DIE ROLLE DER CAROSCHEN SÄURE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN BILDUNG DER ÜBERSCHWEFELSÄURE UND IHRER SALZE.

Von *Erich Müller* und *Hugo Schellhaas*.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und technische Chemie der Königl. Techn. Hochschule zu Stuttgart.)

I. Einleitung.

rotz der grossen Reihe von Arbeiten, welche über die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure und ihrer Salze veröffentlicht worden sind¹⁾, bietet dieses Kapitel doch noch viele Punkte, welche der Aufklärung bedürfen.

So z. B. wird von Elbs in seinen umfangreichen und grundlegenden, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten mitgeteilt, dass die Stromausbeute an Ueberschwefelsäure mit andauernder Elektrolyse in stetem Rückgang begriffen ist, ohne dass dafür eine befriedigende Erklärung existierte. Man kann weiter leicht folgende anfangs rätselhafte Beobachtung machen. Elektrolysiert man Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen eine Zeit lang, so lässt sich eine sehr beträchtliche Bildung von Ueberschwefelsäure erzielen. Unterbricht man aber den Versuch, überlässt den Elektrolyten einige Stunden sich selbst und schaltet nun den Strom wieder ein, so ist unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen die Ausbeute an Ueberschwefelsäure um ein sehr beträchtliches kleiner, ja es kann vorkommen, dass sie negativ ist.

Elbs erklärt den oben erwähnten Rückgang in der Stromausbeute folgendermassen:

Der Vorgang ist bei der Elektrolyse wahrscheinlich der, dass sich die gebildete Ueberschwefelsäure unter der Einwirkung der vorhandenen Schwefelsäure von günstiger Konzentration in Wasserstoffsuperoxyd umsetzt, das sich bis zu einem Maximalwert anreichert, während immer neue Mengen von Ueberschwefelsäure durch die Elektrolyse gebildet werden, bis sich ein Beharrungszustand herausstellt, der für jede Konzentrationsstufe der Schwefelsäure ein anderer sein wird und natürlich auch von den sonstigen Versuchsbedingungen abhängig ist.

In der Patentanmeldung des Konsortiums für elektrochemische Industrie vom 7. Oktober 1905¹⁾ wird dagegen darauf hingewiesen, dass die Abnahme der Ausbeute hauptsächlich durch die Entstehung der Caroschen Säure im Elektrolyten verursacht wird, da, wie bekannt, die Perschwefelsäure, sowie ihre Salze, sich in stark schwefelsaurer Lösung allmählich in Carosche Säure umwandeln, und zwar um so rascher, je höher der Titer der Schwefelsäure ist, und da die Carosche Säure an der Anode reduziert wird. Durch eingehende Versuche konnten wir feststellen, dass die in der Patentanmeldung geäusserte Ansicht zu Recht besteht.

Da der mit der Bildung der Caroschen Säure Hand in Hand gehende Rückgang in der Stromausbeute eine kontinuierliche Darstellung von Persulfaten in schwefelsaurer Lösung unmöglich macht, so wird dort vorgeschlagen, durch Zusatz oxydabler Stoffe diese Säure zu zerstören. Dieses Verfahren konnten wir als vorteilhaft feststellen unter der Bedingung, dass das entstehende Persulfat während der Elektrolyse schon bei mässiger Konzentration ausfällt. Für den Fall der Herstellung des so leicht löslichen Natriumpersulfates führte das Arbeiten in stark schwefelsaurer Lösung zum Ziel, so dass damit die Möglichkeit der technischen Erzeugung dieses Satzes gegeben ist.

Elbs gibt in seinen erwähnten Arbeiten weiter an, dass ein Zusatz von Salzen zur Schwefelsäure die Ausbeute an Ueberschwefelsäure mehr oder weniger günstig beeinflusst. Der Aufklärung dieser Kationenwirkung haben wir uns ebenfalls beflissen, ohne indessen eindeutige Resultate zu erzielen.

Die Eigentümlichkeit, welche E. Müller²⁾ beschreibt, dass Flusssäure ihre die Ausbeute steigernde Wirkung nicht an jeder Platinelektrode ausübt, hat inzwischen ihre wahrscheinlichste Deutung durch die Arbeit von E. Müller und A. Scheller³⁾ erfahren, aus der hervorgeht, dass Platin bei einem Gehalt von 10% Iridium auf die potentialsteigernde Wirkung des Fluorions nicht anspricht.

1) Marshall, Journ. Chim. Soc. **1891**, Trans. 771 (Rep. 982). Löwenherz, Chem. Ztg. **1892**, 838. Berthelot, C. R. **114**, 876 (1892). Elbs und Schönherr, Z. f. Elektroch. **1**, 417, 468; **2**, 162, 246, 250. Journ. pr. Chem. **48**, 158. Petrenko, C. B. **1905**, I, 7. E. Müller und Friedberger, Z. f. Elektroch. **8**, 230. M. Lewi, Z. f. Elektroch. **9**, 427. E. Müller, Z. f. Elektroch. **10**, 776. D. R.-P. 155805, Kl. 12i. A. Bültemann, Inaug.-Diss., Dresden **1905**, 81.

1) D. R.-P. C. 13987, IV, Kl. 12i.

2) Z. f. Elektroch. **10**, 778.

3) Z. f. anorgan. Chem. **48**, 127.

II. Experimenteller Teil.

1. Allgemeines Bild der Elektrolyse der Schwefelsäure, unter Berücksichtigung sämtlicher dabei entstehender Produkte.

A) Versuchsanordnung.

Als Elektrolysiergefäß diente ein parallel-epipedischer Glastrog von dem Rauminhalt $7,5 \text{ cm} \times 8 \text{ cm} \times 4,8 \text{ cm}$, der mittels eines entsprechend durchbohrten Gummistopfens luftdicht verschlossen war. Den Kathodenraum bildete eine in dem Glastrog stehende, vom Gummistopfen getragene cylindrische Tonzelle von 3 cm Durchmesser und 13,5 cm Höhe, in welcher sich die Kathode, ein Platinblech von der Grösse

Fig. 247.

16 qcm befand. Den anodischen Vorgängen war der Raum ausserhalb der Tonzelle reserviert. Neben der grossen Bohrung im Gummistopfen, in welche die Tonzelle gasdicht eingepasst war, waren noch verschiedene kleinere Bohrungen dazu bestimmt, den in ein Glasrohr eingeschmolzenen Zuleitungsdraht der Anode — einem Platinblech von 4 qcm quadratischer, einseitiger Oberfläche — ein dieser gegenüberstehendes rechtwinklig gebogenes Glasrohr, einen Rührer, ein Thermometer, sowie ein Gasentbindungsrohr aufzunehmen. Auch war durch den Gummistopfen noch eine Röhre geführt, die zum Einfüllen des Elektrolyten, resp. zur Probeentnahme diente.

Um eine konstante Temperatur während der Elektrolyse zu haben, wurde der ganze Trog in ein aus Glas bestehendes Kühlgefäss, das von Leitungswasser durchflossen war, gesetzt.

Die Anode wurde durch das erwähnte rechtwinklig gebogene Glasrohr so an eine Gefässwand des Troges gepresst, dass sie stets unterhalb des Flüssigkeitsniveaus befindlich, wesentlich nur mit einer Fläche von Strom belastet wurde.

Der Rührer, ein in Zickzackform mehrfach gebogener Glasstab, spielte in einer aus Glasrohr bestehenden Führung, dessen unteres Ende stets unter den Flüssigkeitsspiegel tauchte.

In den Stromkreis waren hintereinander geschaltet: Die Versuchszelle, ein Knallgascoulometer, ein Ampèremeter und ein Regulierwiderstand. Ueber die Versuchszelle war noch ein Voltmeter angeschlossen.

B) Analytische Bestimmungsmethoden.

Die Produkte, welche bei der Elektrolyse entstehen und deren Mengenverhältnisse zu ermitteln waren, sind Sauerstoff, dem Ozon beigemischt ist, Ueberschwefelsäure, Carosche Säure und Wasserstoffsuperoxyd. Die Stromausbeute oder die Ausbeute an aktivem Sauerstoff wurden in der seit Oettels Untersuchungen üblichen Weise gasanalytisch bestimmt.

Obgleich diese Art der Analyse besonders in den Arbeiten von Foerster und seinen Schülern häufig genug beschrieben ist, wollen wir dieselbe in der von uns verwendeten Form etwas eingehender mitteilen, da diese in mancher Hinsicht einfacher und bequemer ist.

a) Gasanalytische Bestimmung.

Die zweimal knieförmig gebogenen Gasentbindungsrohre der Versuchszelle und des Knallgascoulometers tauchten mit ihrem äusseren Ende in eine mit Wasser gefüllte Glasschale, in welcher sich zwei Gas auffangröhren mit folgender Anordnung befanden (siehe Fig. 247). Die eine Röhre A von 100 ccm Inhalt mit dem seitlichen Ansatzrohre a diente zum Auffangen und Messen der Gase aus dem Knallgascoulometer. Das andere Rohr B von 25 ccm Inhalt mit dem Ansatzrohre b diente zum Aufnehmen und Messen der Anodengase der Versuchszelle. Beide Rohre waren graduirt, am oberen Ende in dickwandige Kapillaren ausgezogen und konnten durch Gummischlauch und Quetschhahn oder durch einen eingeschlifften Glashahn geschlossen werden.

Um die während einer gleichen Zeit aus dem Knallgascoulometer und der Versuchszelle entwickelten Gase miteinander zu vergleichen, wurden die Gasentbindungsrohre gleichzeitig unter die dazu bestimmten Gas auffangröhre gebracht und nach Ansammlung einer hinreichenden Menge wieder gleichzeitig entfernt. Darauf wurden die beiden Gas auffangröhre unten durch einen Gummistopfen verschlossen. Um nun beide Gase unter Atmosphärendruck setzen zu können, waren die beiden Ansatzrohre a und b durch Schläuche mit dem gebogenen Rohre c und dieses

durch einen Schlauch mit einer Hempelschen Strandburette *C* verbunden. Die Verbindungsschläuche zwischen *a* und *c* einerseits, *b* und *c* andererseits, waren durch Quetschhähne *E* und *F* verschliessbar. Man kann auch die Ansatzstücke *a* und *b* mit eingeschliffenen Glashähnen versehen. Sollte das Gas in *A* gemessen werden, so wurde *E* geöffnet und *F* geschlossen, die Niveaus in *A* und *C* gleichgestellt und an *A* abgelesen. Sollte das Gas in *B* gemessen werden, so wurde *E* geschlossen und *F* geöffnet.

Diese Methode der Gasmessung bietet vor der üblichen, nach welcher man die Gase erst in eine Hempelsche Burette übersaugt, verschiedene Vorteile, wie schnelleres Arbeiten, sowie Vermeidung von Fehlern, welche durch eventuelle Undichtigkeit der Schlauchverbindungen verursacht werden können.

Die Mengen des gebildeten Ozons waren so gering, dass sie vernachlässigt werden konnten.

b) Titrationen.

Dieselben geschahen nach der Methode von Le Blanc und Eckard¹⁾, wenn es sich darum handelte, den gesamten aktiven Sauerstoff in Form von

zu bestimmen.

Die Titrationen der Caroschen Säure allein wurde nach von Bayer und Villiger²⁾ in folgender Weise ausgeführt:

Ein Kubikcentimeter des Elektrolyten wurde je nach Gehalt an Gesamtsauerstoff zu 100 bis 200 ccm destilliertem Wasser gegeben, hierauf mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod möglichst rasch mit 0,1 n. Natriumthiosulfatlösung titriert. Bei dieser Verdünnung konnte die Carosche Säure mit vollkommen genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde erst dann im Elektrolyten mit einer 0,1 n. Kaliumpermanganatlösung bestimmt, wenn es mit Titanschwefelsäure qualitativ nachgewiesen werden konnte. Bei den einzelnen Titrationen wurde immer ein Kubikcentimeter dem Elektrolyten entnommen.

Die einzelnen Bestimmungen wurden schnell hintereinander, immer in gleicher Reihenfolge, so ausgeführt, dass zuerst mit der 1 ccm-Pipette die zu den Titrationen benötigten zwei, bezw. drei Proben dem Elektrolyten entnommen und hierauf das Entnahmerohr zwecks Ausführung der Gasanalyse abgeschlossen wurde; während in den Gasauffangröhren sich Gas ansammelte, wurden die Titrationen der Caroschen Säure und des Wasserstoffsuperoxydes, dann die des Gesamtsauerstoffes durchgeführt.

