerlegbar. Selbst wenn die Platindrähte, welche als Electroden dienten, sich so nahe kamen, dafs ein directer Uebergang der Electricität von dem Einen zum Andern stattfand, gerieth die Säure nur ins Kochen.

Ich vermischte nun mit wasserfreier Schwefelsäure verschiedene Mengen destillirter Säure (SO^3 , HO), und setzte diese Gemische in einem U förmigen Rohr der Einwirkung der 14 Elemente aus.

Angewandt wurden zuerst 4 Theile wasserfreier Schwefelsäure auf 1 Theil destillirter. Man erhält so eine bei $+ 20^\circ$ krystallisirbare Flüssigkeit, weshalb eine Temperatur von wenig darüber bei der Ausführung des Versuchs angewandt wurde. Der Strom vermag nur in geringem Mafse dieselbe zu durchdringen; es entwickelt sich an dem positiven Pol ziemlich Sauerstoffgas, während am negativen Pol keinerlei Gasblasen bemerkbar waren. Die einen Stich ins Bräunlichgelbe besitzende Flüssigkeit wurde in dem Schenkel des Rohrs, in dem der $+$ Pol sich befand, völlig farblos, während

*) Pogg. Ann. CIV, 579.

sich die gelinde Färbung völlig in den anderen Schenkel zog. Nach längerer Einwirkung wurden in der dicken Flüssigkeit vom — Pol sich in die Höhe ziehende *blaue* Streifen bemerkbar, welche, obgleich sie sich durch die Dauer der Einwirkung vermehrten, doch nur verhältnißmäßig gering blieben.

Verändert man das Verhältniß von Säure, indem man auf 3 Theile wasserfreier 1 Theil destillirter nimmt, so wird eine besser leitende Flüssigkeit erhalten, es entwickelt sich mehr Sauerstoffgas am + Pol und am — Pol wird jetzt eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Bald zeigen sich neben letzterer vermehrte *blaue* Streifen, so daß die ganze Flüssigkeit im betreffenden Schenkel der Röhre schön blau gefärbt erscheinen kann, allwo zugleich der Geruch nach *schwefliger Säure* bemerkbar wird. Durch den dauernd hindurchgehenden Strom wird die Temperatur der Flüssigkeit allmähig erhöht, mit ihrer Zunahme vermehrt sich die Gasentwicklung am — Pol und mit ihr das Auftreten von schwefliger Säure, unter Verschwinden der blauen Färbung. Senkt man die Röhre in allmähig sich erwärmendes Wasser, so zeigt sich bei einer Temperatur von + 60° das völlige Verschwinden der letzten Spuren von blauer Färbung und eine verstärkte Gasentwicklung von schwefliger Säure. Wird die Röhre wieder allmähig erkalten gelassen, so beginnt sogleich wieder die Erscheinung blauer Streifen.

Noch lebendiger tritt dieser Verlauf hervor, wenn 2 Theile oder 1 Theil wasserfreier Schwefelsäure auf 1 Theil destillirter angewandt und bis 0° abgekühlt werden.

Das Auftreten der blauen Farbe nun am negativen Pol zeigt klar, daß dort eine Abscheidung von Schwefel statthat. Daß es die nämliche Flüssigkeit ist, welche man bei der Auflösung von wenig Schwefel in wasserfreier Schwefelsäure erhält, wird außer der Farbe durch den Zersetzungspunkt

bei $+ 60^{\circ}$, sowie durch die Bildung von schwefliger Säure bestätigt. Tritt letzteres durch Erwärmen nach vorhergegangener längerer Einwirkung des Stroms ein, so erscheint auch der Geruch nach schwefliger Säure am $+$ Pol, ein Beweis also, daß die Entstehung der schwefligen Säure ein secundäres Product ist.

Es entsteht nun die Frage, wodurch die Abscheidung des am negativen Pol auftretenden Schwefels bedingt werde. Ob er ein directes Zersetzungsproduct des Stroms, oder ein Reductionsproduct des Wasserstoffs sei?

Die Verbindung von 1 Atom SO^3 mit 1 Atom HO wird nach Faraday durch den Strom in wenig Wasserstoff und Schwefel einerseits, andererseits in Sauerstoff zerlegt. Als ich diese Säure der Einwirkung der Batterie aussetzte, zeigte sich anfänglich nur Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, und erst nach einiger Zeit begann die Schwefelausscheidung, zugleich mit dem Vorhandensein einer durch die Zersetzung bewirkten höheren Temperatur. Wurde die Röhre in Wasser von 0° gesetzt und mit Schnee überdeckt, so dauerte die bloße Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff noch länger, ehe Schwefel sich abzuscheiden begann. Wurde in dem Augenblicke die Röhre aus dem kalten Wasser gehoben, so zeigte dieselbe trotz der Abkühlung eine ziemlich erhöhte Temperatur. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, daß bei völliger Abwehr einer Temperaturerhöhung, bei 0° Temperatur also z. B., keine Schwefelabscheidung stattfindet, wodurch sich hier ein wesentlicher Einfluß der Temperatur auf die Zersetzungsproducte zu erkennen giebt. — Noch bemerke ich, daß mit der Schwefelabscheidung jedesmal der Geruch nach schwefliger Säure auftrat, wahrscheinlich durch eine Nebenwirkung des Schwefels auf die warme Säure bedingt.