Der Gehalt an Ueberschwefelsäure ergibt sich aus der Differenz: Gesamtsauerstoff minus

(Carosche Säure plus Wasserstoffsuperoxyd). Permanganatlösung und Thiosulfatlösung waren zu dem Ende in ihrem Wirkungsgrad gegeneinander genau bestimmt.

C) Versuche.

Bei der ersten Versuchsreihe (Versuch 1 bis 8) wurde reine Schwefelsäure elektrolysiert und der Einfluss der Säurekonzentration, der Stromdichte, der Temperatur und der Stromkonzentration, d. h. das Verhältnis der Stromstärke zum Volumen des Elektrolyten auf den Verlauf der Elektrolyse untersucht.

Bei jedem einzelnen Versuch wurde die am Kopf angegebene Stromstärke über seine ganze Dauer konstant gehalten.

Die Zahlen in den Rubriken für H_2O_2 , $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5 bedeuten die Anzahl der bei der Titration verbrauchten Kubikcentimeter einer 0,1 n. Kaliumpermanganatlösung, resp. einer 0,1 n. Natriumthiosulfatlösung pro 1 ccm des Elektrolyten. Die Ausbeuten, d. h. die hierunter gegebenen Zahlen, bedeuten die jeweilige Stromausbeute in Prozenten und sind durch Gasanalyse bestimmt.

Versuch 1.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,244
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^\circ$ bis 15° C.

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	$H_2S_2O_8$	H_2SO_5	Ausbeute in Prozenten
5	3,9			3,55
15	3,9			11,92
30	3,9	0,05	Spuren	11,67
60	3,9	0,31	0,04	11,36
90	4,1			10,79
120	4,2	0,54	0,06	10,23
180	4,2	0,83	0,07	9,50
240	4,4	0,92	0,13	9,10
420	4,45	1,66	0,24	7,56

Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 2.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 18^\circ$ bis 19° C.

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	Ausbeute in Prozenten
30	4,6				56,3
60	4,7				57,1
90	4,7				
120	4,7		0,33	1,22	49,3
150	4,8		1,40	2,55	39,4
180	4,85		2,00	2,50	34,0
210	5,0		2,60	2,10	34,0
240	5,0		3,26	2,04	29,3
270	5,0		3,80	2,50	23,6
300	5,0		4,40	2,60	19,1
330	5,2	Spuren	4,80	3,00	16,0
540	5,6	"			5,9
570	5,6	"			4,0
600	5,6	"			2,1

Versuch 2 wurde ohne Rührung durchgeführt.

1) Z. f. Elektroch. 5, 355.

2) Berichte 34, 853 (1901).

Versuch 3.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 15^0$ bis $15,7^0$ C.

Zeit in Minuten	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 O_2$	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	Ausbeute in Prozenten
15	4,5				68,44
30	4,5		0,20	0,90	
45	4,5				68,11
60	4,5		0,60	1,90	
75	4,5				62,36
90	4,5		1,2	2,00	
105	4,5				55,78
120	4,6		1,97	2,13	
135	4,7				48,90
150	4,7		2,67	2,63	
165	4,7	Spuren			40,80
180	4,7	"	3,28	2,72	
360	5,0	"			19,96
375	5,0	"	6,96	1,99	
405	5,0	"	7,34	1,98	

Versuch 4.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,64.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 15^0$ bis 16^0 C.

Zeit in Minuten	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 O_2$	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	Ausbeute in Prozenten
5	6,7				58,32
15	6,7				58,28
45	6,7				53,61
105	7,0	Spuren	1,07	0,33	42,07
165	7,0	1,40	1,87	0,29	31,78
225	7,2	1,90	2,41	0,28	24,90
345	7,2	2,55	2,81	0,29	15,1
			3,27	0,29	

Versuch 5.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure spez. Gewicht 1,39.
 $i = 1$ Amp. $DA = 0,25$ Amp/qcm. $t = 12^0$ bis 13^0 C.

Zeit in Minuten	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	$H_2 O_2$	Ausbeute in Prozenten
5	3,5				26,64
15	3,5				51,82
30	3,7	0,03	0,27		51,82
60	3,7				55,33
90	3,7	0,20	1,00		54,56
150	3,7	0,59	1,48		47,41
210	3,7	1,17	1,63		41,78
270	3,7	1,69	1,73		36,06
390	3,8	2,80	1,80		23,02
450	3,9	3,18	1,85	Spuren	15,32

Versuch 6.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39.
 $i = 3$ Amp. $DA = 0,75$ Amp/qcm.

Zeit in Minuten	Temperatur Grad	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 O_2$	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	Ausbeute in Prozenten
15	6	5,8				65,47
30	9	5,8				
45	9	5,8		0,09	1,91	
60	9	5,8		0,40	3,52	
90	10	5,9				72,73
120	10	5,9		1,38		68,83
135	10	6,0			8,3	67,96
180	10	6,1		2,70	8,72	60,98
240	10	6,1		4,40	9,40	50,15
360	12	6,1	Spuren	7,45	13,52	36,60
420	16	6,2	"	10,52	10,93	17,51
						-0,70

Bei diesem Versuche wurde mit Eis gekühlt.

Versuch 7.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39.
 $i = 0,65$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 12^0$ C.

Zeit in Minuten	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 O_2$	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	Ausbeute in Prozenten
20	3,5				61,03
60	3,6		0,08	0,72	74,32
120	3,6		0,33	1,27	71,28
180	3,6		0,73	1,50	67,95
240	3,6		1,20	1,71	60,37
360	3,65	Spuren	2,20	1,92	50,13
420	3,65	"	2,70	1,97	43,25

Zum Unterschiede von den anderen Versuchen wurde hier eine Anode von nur $\frac{4}{3}$ qcm einseitiger Oberfläche verwendet, um andere Stromkonzentrationsverhältnisse zu schaffen.

Versuch 8.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp.

Zeit in Minuten	Temperatur Grad	Klemmen-spannung in Volt	$H_2 O_2$	$H_2 SO_5$	$H_2 S_2 O_8$	Ausbeute in Prozenten
5	-1	5,0				71,30
15	0	5,0		Spuren	0,60	73,30
45	3	5,0		0,13	1,72	74,30
75	2	5,1		0,30	3,20	71,70
105	2	5,1		0,47	3,68	71,70
135	2	5,1		0,67	5,63	69,40
315	5	5,4		3,20	8,20	45,55
345	6	5,4				
360	7	5,4				36,30
390	9	5,4		5,30	8,5	
405	9	5,4				21,40

Der Elektrolyt blieb nach Stromunterbrechung über Nacht stehen, die Elektrolyse wurde am nächsten Tage fortgesetzt.

Anfs.			1,00	12,50	0,50	
60	4	5,1	0,55	11,13	1,32	- 15,50
120	5	5,1	0,40	10,00	2,40	+ 7,50

D) Besprechung der Versuchsergebnisse.

Betrachtet man bei den Versuchen 1 bis 8 die unter Ausbeute stehenden Zahlen, welche sich also auf die Bildung vom gesamten aktiven Sauerstoff beziehen, ohne Rücksicht auf die speziellen Verbindungen, in denen dieser im Elektrolyten vorhanden ist, so findet man zunächst einige Tatsachen, die schon seit Elbs' Untersuchungen bekannt sind. Versuch 1, 3 und 4, welche mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,244, 1,39, resp. 1,64 angestellt wurden, zeigen, wenn man die maximalen Ausbeuten vergleicht, dass eine Säure mit dem spezifischen Gewicht 1,39 die beste Ausbeute gibt. Versuch 2 und 3 stimmen, obgleich mit Säure von gleicher Konzentration durchgeführt, nicht genau miteinander überein, weil bezüglich der Temperatur kleine Differenzen bestanden.

Auch der Einfluss der Stromdichte, den ein Vergleich der Versuche 5, 3 und 6 mit den resp. Anodendichten $D_A = 0,25$; $0,5$ und $0,75$ Amp/qcm erkennen lässt, stimmt mit den, von anderen Forschern erhaltenen Resultaten überein, und schliesslich lehrt ein Vergleich von Versuch 8 und 2, welche bei den verhältnismässig wenig verschiedenen Temperaturen von durchschnittlich 6° und 15° C. angestellt wurden, dass niedrigere Temperatur für eine hohe Ausbeute günstig ist.

Was nun hier aber am meisten interessiert, ist der zeitliche Gang der Ausbeutewerte; durchgehends sehen wir die von Elbs angegebene Erscheinung bestätigt, dass mit der Dauer der Elektrolyse die Ausbeutewerte mehr oder minder schnell abfallen. Aber es tritt hier noch ein neues Moment hinzu, welches bisher nicht beachtet wurde:

Die Ausbeute zeigt nämlich nicht gleich vom Anfang der Elektrolyse ihren maximalen Wert, sondern sie beginnt mit kleineren Werten, steigt zu einem Maximum an, um dann erst wieder zu sinken. Dieser anfängliche Anstieg ist besonders schön zu sehen bei niedriger Anodendichte und kleiner Säurekonzentration, wie es die Versuche 5 und 1 zeigen.

Ein übersichtliches Bild der zeitlichen Aenderung der Stromausbeute bietet uns die graphische Darstellung in Fig. 248, Kurve I und II, zu welcher die Resultate von Versuch 5 und 6 benutzt wurden. Es dienen hier die Zeiten in Stunden als Abscissen, die Ausbeuten in Prozenten als Ordinaten.

Ziehen wir nun weiter neben der Gesamt- ausbeute an aktivem Sauerstoff die titrimetrischen Ergebnisse zur näheren Betrachtung heran, so ergibt sich zunächst, dass, abgesehen von Versuch 4, Wasserstoffsuperoxyd in irgendwie beträchtlicher Menge nicht auftritt. Ein Einfluss dieses Stoffes auf die Ausbeute kann nach dem hier als ausgeschlossen gelten.

Dagegen zeigt es sich allgemein, dass Ueberschwefelsäure und Carosche Säure mit der Zeit in ihrer Konzentration anwachsen.

Fasst man zunächst die titrimetrischen Ergebnisse für die erstere ins Auge, so besteht allerdings in den ersten Stadien der Elektrolyse ein Parallelgehen zwischen Anreicherung von Persulfat und Abfall der Stromausbeute; in den späteren ist dies aber nicht mehr der Fall. In Versuch 3 z. B. ist nach $2\frac{1}{2}$ Stunden die Konzentration an Ueberschwefelsäure nahezu konstant geworden; trotzdem sinkt die Ausbeute weiter, und ähnliches zeigt sich auch bei den beiden folgenden Versuchen. Besonders aus den Daten von Versuch 4 erkennt man, dass, obgleich die Ueberschwefelsäure in ihrer Konzentration sich während des ganzen Verlaufes kaum ändert, doch die Stromausbeute stetig und unbehindert darum abnimmt. Also auch diese Säure kann

für den zeitlichen Verlauf der Stromausbeute nicht verantwortlich gemacht werden.

Ein ganz anderes Bild bietet sich dagegen, wenn man die Werte für die Carosche Säure berücksichtigt. Durchgehends finden wir dabei das Resultat, dass mit deren Anreicherung im Elektrolyten auch die Stromausbeute abfällt, und zwar um so rascher, je schneller das Wachsen der Caroschen Säure von statten geht.

In dem Kurvenbild von Fig. 248 findet sich durch die Kurven III und IV das zeitliche Anwachsen der Konzentration der Caroschen Säure für Versuch 5 und 6 veranschaulicht. Hier dienen die Stunden als Abscissen, und als

Fig. 248.

Ordinaten die entsprechenden Werte für die zur Titration verbrauchten Kubikcentimeter einer $0,1$ n. Natriumthiosulfatlösung. Indem in das Koordinatensystem gleichzeitig die zu denselben Versuchen gehörigen Ausbeutekurven eingezeichnet sind, ergibt sich deutlich der erwähnte Zusammenhang zwischen Konzentration der Caroschen Säure und der Stromausbeute nach dem Maximum der letzteren.

2. Worin besteht der Einfluss der Caroschen Säure.

A) Allgemeine Betrachtungen.

Wie in der erwähnten Patentanmeldung¹⁾ zu lesen ist, wird die Carosche Säure an der

1) D. R. - P. C. 13987, IV. Kl. 12i.