Will man annehmen, daß die Abscheidung von Schwefel

bei den vorhergehenden Versuchen einer reducirenden Kraft des Wasserstoffgases zugeschrieben werden müßte, so muß man auch erwarten, daß der mit solch ungewöhnlicher Affinität begabte Wasserstoff sich mit dem ebenfalls im Entstehungszustand befindlichen Schwefel zu Schwefelwasserstoff vereinigen müßte. Von diesem Gase jedoch läßt sich keine Spur nachweisen. Aber ferner, wenn der Wasserstoff auch reducirende Wirkungen ausüben könnte, so ist doch höchstens nur eine Reduction der Schwefelsäure zu schwelliger Säure zu erwarten.

Diese Versuche ergeben also eine *directe Zerlegung der Schwefelsäure durch den Strom, und zwar in Schwefel, der sich am — Pol, und in Sauerstoff, der sich am + Pol abscheidet.* Von der Concentration hängt es ab, ob eine nebenherlaufende Wasserzersetzung diesen ersten Vorgang begleitet.

Den vollständigsten und bündigsten Aufschluß aber über die directe Zerlegbarkeit eines hier in Frage kommenden Electrolyten kann z. B. die schmelzbare wasserfreie *Molybdänsäure* liefern. Ich habe diesen Versuch deshalb auszuführen unterlassen, weil ich erfuhr, Herr Prof. Buff sei damit beschäftigt.

Zum Schlufs sei es mir noch erlaubt, zur Beantwortung der Frage : „*woher es kommt, daß zwei sehr schlechte Leiter, wie wasserfreie Schwefelsäure und Wasser, vermisch einen sehr guten Leiter geben,*“ Einiges hinzufügen zu dürfen.

Herr Prof. Magnus hat mit Hülfe der Substitutionstheorie dieß bis jetzt ganz unerklärte Factum zu erklären versucht. Die Substitutionstheorie ist indeß für mich nur eine einseitige Formulirung empirisch gefundener Thatsachen, welcher, wenn es sich bloß um einen vergleichenden Ueberblick handelt, nichts in den Weg gelegt werden kann, ebensowenig als mancher anderen Formulirung. Da sie aber den

für die ganze Chemie auf breitester Basis ruhenden Grundgedanken, *dafs nur heterogene Materie sich chemisch vereinigen könne*, negirt, so bleibt sie, wenn es sich um wirkliche Einsicht, um Zurückführung auf allgemeine Principien handelt, weit hinter anderen zurück.

Es läfst sich aber, wie mir scheint, für das in Betracht kommende Factum auch auf anderem Wege eine Erklärung finden. Beim Vermischen des Wassers mit Schwefelsäure tritt also eine Vermehrung der Leitungsfähigkeit ein, aber diese Vermehrung erreicht eine gewisse Grenze, von wo an ein erneuter Zusatz von Schwefelsäure die Leitungsfähigkeit wieder vermindert, denn die Verbindung SO^3, HO leitet nach Faraday viel weniger gut, als verdünnte Schwefelsäure, eine Thatsache, deren Erklärung durch die Substitutionstheorie wohl einige Schwierigkeiten zu bereiten geeignet ist.

In dem verdünnten Zustande nun läfst sich die Schwefelsäure gleich einer Salzlösung betrachten, einer Lösung eines Schwefelsäurehydrats in Wasser; sie wird deshalb eine Zersetzung nach Art der Salze erleiden. Im concentrirteren Zustande dagegen, z. B. als SO^3, HO , erleidet sie schon wenigstens bei etwas höherer Temperatur nebenbei eine andere und zwar *directe Zersetzung*, was die Ausscheidung des Schwefels zeigt.

Die Trennung von 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff wird aber wahrscheinlicher Weise einen stärkeren Strom verlangen, als die Trennung von 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in der wässerigen Lösung von Schwefelsäurehydrat.

Jedenfalls begünstigt ein gewisser chemischer Gegensatz, welcher zwischen den näheren Bestandtheilen des Salzes und dem Lösungsmittel vorhanden ist, die Leitungsfähigkeit. In der verdünnten Schwefelsäure, als einfache Lösung eines

Schwefelsäurehydrats in Wasser betrachtet, ist ein solcher Gegensatz vorhanden, auch zwischen dem gebundenen und freien Wasser, dessen Verhältniß bei erhöhter Schwefelsäuremenge (für die ganze Flüssigkeit) abnimmt. Die Verbindung SO^3, HO würde schon mit einem trockenen Salze zu vergleichen sein. Der erwähnte Gegensatz würde auch einsehen lassen, oder umgekehrt bestätigen, daß Salze noch leichter als die entsprechenden Säurehydrate zersetzt werden.

Göttingen, den 15. November 1858.

Ueber den Cresylalkohol und einige daraus entstehende Verbindungen;

von *Lucien Duclos* aus Rouen.

Nach den Untersuchungen von Fairlie *) enthält das Kreosot aus Steinkohlentheer neben dem bei 187° siedenden Phenylhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$, einen neuen alkoholartigen Körper, das *Cresylhydrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, welcher gewonnen wird, wenn man den bei der Rectification des Steinkohlentheerkreosots zwischen 200 und 220° übergehenden Antheil der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält so eine farblose, bei 203° siedende Flüssigkeit, von welcher Fairlie nachgewiesen hat, daß sie in der That homolog mit dem Phenylhydrat ist. Durch vorsichtige Behandlung mit abgekühlter Salpetersäure entsteht daraus die der Pikrinsäure entsprechende Trinitrocresylsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)_3\text{O}_2$; durch Einwirkung von

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 232; diese Annalen XCII, 319.