Anode unter Sauerstoffentwicklung zerstört. Diese Zerstörung kann man, als nach folgender Gleichung verlaufend, ansehen,

$$H_2SO_5 + 2OH' + 2F = H_2SO_4 - O_2 + H_2O,$$
 so dass für $2F$ 4 Äquivalente Sauerstoff entwickelt werden, also die doppelte Menge, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Wenn man demnach eine reine Lösung von Caroscher Säure von genügender Konzentration herstellen könnte, so wäre es denkbar, dass bei der Elektrolyse derselben die doppelte Menge Sauerstoff entwickelt wird, wie in einem dahinter geschalteten Knallgascoulometer. Dieser Fall kann bei der ununterbrochenen Elektrolyse nun nicht eintreten, da, wie gleich entwickelt wird, sich dabei ein Zustand einstellt, bei welchem ebensoviel Carosche Säure zerstört wird, als sich neue bildet. Wenn aber die Elektrolyse nach genügender Anreicherung von Ueberschwefelsäure eine geraume Zeit ausgesetzt wird, wie dies bei Versuch 8 z. B. nach etwa 7 Stunden geschah, so erhalten wir beim Wiederbeginn der Elektrolyse eine negative Stromausbeute mit gleichzeitiger Abnahme der Konzentration der Caroschen Säure. Von einer solchen negativen Ausbeute spricht auch schon Elbs bei seinen Versuchen.

Der Umstand, dass die Carosche Säure im Sinne obiger Gleichung an der Anode zerstört wird, macht es nun sehr wahrscheinlich, dass primär von der Anode hinweg in den Elektrolyten nur Ueberschwefelsäure gelangt, und dass diese sich erst nach der Gleichung:

umsetzt. Dafür spricht der Verlauf der Konzentrationszunahme der Ueberschwefelsäure und der Caroschen Säure, wie er sich aus den Tabellen ergibt, wenigstens in den nicht zu stark konzentrierten Schwefelsäurelösungen, weil hier die Carosche Säure, wie auch besonders aus den späteren Versuchen folgt, erst analytisch bestimmbar wird, nachdem die Ueberschwefelsäure eine gewisse Konzentration erlangt hat. In konzentrierten Lösungen freilich, wie bei Versuch 4, tritt die Carosche Säure gleich in den ersten Stadien der Elektrolyse in höherer Konzentration auf als Ueberschwefelsäure. Wir wollen aber auch hier die Annahme aufrecht erhalten, dass Carosche Säure sekundär entsteht, da sich so die Erscheinungen einheitlich deuten lassen.

Dann lässt sich der Einfluss der Caroschen Säure auf den zeitlichen Gang der Stromausbeute wie folgt interpretieren:

Es sei zunächst die noch unbewiesene Annahme gemacht, dass bei konstanter Stromstärke und sonst konstant gehaltenen Bedingungen auch die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure eine durchaus konstante sei. In diesem Falle wird sich mit der Zeit die Ueberschwefelsäure im Elektrolyten anreichern, und in

demselben Tempo wird auch ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure wachsen. Damit wird aber auch die Konzentration der Caroschen Säure im Verlauf der Elektrolyse wachsen und diese sich in steigendem Maasse an den Anodenvorgängen beteiligen; sie wird nach obiger Gleichung zu Schwefelsäure regeneriert. Es ist das nun vollständig gleichbedeutend damit, dass von der an der Anode gebildeten Ueberschwefelsäure ein mehr und mehr wachsender Anteil wieder vernichtet wird. Dies muss aber bei andauernder Elektrolyse notwendig zu einem Punkt führen, bei dem gerade so viel Ueberschwefelsäure zerstört wird, als sich bildet, d. h. wir gelangen zu einem Punkt, wo die Stromausbeute gleich Null ist. Dieser wird erreicht sein, wenn die Konzentration der Ueberschwefelsäure im Elektrolyten eine solche geworden ist, dass ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure gleich geworden ist ihrer Bildungsgeschwindigkeit an der Anode.

Dem entspricht im allgemeinen der Verlauf der Versuche, indem die Ausbeutewerte dem Nullpunkt um so schneller zustreben, je günstiger die Bedingungen für die Umwandlung von Ueberschwefelsäure in Carosche Säure sich gestalten. In Versuch 6 ist dieser Gleichgewichtszustand nach etwa 7 Stunden erreicht. Wenn dabei nicht, wie zu erwarten steht, die Konzentration der Ueberschwefelsäure einen genau konstanten Wert annimmt, so kann das auf Temperaturschwankungen zurückgeführt werden. Denn jener Gleichgewichtszustand wird in seiner idealen Gestalt nur bei völligem Gleichbleiben aller äusseren Bedingungen zu erhalten sein.

Aus Versuch 8 ist zu ersehen, dass dieser Zustand wenigstens angenähert, auch von der anderen Seite, ausgehend von einer zu hohen Konzentration an Caroscher Säure, erreicht werden kann.

Wenn die oben gemachte Annahme von der Konstanz der Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure an der Anode bei konstanter Stromstärke richtig ist, dann muss auch bei allen Versuchen mit der Zunahme der Konzentration an Caroscher Säure eine Abnahme der Stromausbeute verbunden sein. Nun wurde aber schon auf die eigentümliche Erscheinung hingewiesen, dass zu Beginn der Elektrolyse bei einigen Versuchen ein Anwachsen der Ausbeute zu verzeichnen war. Trotzdem also auch in diesem anfänglichen Stadium die Carosche Säure wächst, sinkt nicht, sondern im Gegenteil steigt die Ausbeute.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure muss deshalb zu Beginn der Elektrolyse wenigstens eine andere sein als später. Da man diese Bildungsgeschwindigkeit als durch den Wert des Anodenpotentials bestimmt ansehen kann, so wurde bei allen folgenden Versuchen,

um hierüber Aufschluss zu erhalten, als neue zu bestimmende Grösse der Wert des Anodenpotentials herangezogen.

B) Versuchsanordnung.

Die Apparatur war die gleiche, wie bei den vorausgehenden Versuchen. Nur waren entsprechende Vorrichtungen hinzugefügt, welche gestatteten, das Anodenpotential, resp. dessen Aenderungen, während der Elektrolyse bequem messen zu können.

Das früher erwähnte, rechtwinkelig gebogene und am äusseren Ende zu einer Kapillare ausgezogene Glasrohr, welches die Anode mit dem kapillaren Ende an die Glaswand des elektrolytischen Troges presste, diente in Zukunft mit seinem vertikalen weiteren Teil als Recipient zur Aufnahme eines elektrolytischen Hebers, der die Verbindung zwischen dem Elektrolyten und einer Normalelektrode (0,1 n. $KCl \cdot Hg Cl/Hg$) vermittelte.

Die Messung der Potentialdifferenz Anode — 0,1 n. Normalelektrode geschah nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode, unter Verwendung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument. Zur Kompensation diente ein durch einen Ostwaldschen 1000 Ohm-Dekadenrheostaten kurz geschlossener Bleiakkumulator, dessen Klemmenspannung vor und nach jedem Versuch durch ein Weston-Element geächtet wurde. Da sich der Potentialsprung Anode-Decinormalelektrode zur Kompensation mit dem Bleiakkumulator als zu hoch erwies, war dem System Anode-Decinormalelektrode ein Weston-Element entgegengeschaltet.

In den folgenden Tabellen findet sich unter Ω -Ohm der am Rheostaten gestöpselte Widerstand verzeichnet; es sind diese Werte durch 1000 zu dividieren und mit der, bei jedem Versuch am Kopfe angegebenen Klemmenspannung des Akkumulators zu multiplizieren, ferner die Spannung des entgegengeschalteten Weston-Elements zu addieren, um die Spannung des Systems Anode-Decinormalelektrode in Volt zu erhalten.

Für den vorliegenden Zweck genügt die Angabe der gestöpselten Ohm, aus der das Wesentliche — die Aenderung des Anodenpotentials während der Elektrolyse — zu erkennen ist.

Neben den zu bestimmten Zeiten erfolgenden Messungen des Strompotentials der Anode wurde auch bei diesen nun folgenden Versuchen die Gesamtausbeute durch Gasanalyse, die Ueberschwefelsäure, Carosche Säure und das Wasserstoffsperoxyd durch Titration, wie bei den voranstehenden Versuchen, bestimmt.

Die Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit wird in der Folge bei den einzelnen Versuchen angegeben. Die Kathodenflüssigkeit war, wenn

in den einzelnen Fällen nicht besonders bemerkt, immer dieselbe wie die im Anodenraum. Ueber die Dauer eines jeden einzelnen Versuches wurde wieder die Stromstärke konstant gehalten.

C) Versuche.

Die Anode wurde aus reinstem, glatten Platin gefertigt und vor jedem Versuch ausgeglüht.

Versuch 9.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 , spez. Gewicht 1,39.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 15^\circ$.
 Akkum. 1,9949 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	H_2SO_4	$H_2S_2O_8$	H_2O_2
1	740			
2	750			
4	760			
5	773			
6	778			
7	780			
8	780			
15	780			
120	781	2,00	2,10	
135	782			
180	783	2,50	3,20	
330	783	4,84	3,61	Spuren
480	781	7,26	3,14	"

Aus den Daten dieses Versuches geht hervor, dass das Anodenpotential, also auch die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure, von Beginn der Elektrolyse an in stetigem Ansteigen begriffen ist und nach einiger Zeit nahezu konstant wird. Wenn von der zweiten bis zur achten Stunde die Carosche Säure etwa um das Vierfache steigt und das Potential trotzdem fast unverändert bleibt, so ist daraus doch nicht ohne weiteres der Schluss zu ziehen, dass die Carosche Säure nicht depolarisierend wirkt. Vielmehr spricht alles dafür, dass dieses Konstantwerden zwei entgegengesetzten Faktoren zuzuschreiben ist: dem stetigen Anstieg des Potentials, welches man von allem Anfang an beobachtet, und dem diesem entgegenwirkenden depolarisierenden Einfluss der Caroschen Säure. Der anfängliche Potentialanstieg würde sich wahrscheinlich noch weiter fortsetzen; nun entsteht aber die Carosche Säure in stetig wachsendem Maasse und setzt sich diesem Ansteigen entgegen, indem sie das Potential herabdrückt; es wird hierdurch der Effekt erzielt, dass Potential und Bildungsgeschwindigkeit bei einem Gleichgewicht beider Einflüsse konstant werden.

Daraufhin weisen vor allen Dingen später anzuführende Versuche, bei denen es sich zeigt, dass durch Zerstörung der Caroschen Säure tatsächlich das Potential plötzlich ansteigt.

Auf die Ausbeute an gesamtem aktiven Sauerstoff hat danach die Carosche Säure einen zweifachen Einfluss. Einmal setzt sie dem Anwachsen derselben eine Grenze, indem

sie die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure (das Anodenpotential) nicht über einen bestimmten Wert ansteigen lässt, und weiter wird durch ihre Beteiligung an den Anodenvorgängen selbst bei konstanter Bildungsgeschwindigkeit die Ausbeute herabgemindert, indem dadurch aktiver Sauerstoff vernichtet wird. Bei Verwendung nicht zu konzentrierter Schwefelsäure fallen diese beiden Einflüsse in den ersten Stadien der Elektrolyse, wo sie in nur geringer Konzentration auftritt, fort, so dass ein Anwachsen der Ausbeute eintritt; im weiteren Verlauf aber macht sich mit ihrer steigenden Konzentration die zweifache Wirkung in der Weise geltend, dass zwar die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure konstant wird, die Oxydation der Caroschen Säure und die dadurch gegebene Vernichtung von aktivem Sauerstoff wächst, so dass die Ausbeute sinken muss.

Versuch 10 zeigt denn auch, dass mit dem anfänglichen Anwachsen der Ausbeute ein solches des Potentials Hand in Hand geht.

Versuch 10.

Elektrolyt: 200 ccm einer 36,2 prozentigen Schwefelsäure, die mit Natriumsulfat (380,7 g pro Liter) gesättigt war.
 $i = 2$ Amp. $D_A = 0,5$ Amp. $t = 15^\circ$.
 Akkum. 2,0278 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	650			
1	670	1) 55,7		
1,5	700			
2	720			
3	725			
5	733			
8	740	65,0		
10	749			
12	750			
15	756,5	67,4		
20	758			
25	760			
30	763	68,2	Spuren	
45	765			
60	769	67,6	0,02	2,42
75	772,5			
90	774	67,2	0,04	3,65
120	778	66,0	0,08	4,96
150	779			
180	782	62,7	0,11	7,55
210	783,5			
240	786,5	60,7	0,22	10,30
270	790			
360	802	56,7	0,46	
390	806			
420	809	54,9	0,52	
450	809			
465	810	52,9	0,58	

D) Zusatz von Stoffen, welche das Potential erhöhen oder die Carosche Säure zerstören.

Setzt man in einem fortgeschrittenen Stadium der Elektrolyse, bei welchem schon reichlich

Carosche Säure gebildet ist, einen Stoff zum Elektrolyten, welcher diese intakt lässt, das Anodenpotential aber in die Höhe treibt, so muss die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure plötzlich anwachsen; d. h. die in der Zeiteinheit gebildete Menge Ueberschwefelsäure steigt, während die in der Zeiteinheit zerstörte, welche wesentlich von der Konzentration der Caroschen Säure abhängt, unverändert bleibt, was demnach eine Ausbeute-steigerung zur Folge haben muss.

Als solch ein Stoff liess sich nur die Flusssäure ausfindig machen. Wie besondere Versuche zeigten, hat diese keine zerstörende Wirkung auf Carosche Säure, und andererseits geht aus den Versuchen von E. Müller und A. Scheller hervor, dass die Flusssäure ein Ansteigen des Anodenpotentials bewirkt. Setzt man andererseits einen Stoff zu, welcher die Carosche Säure zerstört, das Potential aber nicht beeinflusst, z. B. schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, so muss ebenfalls eine Ausbeutesteigerung zu beobachten sein. In diesem Falle wird zwar die in der Zeiteinheit gebildete Ueberschwefelsäure dieselbe bleiben, die in der Zeiteinheit an der Anode in Gestalt von Carosche Säure zerstörte aber muss geringer werden. Solche Stoffe sind z. B. die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff.

Wir werden zwar sehen, dass diese Stoffe beim Zusatz während der Elektrolyse nicht lediglich die Erscheinungen dahin ändern, dass sie Carosche Säure zerstören, sondern dass sie gleichzeitig eine Erhöhung des Anodenpotentials verursachen. Dieser Umstand ist aber nicht dem direkten Einfluss dieser Stoffe auf die Anode zuzuschreiben, denn die Potentialsteigerung erfolgt auch in dem Falle, wo ein Ueberschuss von Caroscher Säure vorhanden ist, der besagte Körper also nicht an die Anode gelangen kann, indem die Carosche Säure auf schweflige Säure und Schwefelwasserstoff momentan oxydierend einwirkt.

Vielmehr ist der Potentialanstieg lediglich der verminderten Konzentration der Caroschen Säure zuzuschreiben und findet in der oben gemachten Annahme seine Erklärung, resp. erhärtet dieselbe, dass die Carosche Säure das Potential erniedrigt. Nimmt man also einen Teil der letzteren fort, so stellt sich jetzt das Potential ein, welches die Anode im langsamen Anstieg erreicht hätte, wenn die Bildung der Caroschen Säure in geringerem Umfange stattgefunden hätte.

Nach den Untersuchungen von E. Müller und A. Scheller vermag auch Salzsäure das Anodenpotential in die Höhe zu treiben; diese Säure wirkt nun aber auch unter Chlorentwicklung auf die Carosche Säure zerstörend ein. Wird sie gegenüber der letzteren nicht im

1) Das }-Zeichen umfasst die Dauer der Gasanalyse.

Ueberschuss angewendet, so kann sie nicht an die Anode gelangen. In diesem Falle wird sie eine der schwefligen Säure analoge Wirkung hervorrufen. Nimmt man sie dagegen im Ueberschuss, so dringt sie an die Anode; dann ist ein Einfluss zu erwarten, welchen ein gleichzeitiger Zusatz von schwefliger Säure, sowie von Fluorwasserstoffsäure zeitigen würde. Für eine Steigerung der Stromausbeute hat also die Salzsäure die günstigsten Momente für sich.

a) Wirkung der Flusssäure.

Die Innenwände des elektrolytischen Troges, sowie alle Glasteile, die mit dem Elektrolyten in Berührung kommen konnten, ausgenommen das Diaphragma, wurden mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen.

Versuch 11.

Elektrolyt: 190 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,248, enthielten pro Liter 50,2 g Kaliumsulfat.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^\circ$.
 Akkum. 1,9713 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
4	720	} 31,0	
7	740		
8	750		
9	755		
20	765		
25	773	38,5	
30	773		
60	780		
120	780		
360	800		
Zusatz von 1 ccm Flusssäure von 40% HF			
365	865	71,2	
370	875		
375	880		
			0,05
			0,10
			0,37
			0,39

Ganz den Erwartungen entsprechend sieht man, dass die Ausbeute, welche nach 6 Stunden auf 24,1% gesunken ist, durch den Zusatz von 1 ccm Fluorwasserstoffsäure auf 71% gehoben wird, indem gleichzeitig das Potential beträchtlich steigt, während die Konzentration der Caroschen Säure fast dieselbe bleibt, oder ungehindert wie sonst sich noch vergrößert.

b) Wirkung der schwefligen Säure.

Durch schweflige Säure wird in einem Gemisch von Ueberschwefelsäure und Caroscher Säure die letztere momentan reduziert, so dass beide nebeneinander messbare Zeit nicht bestehen können. Die Konzentration der Ueberschwefelsäure sinkt dagegen nur in dem Maasse, als sie sich in Carosche Säure umwandelt, so dass $H_2S_2O_8$ und SO_2 anscheinend direkt nicht miteinander reagieren. Dies zeigen die folgenden Versuche. Bei ihnen geschah die Titration von Caroscher Säure und Gesamtsauerstoff wie früher, nur wurde eventuell überschüssig vor-

handene schweflige Säure immer erst durch äquivalente Mengen von Permanganat zerstört.

Versuch 12.

100 ccm einer 25 prozentigen Schwefelsäure waren mit Natriumpersulfat versetzt und befanden sich in einer mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Glasflasche, welche zur Erzielung einer konstanten Temperatur in fließendes Leitungswasser gestellt war. In dieses Gemisch wurde nun SO_2 eingeleitet und hierauf je 1 ccm zur Titration verwendet. $t = 15^\circ$.

Das Gemisch enthält pro 1 ccm nach Minuten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
0	2,32	4,67
SO_2 -Gas eingeleitet (a)		
kein SO_2 -Geruch	5	1,72
SO_2 -Gas eingeleitet (b)		
kein SO_2 -Geruch	10	0,75
SO_2 -Gas eingeleitet (c)		
kein SO_2 -Geruch	15	0,17
SO_2 -Gas eingeleitet (d)		
Das Gemisch riecht nach SO_2	20	0,00
" " " " "	120	0,00
SO_2 -Geruch ist verschwunden	1800	0,73

Versuch 13.

Die Versuchsanordnung war hier ganz dieselbe wie bei Versuch 12, nur wurden immer je 2 ccm titriert.
 $t = 15^\circ$.

Das Gemisch enthält pro 2 ccm nach Minuten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
0	4,95	8,99
SO_2 -Gas eingeleitet (a)		
kein SO_2 -Geruch	2	3,47
SO_2 -Gas eingeleitet (b)		
Das Gemisch riecht nach SO_2	6	0,00
" " " " "	120	0,00

Bei den nun folgenden Elektrolysen wurde gasförmige schweflige Säure mittels eines dünnen Röhrchens in den Elektrolyten eingeleitet. Der Rührer sorgte für gute Mischung.

Für die Ausführung der Analysen ergeben sich hier einige notwendige Modifikationen. Während der Dauer einer Gasentnahme wurde das Einleiten von schwefliger Säure eingestellt und die Anodengase neben denen des Coulometers über Alkalilauge aufgefangen. In dem Falle, dass der Elektrolyt einen Ueberschuss von schwefliger Säure enthielt, musste diese vor der Bestimmung des Gesamtsauerstoffes nach der früher angeführten titrimetrischen Methode dadurch zerstört werden, dass sie durch Zusatz äquivalenter Mengen Permanganat oxydiert wurde. Dagegen konnte die Carosche Säure in der bisherigen Weise bestimmt werden, da ihre Gegenwart die Anwesenheit von schwefliger Säure ausschloss.

Versuch 14.

Elektrolyt: 180 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,248, enthielten pro Liter 66,1 g Ammoniumsulfat.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^\circ \text{C}$.
 Akkum. 1,969 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
240	800	40,2	0,35
	Zusatz von wenig SO_2		
245	810	70,0	0,13
250	Zusatz von überschüssiger SO_2		
265	820	76,9	0,00
270	826	76,8	0,00

Versuch 14 lehrt, dass nach partieller Vernichtung der Caroschen Säure, durch den ersten Zusatz von SO_2 bewirkt, die Ausbeute ansteigt, die Sauerstoffentwicklung an der Anode also abnimmt. Dieses Resultat ist nur zu erwarten, weil ja mit sinkendem Gehalt an Caroscher Säure auch deren unter Sauerstoffentwicklung erfolgende Zerstörung geringer wird.

Gleichzeitig steigt aber das Potential, ein Zeichen dafür, dass ein Rückgang der Konzentration von Caroscher Säure nicht nur die Geschwindigkeit, mit welcher dieselbe an der Anode zerstört wird, herabgedrückt, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure vergrößert.

Der zweite Zusatz von schwefliger Säure in Versuch 14 bewirkte ein vollständiges Verschwinden der Caroschen Säure. A priori hätte man erwarten können, dass unter diesen Umständen das Anodenpotential sinkt; denn da die schweflige Säure an die Anode gelangen kann — Ueberschwefelsäure lässt ja nach Versuch 12 und 13 SO_2 intakt —, so war die Möglichkeit gegeben, dass sie als starker Depolarisator das Potential erniedrigt. Entgegen dieser Erwartung steigt das Potential.

Bei dem folgenden Versuch 15 wurde die Elektrolyse sogleich mit einer an schwefliger Säure gesättigten Schwefelsäure begonnen und diese Sättigung dauernd aufrecht erhalten.

Vergleicht man diesen mit dem ganz entsprechenden Versuch 9, so fällt deutlich auf, dass man bei Gegenwart der schwefligen Säure einmal von allem Anfang an von einem Potential 780 Ω ausgeht, welches ohne die schweflige Säure in Versuch 9 als das maximale beobachtet wurde und weiter diesen Wert um ein sehr beträchtliches überholt.

Eine Nebeneinanderstellung der Versuche 3 und 15 lehrt weiter, dass in dem Falle, wo gleich zu Beginn überschüssige schweflige Säure vorhanden ist, eine höhere Stromausbeute beobachtet wird. Man könnte der Ansicht sein, dass daran lediglich die elektrolytische Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure schuld sei. Dagegen sprechen aber die titrimetrisch

Versuch 15.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39, $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 14,5^\circ \text{C}$.
 Akkum. 2,0304 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
I	780	} 82,3			Kein H_2O_3
1,5	790				
2	800				
7	806	} 84,0			
12	810				
15	812,5				
20	816	} 86,9			
30	818				
35	819				
45	819	88,0	0,00	2,9	
60	820				
100	820				
105	818	91,0	0,00	3,72	
120	819				
180	819				
240	819	91,8	0,00	3,78	
300	819	91,7	0,00	3,79	

bestimmten Mengen an Ueberschwefelsäure Für diese wurde in Versuch 15 nach 60 Minuten der Wert 2,9, in Versuch 3 nach der gleichen Zeit nur 1,9 gefunden. Entsprechend der Potentialerhöhung steigert also auch schweflige Säure die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure.

Zwei weitere Versuche seien noch angefügt, bei denen der Gang der Elektrolyse einer Natriumsulfat enthaltenden Schwefelsäure ohne und mit schwefliger Säure deutlich in Erscheinung tritt. Da hier nach einiger Zeit sich festes Persulfat ausschied, so konnte eine titrimetrische Bestimmung desselben nicht durchgeführt werden.

Versuch 16.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39, enthielten pro Liter 82,7 g Natriumsulfat.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 15^\circ \text{C}$.
 Akkum. 2,0146 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
Anfangs	660		
0,5	690		
1	710		
2	750	72,6	
2,5	760		
3	770		
4	775	76,3	
5	780		
7	781		
12	782	76,8	
16	783		
20	784		
25	785	77,5	0,05
30	787		
60	790		
120	804	75,8	0,24
180	817,5	68,7	0,90
300	823	59,8	1,88
360	824	44,4	4,73
		37,7	4,93

Versuch 17.

Elektrolyt: 200 ccm Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,39, enthielten pro Liter 82,7 g Natriumsulfat.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 15^\circ \text{C}$.
 Akkum. 2,0106 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
Anfangs	665		
0,5	700		
1	720		
1,5	750		
2	757		
3	765		
3,5	768		
5	770		
6	773		
7,5	776		
8	778,6		
12	780		
15	782,5		
20	784		
25	785		
30	788	76,6	0,05
45	792,5		
60	795,5	75,6	0,25
70	Einleiten von SO_2 -Gas		
80	815		
85	818		
90	820	87,0	0,00
95	824		
110	827		
115	829		
120	830	85,9	0,00
150	838	84,1	0,00
180	830	74,2	0,14
210	828	67,8	1,02
270	826	58,5	2,52
300	826	54,5	3,17
330	825,5	49,1	3,72
360	824	46,5	4,30

Auffallend ist es, dass bei Versuch 16 die Konzentration der Caroschen Säure viel langsamer anwächst, als bei Versuch 9, was nur durch den Gehalt an Natriumsulfat bedingt sein kann. In welcher Weise aber dieser wirkt, ist nicht recht ersichtlich. Zwar bewirkt er, dass festes Persulfat ausfällt und damit der Umwandlungsgeschwindigkeit, welche ja der Persulfatkonzentration proportional ist, eine Grenze gesetzt wird; dies kann jedoch erst nach 180 Minuten die Erscheinungen beeinflussen, nach welcher Zeit ein solches Ausfallen beobachtet wurde. Ob ein starker Gehalt an Natriumsulfat die Umwandlungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure in Carosche Säure verlangsamt, wurde noch nicht untersucht.

Es ist ferner merkwürdig, dass in Versuch 16 nach 300 Minuten das Potential um ein beträchtliches höher liegt, als bei Versuch 9 nach der gleichen Zeit¹⁾, obgleich der Gehalt an Caroscher Säure nahezu derselbe ist. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit der Ausscheidung

festen Persulfates bei Versuch 16 und der dadurch bedingten höheren Stromdichte in Zusammenhang zu bringen. Denn man kann beobachten, dass die Kanten der Anode mit festem Salz überzogen sind. Nichtsdestoweniger wird diese Vermutung durch weiter unten folgende Versuche, welche sich mit dem Einfluss verschiedener Kationen auf die Persulfatbildung befassen, in Zweifel gesetzt.

c) Wirkung von Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff wirkt bei der Elektrolyse ganz wie schweflige Säure. Die Carosche Säure oxydiert den Schwefelwasserstoff momentan zu Wasser und Schwefel, welcher in milchigem Zustand zunächst den Elektrolyten trübt und erst allmählich ausfällt, während $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und H_2S direkt nicht miteinander reagieren.

Versuch 18.

Elektrolyt: 190 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,248 enthielten pro Liter 66,1 g Ammoniumsulfat.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^\circ$. Akkum. 1,9671 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
170	805	41,5	0,16	3,82
220	806	40,2	0,30	5,53
240	Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.			
255	820	78,1	0,10	6,9
260	Nochmaliges Einleiten von H_2S .			
285	827	80,3	0,00	8,6
310	827	66,5	0,04	9,91
345	820	58,0	0,12	11,90

Aus der Wirkung, welche die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff hervorrufen, ergibt sich, dass die Stoffe, welche die Carosche Säure (ohne Sauerstoffentwicklung) zu reduzieren vermögen, bei der Elektrolyse der Schwefelsäure eine Potentialerhöhung herbeizuführen im stande sind. Hierzu sind sie befähigt nicht nur, wenn sie im Laufe der Elektrolyse, wo sich schon Carosche Säure gebildet hat, zugesetzt werden, sondern auch, wenn sie von allem Anfang an, wo noch keine Carosche Säure vorhanden ist, gegenwärtig sind. Ihre Wirkung beschränkt sich also nicht nur auf eine bloße Verschiebung der Konzentration der Caroschen Säure im Elektrolyten, sondern erstreckt sich auch auf die Anode selbst. Es zeigt sich, dass alle Stoffe, welche die Carosche Säure schnell (ohne Sauerstoffentwicklung) zerstören, auch eine Potentialerhöhung hervorrufen, und es liegt nahe, die letztere Fähigkeit mit der ersteren in engste Verbindung zu bringen. Im theoretischen Teil wird näher auseinandergesetzt, dass man an der Anode selbst das Vorhandensein von Caroscher Säure anzunehmen gezwungen ist. Von dieser kommt zwar nichts in den Elektrolyten, da sie sofort wieder zerstört wird zu Schwefelsäure und Sauerstoff, aber sie spielt doch insofern eine Rolle, als sie die Anode eben dadurch depolarisiert.

¹⁾ Siehe auch A. Scheller, Inaug.-Diss., Dresden 1906, 62.

Deshalb muss auch ein Stoff, der die Carosche Säure oxydiert, deren depolarisierende Kraft vermindert, an die Anode treffend das Potential ansteigen lassen.

d) Wirkung der Salzsäure.

Während bei Flusssäurezusatz der reine Einfluss auf das Anodenpotential in Erscheinung tritt, indem sie die Carosche Säure intakt lässt, wirkt die Salzsäure jedenfalls auch durch ihre Fähigkeit, Carosche Säure zu reduzieren, günstig auf die Ausbeute.

Die Versuche 19 und 20 zeigen, dass ähnlich wie ein Zusatz von Fluorwasserstoffsäure auch ein solcher von 1 ccm konzentrierter Salzsäure das Potential steigen macht, dass aber gleichzeitig die Konzentration der Caroschen Säure abnimmt.

Versuch 19.

Elektrolyt: 180 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,248 enthielten pro Liter 50,2 g Kaliumsulfat gelöst.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 14^\circ$. Akkum. 1,9683 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
140	800	45,8	0,13
210	800	38,8	0,32
Zusatz von 1 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19.			
215	820		
220	830	71,6	0,10
270	835	76,9	0,03

Versuch 20.

Elektrolyt: 180 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,248 enthielten pro Liter 66,1 g Ammoniumsulfat gelöst.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
 Akkum. 1,9683 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5
225	800	40,4	0,32
230	800	39,0	0,43
Zusatz von 1 ccm HCl vom spez. Gewicht 1,19.			
320	833	72,2	0,09
350	836	70,1	0,04

Dass in Versuch 19, wenn man ihn mit Versuch 11 vergleicht, die Ausbeute durch Salzsäurezusatz höher steigt als durch Zusatz von Flusssäure, obwohl die Anodenpotentiale in letzterem Falle beträchtlich höher liegen, ist eben dem Umstand zu verdanken, dass Salzsäure in zweifacher Weise wirkt. Zwar vermag sie die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure nicht in dem Maasse zu erhöhen, wie es Flusssäure tut, dafür aber vermindert sie ihre Zerstörungsgeschwindigkeit, indem sie Carosche Säure reduziert.

Die Bestimmung der Caroschen Säure konnte in Versuch 19 und 20 nicht ohne weiteres vorgenommen werden, da der Elektrolyt freies Chlor gelöst enthielt, welches ja ebenfalls aus Jodkaliumlösung momentan Jod ausscheidet. Es

wurde daher durch die zu titrierende Probe vor dem Einfließenlassen in verdünnte Jodkaliumlösung so lange Luft geleitet, bis kein entweichendes Chlor mehr nachzuweisen war. Die Resultate können trotzdem nur als angenähert genau gelten, da ja während besagter Operation einer weiteren Umwandlung von Ueberschwefelsäure in Carosche Säure und nachfolgenden Chlorausscheidung nichts im Wege stand.

3. Einfluss verschiedener Kationen.

Wie eingangs schon angeführt, machte Elbs bei seinen Versuchen über die Elektrolyse von Schwefelsäure die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von gewissen schwefelsauren Salzen die Persulfatausbeute eine andere, und zwar z. B. bei Zusatz von Ammonium- oder Aluminiumsulfat eine höhere ist als bei reiner Schwefelsäure.

Die folgenden Untersuchungen wurden in der Hoffnung angestellt, dass für diese Erscheinung eine Aufklärung gefunden würde, wenn, wie bisher, alle den Gang der Elektrolyse beeinflussenden Faktoren zur Bestimmung gelangten. Es wurde davon ausgegangen, dass der Einfluss der verschiedenen Kationen nur dann von allen Nebenumständen entkleidet in Erscheinung treten kann, wenn Lösungen unter ganz gleichen Bedingungen elektrolysiert und die Resultate miteinander verglichen wurden, welche Lösungen von äquivalenter Konzentration an SO_4 -Ionen einerseits und Kationen andererseits aufwiesen.

In je einem bestimmten Volum einer Schwefelsäure gegebener Konzentration wurden deshalb äquivalente Mengen von H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ und $MgSO_4$ gelöst und die einzelnen Lösungen elektrolysiert. Bei allen Versuchen war dann die Konzentration der

Versuch 21.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,273 = 36 prozentig an H_2SO_4 , also äquivalent an SO_4 -Ionen den Elektrolyten in Versuch 22, 23, 24, 25 und 26.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^\circ$. Akkum. 1,9762 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	H_2SO_8	
sofort	620				Kein H_2O_2 .
2	650				
3	680				
4	720	31,4			
5	740				
7	750				
10	760				
19	763				
20	768,5	40,2			
30	774		Spuren	0,54	
40	780	42,9			
50	780				
60	780	38,8			
75	780	37,9	0,06	1,34	
90	780				
120	780	34,1	0,14	2,86	

Versuch 22.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten pro Liter 66,1 g $(NH_4)_2SO_4$.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
Akkum. 1,9786 Volt.

Zeit in Minuten	Q	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
sofort	680				Kein H_2O_2 .
1	700				
2	740				
5	760				
8	780	32,4			
30	790				
45	800				
60	803	45,4	0,04	1,24	
105	800				
120	800		0,15	2,95	
135	802	42,4			
270	801	39,5	0,34	7,40	
360	800	35,0	0,59	8,05	

Versuch 23.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten pro Liter 40,9 g Na_2SO_4 .
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
Akkum. 1,976 Volt.

Zeit in Minuten	Q	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
1	650				Kein H_2O_2 .
3	665				
4	676				
5	690				
6	700				
8	715				
10	730	22,3			
25	750				
45	760				
60	760	26,1	0,03	0,87	
75	760				
120	758	24,7	0,09	1,69	
150	756				
180	757	23,6	0,14	2,63	
360	757	20,6	0,39	5,44	

Versuch 24.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten pro Liter 50,2 g K_2SO_4 .
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
Akkum. 1,9725 Volt.

Zeit in Minuten	Q	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	
sofort	700			Spuren
1	740			
1,5	750			
2	760			
3	780	50,0		
8	790			
30	790			
35	790	54,7		
60	790	54,4		
90	796	53,3	0,03	
120	797	47,3	0,07	
135	795			
255	796	34,9	0,21	
300	796	32,5	0,23	
360	796	24,5	0,35	

SO_4^{--} -Ionen die gleiche, die der H^+ -Ionen da-
gegen nur in den Sulfatlösungen, während sie
bei der reinen Schwefelsäure höher sein musste,
um die gleiche SO_4^{--} -Ionen-Konzentration wie
in den anderen Lösungen zu erhalten.

Zum Unterschied von Versuch 22 und 23
schied sich hier während der Elektrolyse festes
Salz ab.

Versuch 25.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten pro Liter 64,25 g $Al_2(SO_4)_3$ + 18 aq. gelöst
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
Akkum. 1,9645 Volt.

Zeit in Minuten	Q	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
1	660				Kein H_2O_2 .
2	700				
3	730				
5	770				
7	780				
10	790	43,2			
12	797				
15	800				
20	805				
30	805	50,5			
40	804				
60	802	48,7	0,05	1,86	
90	800				
120	800	46,3	0,1	3,4	

Versuch 26.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten pro Liter 62,8 g $MgSO_4$ + 7 aq.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.
Akkum. 1,9648 Volt.

Zeit in Minuten	Q	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
sofort	650				Kein H_2O_2 .
3	690				
4	720				
7	740				
8	750	31,0			
9	755				
20	765				
25	773				
30	773	38,5			
60	780	37,1	0,05	1,15	
90	780				
120	780	32,8	0,10	2,08	
160	780	32,0			

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen be-
züglich der verschiedenen Ausbeute mit denen
von Elbs überein, nur lehren sie ausserdem,
dass da, wo dieselbe niedrig ist, auch das Potential
tiefer liegt. Dieser Einfluss auf den Wert der
Anodenspannung konnte analog dem durch
Fluorion bewirkten sein, konnte aber auch da-
durch zu stande kommen, dass durch die be-
treffenden Sulfate die Umwandlungsgeschwindig-
keit der Ueberschwefelsäure in Carosche Säure
verschieden beeinflusst wird. Gegen die letzte
Möglichkeit sprechen die Titrationsergebnisse.
Die nach gleichen Zeiten gefundenen Mengen
Caroscher Säure sind nur so wenig verschieden,

dass darin kaum der Grund für die ziemlich beträchtlichen Unterschiede in den Potentiallagen gefunden werden kann. Zudem ist gerade bei dem Versuch 22 nach 120 Minuten bei der Spannung 800 eine höhere Konzentration der Caroschen Säure (0,15) zu bemerken als bei Versuch 23 (0,09), wo doch das Potential nur 760 Ω erreicht.

Es ist daher jedenfalls ein spezifischer Einfluss der Kationen, ähnlich dem der Fluorionen anzunehmen, der in seiner Wirksamkeit noch unerklärt ist. Denn die weitere Möglichkeit, dass da, wo die Ausbeute und das Potential hoch ist, eine höhere Stromdichte herrscht, indem sich die Anode mit festem Persulfat teilweise überzieht, kann angesichts eines Vergleichs von Versuch 25 und 23 nicht gut bestehen. Denn Aluminiumpersulfat ist unter den obwaltenden Verhältnissen jedenfalls noch leichter löslich als Natriumpersulfat. Es gelang nämlich nie, ersteres unter Bedingungen zur Ausscheidung zu bringen, unter denen das mit letzterem möglich war. Trotzdem ist bei der Elektrolyse mit gleicher Stromstärke an derselben Elektrode Ausbeute und Potential beim Natriumsulfat niedriger.

Andererseits aber mag nicht unerwähnt bleiben, dass man mit natriumsulfathaltiger Schwefelsäure ähnliche Resultate erhält wie mit aluminiumsulfathaltiger, wenn man die Stromdichte derart erhöht, dass die Potentiale gleich werden. Dies lehrt der folgende Versuch, aus dem hervorgeht, dass hierzu etwa die doppelte Stromdichte benötigt wird.

Versuch 27.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485 enthielten pro Liter 40,9 g Na_2SO_4 gelöst.
 $i = 1,5$ Amp.

Bei diesem Versuch wurde, um keine grössere Erwärmung des Elektrolyten zu verursachen, eine kleinere Elektrode = $\frac{3}{4}$ ccm einseitiger Oberfläche verwendet.
 $DA = 1,125$ Amp/qcm. $t = 13^0$. Akkum. 1,976 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	
2	635				Kein H_2O_2 .
3	670				
4	710				
5	740				
6	755				
7	768				
9	785				
10	790				
12	800				
15	800	40,1			
30	800	42,2			
69	800	40,9	0,03	1,07	
120	800	36,0	0,08	1,92	
285	800	32,0	0,30	4,78	

Es wurde schliesslich noch der Vermutung von Elbs einige Aufmerksamkeit geschenkt, dass möglicherweise kleine Mengen von Chlorion beim Aluminiumsulfat die Ausbeute verbessert haben

könnten. Bei der von E. Müller und A. Scheller¹⁾ festgestellten potentialsteigernden Wirkung schon minimaler Mengen dieses Stoffes war das immerhin nicht ausgeschlossen.

Die Lösung von Aluminiumsulfat in Versuch 25, mit welcher beträchtlich höhere Ausbeuten erzielt wurden als mit der von Natriumsulfat in Versuch 23, zeigte nun keinen mit Silber nachweisbaren Gehalt an Chlor. Es wurden nun zu den Elektrolyten mit Natriumsulfat in Versuch 23 steigende Mengen Chlorion gesetzt. Solange diese nicht mit Silbernitrat nachweisbar waren, liess sich keinerlei Potentialerhöhung und Einfluss auf die Ausbeute erkennen. Erst wenn das Chlor deutlich nachgewiesen werden konnte, stieg auch Potential und Ausbeute. Hiernach kann also auch kein etwaiger geringer, qualitativ nicht mehr nachweisbarer Chlorgehalt für die besprochene Erscheinung verantwortlich gemacht werden.

Zum Ueberfluss wurde dann noch die Vermutung geprüft, ob etwa ein geringer Gehalt an

Versuch 28.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,273, d. h. 36prozentige H_2SO_4 .
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14$ bis $14,5^0$.
Akkum. 1,9762 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
120	780	34,1	0,14	2,86
Zusatz von 1 ccm HNO_3 vom spez. Gewicht 1,4.				
150	720	16,0		
180	700	12,5		
Zusatz von 2 ccm HNO_3 — 1,4 spez. Gewicht.				
190	680	11,1		
200	677	10,0		
210	665	8,2		
Zusatz von 2 ccm HNO_3 — 1,4 spez. Gewicht.				
230	647	0,0		

Versuch 29.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,248 enthielten pro Liter 40,9 g Na_2SO_4 gelöst.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^0$. Akkum. 1,9759 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	Zusatz einer gesättigten, gleich schwefelsauren $NaNO_3$ -Lösung in ccm
285	800	32,6	0,3	
300	750			5
310	730	18,0		1
315	720			1
320	710			1
325	705	13,2		
330	700			
345	690	12,6		
360	665			2
370	660			10
380	653	4,6		

1) Z. anorgan. Chem. 48, 112 (1906).

Nitrat eine Rolle spielen würde, da Scheller¹⁾ in seiner Dissertation auch eine potentialsteigernde Wirkung der Salpetersäure beobachten konnte.

Die hierauf bezüglichen Versuche 28 und 29 liefern aber gerade das gegenteilige Ergebnis; denn die Salpetersäure vermag, in genügender Menge zugesetzt, unter gleichzeitiger beträchtlicher Potentialerniedrigung die Ausbeute an Persulfat vollkommen zu unterbinden.

In welcher Weise die Salpetersäure ihren Einfluss auf die Erscheinungen zum Ausdruck bringt, ist zur Zeit noch ganz rätselhaft. Dagegen ist es möglich, den dem Schellerschen entgegengesetzten Befund darauf zurückzuführen, dass bei unseren Versuchen die kathodische Entstehung von Ammoniak und salpetriger Säure ausgeschlossen war, weil wir mit Diaphragma arbeiteten, Scheller aber nicht, und dass diese letztgenannten Stoffe die Ursache für die Potentialerhöhung ergaben. Denkbar aber wäre es auch, dass in verdünnteren Säuren, mit denen Scheller hantierte, die Verhältnisse anders liegen.

4. Folgerungen für die Darstellung von Persulfaten.

A) Allgemeines.

Zur vorteilhaften technischen Erzeugung von Persulfaten ist es für einen kontinuierlichen Betrieb einmal nötig, eine möglichst hohe Stromausbeute zu erzielen und weiter diese auch auf die Dauer aufrecht zu erhalten. Es sollen hier die sich dafür aus den bisherigen Resultaten ergebenden Gesichtspunkte zusammengefasst werden.

Zur Zeit wird man wohl von der Verwendung eines Diaphragmas nicht absehen können, weil sonst ein zu beträchtlicher Teil des gebildeten Persulfats an der Kathode wieder reduziert wird. Zwar haben E. Müller und Friedberger²⁾ ein wirksames Schutzmittel gegen diese Reduktion in einem Chromatzusatz gefunden; da dieser aber nur für neutrale oder schwach saure Lösungen (s. Bültemann l. c.) verwendbar ist, so kann man sich seiner nicht für die Erzeugung solcher Persulfate bedienen, welche in stark sauren Lösungen dargestellt werden müssen.

Im besten Falle kann man zwar durch Anwendung sehr hoher Stromdichten die Reduktion sehr vermindern, damit steigt aber in gleichem Maasse die Spannung und Temperatur derart, dass ein Vorteil gegen die Verwendung von Diaphragmen daraus nicht entspringt.

Die für die Ausbeutesteigerung günstige Erhöhung des Anodenpotentials durch Fluorion allein angewandt, empfiehlt sich nur für Ver-

suche in kleinem Maassstabe; denn bei längerer Dauer der Elektrolyse muss sich ja doch Carosche Säure bilden, und zwar in demselben Maasse, als sich Persulfat im Elektrolyten anreichert. Man kommt also auch zu einem Punkt, bei welchem ebensoviele Ueberschwefelsäure entsteht, als in Form von Caroscher Säure wieder an der Anode zerstört wird, wo also die Stromausbeute Null ist. Dieser Punkt wird bei gleicher Stromstärke und sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen durch Fluorwasserstoffsäurezusatz zeitlich nur weiter hinausgeschoben, als in dem Falle, wo der Zusatz nicht gemacht wird, so dass man eine höhere Konzentration und absolute Menge Persulfat bekommt. Da aber von da ab der Zuwachs an Persulfat im Elektrolyten aufhört, so ist dessen dauernde Darstellung in dieser Weise nicht durchführbar, solange nicht die Anreicherung der Caroschen Säure auf irgend eine Weise hintangehalten wird.

Als Mittel bietet sich da auf den ersten Blick ihre Zerstörung durch chemische Stoffe, wie Chlorion, schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff. Diese können jedoch nur unter ganz bestimmten Umständen von wirklich dauerndem Nutzen sein.

Denn setzen wir den Fall, dass bei der Elektrolyse einer gegebenen schwefelsauren Lösung die gebildeten $S_2O_8^{--}$ -Ionen in Lösung bleiben (d. h. nicht als Persulfat ausfallen), so werden sie sich, auch wenn die Carosche Säure fortgesetzt durch schweflige Säure z. B. zerstört wird, mehr und mehr anreichern. Es stellt sich schliesslich eine Konzentration derselben ein, bei welcher ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure gleich ist ihrer Bildungsgeschwindigkeit. Dann müssen wir eben, um keine Carosche Säure auftreten zu lassen, durch schweflige Säure ebensoviele aktiven Sauerstoff vernichten, als wir an der Anode erzeugen. Die Sauerstoffentwicklung wird zwar dann bedeutend geringer sein als diejenige aus einem in denselben Stromkreis geschalteten Knallgascoulometer, die Gasanalysen werden also eine hohe Ausbeute anzeigen; der Gehalt an aktivem Sauerstoff aber wird im Elektrolyten nicht mehr wachsen, die wirkliche Ausbeute an diesem wird also ebenso Null werden. Die Carosche Säure, die ohne Einleiten von schwefliger Säure an der Anode vernichtet wird, wird dann durch Einleiten von schwefliger Säure zerstört, d. h. reduziert, und das Manko an Sauerstoff in dem Anodengas wird verbraucht, um indirekt die schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren. Um dieses zu illustrieren, kann der Versuch 15 dienen, bei dem die Gasanalyse eine Ausbeute von 91 % zwischen der zweiten und fünften Stunde aufweist, während der titrimetrisch festgestellte Gehalt an aktivem Sauerstoff sich während dieser Zeit nicht ändert.

1) A. Scheller, Inaug.-Diss., S. 22. Braunschweig 1906. Verlag von Steinkopff & Springer.

2) Z. f. Elektrochem. 8, 230.

Ueber diese Zeitspanne führen wir also lediglich eine Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure mit 91 % Stromausbeute aus.

Anders gestalten sich dagegen die Verhältnisse, wenn die gebildeten $S_2O_8^{--}$ -Ionen vor der Erreichung jener Grenzkonzentration in Gestalt eines Salzes aus der Lösung ausscheiden. Dann erlangt die Umwandlungsgeschwindigkeit von Ueberschwefelsäure zu Caroscher Säure einen durch die Löslichkeit des Persulfats gegebenen Maximalwert, der hinter der Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure um einen Betrag zurückbleibt, der um so grösser ist, je schwerer löslich das betreffende Persulfat ist.

In diesem Falle kann man dann mit Vorteil die jeweils sich nachbildende Carosche Säure durch schweflige Säure zerstören, aber nur aus dem Grunde, weil, wie wir sahen, damit die Bildungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure an der Anode bedeutend vergrössert wird, was nicht der Fall ist, wenn wir diese Zerstörung durch den Strom selbst besorgen lassen.

Es ist daher also klar, dass eine dauernde Erzeugung von Persulfat auch bei gleichzeitiger Zerstörung der Caroschen Säure durch chemisch wirkende Zusätze nur dann durchgeführt werden kann, wenn das entstehende Persulfat so schwer löslich ist oder gemacht werden kann, dass die dadurch bedingte Konzentration an $S_2O_8^{--}$ -Ionen weit unter der Grenzkonzentration zurückbleibt, bei welcher unter den jeweiligen Bedingungen der Elektrolyse ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure gleich ihrer Bildungsgeschwindigkeit an der Anode ist.

Die gepflogenen Betrachtungen sind für die Darstellung gewisser Salze der Ueberschwefelsäure von grosser Wichtigkeit.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure in Carosche Säure steigt nach den Untersuchungen von Bayer und Villiger mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration. Sie ist in schwach sauren Lösungen von Ammoniumpersulfat so klein, dass selbst gesättigte Lösungen dieses so leicht löslichen Salzes noch nicht jene Grenzkonzentration an $S_2O_8^{--}$ -Ionen darstellen. Infolgedessen gelingt es nach Elbs bequem, dieses Salz aus schwach sauren Lösungen zu gewinnen.

Anders liegen aber die Verhältnisse bei der Erzeugung von Kalium- und Natriumpersulfat. Die Sulfate des Kaliums und Natriums sind weit weniger löslich als das Sulfat des Ammoniums. Um daher bei ihnen die für eine gute Ausbeute nötige hohe Konzentration an SO_4 -Ionen im Elektrolyten herbeizuführen, muss man mit stärker schwefelsauren Lösungen arbeiten. Damit wächst nun aber die Gelegenheit der Entstehung von Caroscher Säure und es treten jene Erscheinungen

in den Vordergrund, welche oben eingehend erörtert wurden. Die vorteilhafte Darstellung des Kaliumpersulfates als eines schwer löslichen Salzes bietet trotzdem keine Schwierigkeiten, wenn man sich die oben gegebenen Gesichtspunkte zu nutze macht.

Für die Erzeugung von Natriumpersulfat aber liegen die Dinge auf den ersten Blick sehr ungünstig, da es sehr leicht löslich ist. Nun hat sich aber herausgestellt, dass diese grosse Löslichkeit ganz bedeutend herabgedrückt wird in stark schwefelsauren konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat. Die Ursache für diese Löslichkeitsbeeinflussung muss zur Zeit als noch nicht ganz geklärt gelten; jedenfalls bringt sie die Möglichkeit mit sich, dass man auch das Natriumpersulfat darstellen kann, und zwar in kontinuierlichem Betriebe und mit guter Stromausbeute, wenn man die Carosche Säure durch chemische Agentien zerstört. Die gleiche Löslichkeitsbeeinflussung liess sich beim Ammoniumpersulfat feststellen, so dass auch dieses Salz bequem durch Elektrolyse von stark sauren Lösungen gewonnen werden kann.

B) Versuche zur Darstellung einiger leicht löslicher Persulfate.

a) Ammoniumpersulfat.

Im folgenden ist eine Reihe von Versuchsergebnissen zusammengestellt, welche den Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen bei gegebener Konzentration des Sulfates, bzw. verschiedener Sulfatkonzentrationen bei gegebener Säurekonzentration auf den Verlauf der Elektrolyse erkennen lassen. Bei diesen Versuchen wurde davon abgesehen, einen Stoff hinzuzugeben, welcher die Carosche Säure zerstört, um zunächst nur die Wirkung hervortreten zu lassen, welche das Ausfallen des festen Ammoniumpersulfates in stark saurer Lösung nach sich zieht.

Versuch 30.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,105 enthielten 13,2 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^\circ$.

Akkum. 1,9611 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten
sofort	640		7,5	735	23,8
0,5	660		10	747	
1	670		11,5	750	
2	690		14	754	27,0
2,5	700		18,5	755	
3	705		25	755	
4	715	23,8	30	754	25,3
5	723		60	754	20,0
6	730				

Nach 60 Minuten pro $H_2SO_4 = 0,09$; pro $H_2S_2O_8 = 0,72$.

Versuch 31.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,2485
enthielten 13,2 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^0$. Akkum. 1,9786 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	680			
1	700			
1,5	720			
2	740			
4	750			
5	760			
8	780	32,4		
30	790			
45	800			
60	803	45,3	0,04	1,24
105	800			
120	800		0,15	2,95
135	802	42,4		
270	801	39,5	0,34	7,40
360	800	35,0	0,59	8,05

Versuch 32.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,39
enthielten 13,2 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp. $t = 13^0$. Akkum. 1,9626 Volt

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	750				
0,5	770				
1	780				
2	782				
4	785				
6	786				
10	785	80,2			
15	785				
30	784	79,3		0,25	1,25
45	784				
60	784	74,3		0,83	1,97
90	784	66,6		1,60	2,30
120	785	58,3		2,50	2,90
150	784	49,5	Spuren	3,60	2,90
300	784	17,4	"	8,00	2,75

Versuch 33.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,51
enthielten 13,2 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 13^0$.

Akkum. 1,9611 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	750				
1	760				
2	770				
4	778	77,3			
30	776		—	0,80	0,40
40	775	72,3			
60	775	63,9	—	1,90	0,70
90	775				
120	775	49,2	Spuren	3,80	0,90
180	775	33,7	"	5,30	0,80

Bei den Versuchen 30 bis 33, die mit ammoniumsulfatarmen Lösungen angestellt wurden, liegen die Dinge für eine dauernde gute Ausbeute sehr ungünstig. Der bestehende geringere Gehalt an SO_4 -Ionen gegenüber den mit Sulfat gesättigten Lösungen ist aber hierfür nicht verantwortlich zu machen, wenigstens nicht bei den stärker sauren. Sonst könnten z.B. bei Versuch 32 und 33 zu Beginn nicht so hohe Ausbeutewerte auftreten. Es liegt dies vielmehr an mangelnden Ammoniumionen, welche die Löslichkeit des Ammoniumpersulfats nicht genügend erniedrigen. In der Tat wurde auch bei diesen Versuchen kein Ausfallen von festem Salz beobachtet. Die hier noch bestehende grosse Löslichkeit des Persulfates erzeugt naturgemäss viel Carosche Säure und diese drückt, wie wir wissen, die Ausbeute herab. Dementsprechend liegt auch das Anodenpotential sehr tief.

Betrachten wir nun aber die Versuche 34 bis 37, so bietet sich ein ganz anderes Bild. Hier handelt es sich um Lösungen, welche einen sehr viel höheren Gehalt an NH_4 -Ionen aufweisen.

Versuch 34.

Elektrolyt: 200 ccm enthielten 175 g H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,248 und 100 g $(NH_4)_2SO_4$.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^0$.
Akkum. 1,9536 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	660			
0,5	673			
1	690			
1,5	700			
2	710	81,0		
3	720			
4	728			
7	735			
12	741	86,3		
15	748			
20	750			
25	754			
30	760	88,1	—	1,41
45	770	89,3	—	2,32
60	775	89,6	Spuren	3,17
90	780	89,5	"	
105	788	89,3	0,03	
120	798	89,1	0,04	
150	803	89,0		
300	810	85,8	0,10	
330	812	85,3	0,11	
390	812	84,4	0,13	
420	811	83,4	0,15	

Nach 60 Minuten trübte sich der Elektrolyt von ausfallendem Ammoniumpersulfat. Das feste ausgeschiedene Salz wurde sofort nach Stromunterbrechung von der Mutterlauge abgenutscht. In 140 ccm der letzteren waren gelöst 11,3 g $(NH_4)_2S_2O_8$. Ferner wurden 42 g festes Salz erhalten mit einem Gehalt von 97% Ammoniumpersulfat.

Versuch 35.

Elektrolyt: 200 ccm enthielten 238 g H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,39 und 50 g $(NH_4)_2SO_4$.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^\circ$.
 Akkum. 1,9558 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	750			
1	760			
2	770			
4	780			
5	785	81,9		
9	795			
12	804			
15	808	83,3		
19	809			
24	814			
30	815	83,3		
34	815		0,03	1,47
40	819			
45	Der Elektrolyt trübt sich.			
60	820		0,16	
65	825	82,5		
90	823		0,23	
120	824		0,40	
150	825	78,5	0,56	

Versuch 36.

Elektrolyt: 200 ccm enthielten 195 g H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,39 und waren mit 100 g $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^\circ$.
 Akkum. 1,9558 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	730			
2	740			
3	745			
4	747			
5	750	84,4		
7	752			
10	757			
12	760	85,7		
14	764			
15	766			
16	767	85,7		
21	780			
25	785			
Der Elektrolyt trübt sich.				
30	790	86,9		
39	791			
44	794			
53	797	86,5		
60	799		0,03	
64	800			
90	805	86,2	0,06	
105	810	85,1		
120	810		0,10	
150	812		0,13	
180	815	83,0	0,16	
315	815	80,8	0,30	
360	815	80,2	0,34	
420	815	79,5	0,37	

Das Ammoniumpersulfat fiel bei Versuch 36 in viel feinerer Verteilung aus als bei Versuch 34. Es wurden erhalten 48 g festes Salz mit 97,1 % $(NH_4)_2S_2O_8$, während in 140 ccm Mutterlauge davon 4,2 g gelöst waren.

Versuch 37.

Elektrolyt: 200 ccm enthielten 248 g H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,51, die mit 60 g $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt waren.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 14^\circ$.
 Akkum. 1,9558 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	
sofort	750			
1	755			
1,5	764			
2	768			
4	777	81,8		
5	780			
8	785			
10	785	83,3		
15	790			
17	795			
22	798	82,9		
25	803		0,07	
30	806		82,6	
45	810	82,2		
60	803		0,30	
70	805			
80	810	Das Potential schwankt um 10 Ω		
90	800	81,2	0,50	
105	803	Am Boden d. Trogs setzt sich Salz ab		
120	810	79,6	0,73	
270	800	72,1	1,67	
300	805	70,4	1,85	
360	810	67,2	2,17	Kein H_2O_2 .
Der Elektrolyt hat dickmilchiges Aussehen.				
420	810	62,7	2,70	

Das bei Versuch 37 ausgeschiedene Salz ist noch feinkörniger als bei Versuch 36. Es wurden davon erhalten 35 g mit 97,3 % $(NH_4)_2S_2O_8$.

Bei den vier Versuchen 34 bis 37 zeigen sich gegenüber Nr. 30 bis 33 bezüglich der Ausbeute weit günstigere Verhältnisse, die im wesentlichen durch den reicheren Gehalt an Ammoniumion hervorgerufen werden. Diese drücken die Löslichkeit des Persulfates und damit auch dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure herab. Infolgedessen herrscht durchweg ein höheres Anodenpotential, und weiter lässt sich beobachten, dass die Anode stets mit einem weissen dichten Schleier von Kristallen überkleidet ist, die in Schlieren herabfallen und sich im Elektrolyten so lange wieder lösen, bis dieser an Persulfat gesättigt ist.

Wie aus den Titrationsergebnissen der Mutterlaugen, die ja mit Ammoniumpersulfat gesättigt waren, von Versuch 34 und 36 folgt, wird die Löslichkeit dieses Salzes sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Ammoniumion erniedrigt. Nach dem Gesagten könnte es daher am vorteilhaftesten erscheinen, mit möglichst stark sauren Lösungen zu arbeiten.

Indessen wird dann der Vorteil der geringeren Löslichkeit des Persulfates durch seine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit wieder aufgehoben, so dass man mit der Wahl der Säurekonzentration eine bestimmte Grenze nicht überschreiten wird. Dies gilt besonders für eine dauernde Elektrolyse,

weil, wie aus den Versuchen hervorgeht, mit zu starken Säuren die anfänglich guten Ausbeuten alsbald zurückgehen. Die in Versuch 34 gewählten Bedingungen dürften die günstigsten sein. Hier lassen sich bis an 90 % heranreichende Ausbeuten erzielen, die sich auch auf die Dauer aufrecht erhalten lassen werden, wenn man die Carosche Säure durch die oben angeführten Stoffe zerstört. Derartig günstige Resultate sind beim Arbeiten in neutralen und schwach sauren Lösungen nicht zu erzielen. Weiter ergibt sich unter den Bedingungen des Versuchs 34 der Vorteil, dass sich das feste Persulfat schon nach kurz andauernder Elektrolyse ausscheidet.

Bemerkt sei noch, dass in stark saurer Lösung, wie sie z. B. bei Versuch 37 verwendet wurde, das Persulfat mit der Mutterlauge eine breiige Masse bildet, die nur schwer zu filtrieren ist, so dass sich auch aus diesem Grunde derartig zusammengesetzte Lösungen zur Darstellung des Salzes nicht besonders eignen.

b) Natriumpersulfat.

Wie schon erwähnt, wird auch das Natriumpersulfat in starker Schwefelsäure durch Natriumsulfat in seiner Löslichkeit stark herabgedrückt. Es war daher zu erwarten, dass auch die Herstellung von Natriumpersulfat aus stark sauren Sulfatlösungen mit Vorteil durchführbar sei. Zunächst zeigte Versuch 38, dass man in der Tat auf diese Weise die Elektrolyse von Natriumsulfat bis zum Ausfallen festen Persulfates betreiben kann. Indessen liegen die Dinge hier nicht so günstig wie beim Ammoniumsulfat. Zuzufolge der geringeren Löslichkeit des Natriumsulfats kann die Löslichkeit des Natriumpersulfats

Versuch 38.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,39 waren mit 16,55 g Na_2SO_4 gesättigt.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 15^\circ$.
 Akkum. 2,0146 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	660			
1	690			
1,5	700			
2	750			
2,5	760			
3	770			
4	775	72,6		
5	780			
7	781			
12	782	76,3		
16	783			
20	784			
25	785	76,8		
30	787			
60	790			
120	804	68,7	0,90	4,81
180	817	59,8	1,88	6,68
300	823	44,4	4,73	
360	824	37,7	4,93	

fates nicht in dem Maasse erniedrigt werden, wie die des Ammoniumpersulfates durch Ammoniumsulfat. Noch ehe das Persulfat seine Sättigungskonzentration erreicht hat, erlangt hier beim Natriumsalz die Carosche Säure eine derartig hohe Konzentration, dass die Ausbeute bereits sehr zurückgeht.

Nach 3 Stunden begann sich der Elektrolyt zu trüben. Auch bei diesem Versuch haftet an der Elektrode festes Salz.

Von 160 ccm Mutterlauge, die pro 1 ccm

$$H_2SO_5 = 5,93$$

$$H_2S_2O_8 = 5,32$$

enthielt¹⁾, wurden 7,5 g festes Salz von 81,8 % $Na_2S_2O_8$ abgesaugt.

Hier muss man schon sehr bald zu Mitteln greifen, welche die Carosche Säure zerstören. Solange dies geschieht, z. B. durch SO_2 wie in Versuch 39, belebt und erhält sich die Ausbeute auf hohen Werten; das Ausfallen festen Persulfates erfolgt infolgedessen früher als bei Versuch 38, schon nach 2 Stunden.

Versuch 39.

Elektrolyt: 200 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,39 waren mit 16,55 g Na_2SO_4 gesättigt.
 $i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 15^\circ$.
 Akkum. 2,0106 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	660			
0,5	700			
1	730			
1,5	750			
2	757			
3	765			
3,5	768			
5	770	72,7		
6	773			
7,5	776			
8	778,5			
12	780			
15	782,5			
20	784			
25	785			
30	788	76,6	0,05	1,48
45	792,5			
60	795,5	74,6	0,25	2,67
70	797	Einleiten von SO_2 -Gas		
80	815			
85	818			
90	820	87,0	0,00	
95	824			
110	827			
115	829			
120	830	85,9	0,00	4,55
150	838	84,1	0,00	
180	830	74,2	0,14	
210	828	67,8	1,02	
270	826	58,4	2,52	
300	826	54,5	3,17	
330	825,5	49,1	3,72	
360	824	46,5	4,30	

1) Ausgedrückt wieder durch die zur Titration verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfat, resp. Permanganat.

An der Anode bildete sich festes Salz, das teilweise fest daran haftete.

Von 143 ccm Mutterlauge, die pro 1 ccm

$$H_2SO_5 = 5,13$$

$$H_2S_2O_8 = 4,97$$

enthielt, wurden 12 g festes Salz von 81,0 % $Na_2S_2O_8$ abgesaugt.

Vorteilhafter als mit 50-prozentiger Säure gestaltet sich die Elektrolyse einer 36,2-prozentigen mit Sulfat gesättigten Schwefelsäure, wie sie in Versuch 40 zur Verwendung kam.

Versuch 40.

Elektrolyt: 200 ccm enthielten 80,4 g H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,84; 76,2 g Na_2SO_4 und 139,4 g H_2O , so dass diese Lösung eine mit Na_2SO_4 vollkommen gesättigte 36,2-prozentige Schwefelsäure darstellt.

$i = 2$ Amp. $DA = 0,5$ Amp/qcm. $t = 15^\circ$.

Akkum. 2,0267 Volt.

Zeit in Minuten	Ω	Ausbeute in Prozenten	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
sofort	650			
1	670			
2	700			
3	720	55,7		
5	725			
8	733			
10	740			
12	749	65,0		
15	750			
20	756,5			
25	758	67,4		
30	760		Spuren	
45	763			
60	765	67,6	0,02	2,42
75	769			
90	772,5	67,2	0,04	3,65
120	778	66,0	0,08	4,88
150	779			
180	782	62,7	0,11	7,44
210	783,5	Elektrolyt trübt sich		
240	786,5	60,7	0,22	
270	790			
300	802	56,7	0,46	
390	806			
420	806	54,9	0,52	
450	807			
465	806	52,9	0,58	
470		Einleiten von SO_2 -Gas		
475	816			
480	828			
482	830			
486	832			
495	836	85,1		
505	837			
510	841			
540	846	79,7	0,00	
555	850			
570	854	74,1	Spuren	
600	840	67,0	"	
630	830	56,9	0,03	

Bei diesem Versuch ist zwar die Löslichkeit des Natriumpersulfats grösser. Nach den Bestimmungen des Persulfatgehaltes der Mutterlauge, von denen das feste Salz abgesaugt war, verhält sich derselbe bei Versuch 40 zu dem von Versuch 39 wie 7,05 : 4,97. Dafür ist, aber

die Umwandlung der Caroschen Säure eine weit langsamere, wodurch sich die Ausbeuten auch ohne Einleiten von SO_2 über längere Zeit hoch erhalten. Zwar liegen die Werte der Ausbeute zu Beginn um 10 % niedriger als bei Versuch 39. Das hat jedoch um so weniger zu bedeuten, als dieselben, wie man sieht, durch Zerstörung der Caroschen Säure mit schwefliger Säure zu gleicher Höhe getrieben werden können.

Gegenüber der Elektrolyse einer 50-prozentigen Säure unter Einleiten von Schweflige-Säuregas ergibt sich, wie man ohne weiteres erkennt, bei der 36-prozentigen der Vorteil, dass, da die Bildung der Caroschen Säure langsamer erfolgt, man auch weniger davon zu zerstören braucht; denn dieser Faktor spielt ja für die wirkliche Ausbeute auch eine Rolle. Des weiteren vermag aber die 36-prozentige Säure nahezu fünfmal soviel Natriumsulfat zu lösen, wie die 50-prozentige; dadurch verarmt in letztem Falle die Lösung alsbald an Na -Ionen, was eine rapide Steigerung der Löslichkeit des Persulfats und die damit verbundenen Uebelstände im Gefolge hat.

Bei einer in grösserem Maassstabe unter den Bedingungen des Versuches 40 10 Stunden fortgesetzten Elektrolyse unter beständigem Einleiten überschüssiger schwefliger Säure wurden erhalten 236 g festes Salz mit einem Gehalt von 80,4 % $Na_2S_2O_8$, d. i. 189,7 g $Na_2S_2O_8$, die Mutterlauge enthielt (520 ccm) 45,5 g $Na_2S_2O_8$, das ergibt zusammen 235,1 g $Na_2S_2O_8$.

In einem in den Stromkreis geschalteten Kupfercoulometer waren niedergeschlagen 82 g Kupfer entsprechend 304,6 g $Na_2S_2O_8$, das ergibt eine Stromausbeute von 77,2 %.

Hieraus folgt, dass sich die Darstellung von Natriumpersulfat mit guter Ausnutzung des Stromes betreiben lässt.

Es darf allerdings nicht unerwähnt bleiben, dass das während der Elektrolyse ausfallende Salz sich nur unvollständig von der Lösung trennen lässt. Es ist ausserordentlich fein verteilt abgeschieden und bildet mit restierender Mutterlauge nach dem Absaugen eine breiige, knetbare Masse, welche noch reichliche Mengen von Schwefelsäure und Natriumsulfat selbst nach dem Abpressen auf einem Tonteller aufweist. Die Analyse des bei Versuch 38 erhaltenen Produktes ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} &81,80 \% Na_2S_2O_8 \\ &12,25 \% H_2SO_4 \\ &5,95 \% Na_2SO_4 + \text{Wasser.} \end{aligned}$$

Aus diesem Produkt schieden sich beim Umkristallisieren aus wenig Wasser im Vakuum über Schwefelsäure Kristalle mit 96 % Persulfat aus; durch nochmalige Kristallisation auf demselben Wege wurden einige Gramm reinen Natriumpersulfates dargestellt. Die Mutterlauge enthielt in 100 ccm 51,31 g $Na_2S_2O_8$.

Man kann übrigens, wie frühere Versuche zeigen, auch durch Salzsäure die Carosche Säure zerstören. Hierbei tritt nun aber freies Chlor auf, welches nutzlos verloren geht. Bei der Verwendung von schwefliger Säure wird dagegen der aktive Sauerstoff, welcher in Gestalt von Caroscher Säure zerstört wird, unter Bildung von Schwefelsäure aus SO_2 wieder ausgenutzt. Da die Schwefelsäurekonzentration im Anodenraum durch Bildung und Ausfallen des Persulfats geringer wird und ergänzt werden müsste, so wird diese Ergänzung, wenn auch nur partiell, durch die Oxydation der schwefligen Säure herbeigeführt; der Strom wird so nach jeder Richtung hin möglichst ausgenutzt. Es wird dann gewissermaßen ein Teil des Persulfats aus schwefliger Säure erzeugt.

c) Aluminium- und Magnesiumpersulfat.

Die Bemühungen, diese Persulfate in festem Zustande zu erhalten, scheiterten daran, dass die einfachen Sulfate dieser Metalle von halbwegs konzentrierten Schwefelsäuren in nur sehr geringer Menge aufgenommen werden. Die geringe Konzentration an Al^{+++} -, resp. Mg^{++} -Ionen genügt nicht, um das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Persulfate überschreiten zu machen.

III. Theoretisches.

Die Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Carosche Säure lässt sich, wenn man die von Bayer für die letztere aufgestellte Formel akzeptiert, in folgende Gleichung fassen:

In dieser Weise reagieren Persulfatlösungen nicht, wenn sie neutral sind, sondern erst auf Zusatz freier Schwefelsäure, was auf den ersten Blick verwundert. Denn wir sind gewöhnt, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes für einen derartig verlaufenden Vorgang zu erwarten, dass er mit der Erhöhung der Konzentration der rechts stehenden Stoffe verlangsamt wird, während doch in Wirklichkeit das Umgekehrte, wenigstens bezüglich der Schwefelsäurekonzentration, beobachtet wird. Es ist dieses jedenfalls der Wirkung der H' -Ionen als der massgeblichen zuzuschreiben. Diese kann nun eine katalytische sein, d. h. das schliesslich sich einstellende Gleichgewicht ist dasselbe, wie ohne H' -Ionen, nur die Geschwindigkeit, mit der dieses erreicht wird, ist verschieden, oder aber die H' -Ionen verschieben die Gleichgewichtslage von der Lage der Ausgangsstoffe weiter fort, was ebenfalls eine Beschleunigung der Reaktion im Gefolge hat, da ja ein System im allgemeinen um so schneller dem Gleichgewicht zustrebt, je weiter es davon entfernt ist.

Die letztgenannte Ansicht über die Wirkungsweise der Wasserstoffionen ist die wahrschein-

lichere und lässt sich durch folgende Betrachtungen stützen:

Die drei Säuren: H_2SO_4 , $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5 kann man auffassen als drei Oxydationsstufen eines Stoffes und auf deren gegenseitige energetische Beziehungen die Ueberlegungen Luthers anwenden¹⁾. Ziehen wir nur die Ionen in Betracht, so gilt für die Uebergänge der drei Stufen²⁾ ineinander:

Bezeichnen wir die elektrolytischen Potentiale dieser drei Vorgänge, d. h. die Potentiale für den Fall, dass die am Vorgang beteiligten Stoffe sämtlich in gleicher Konzentration zugegen sind, mit A und den betreffenden Indices, $A_{(SO_5''-SO_4'')}$, $A_{(SO_5''-S_2O_8'')}$ und $A_{(S_2O_8''-SO_4'')}$, so sind die Potentiale π bei beliebigen anderen Konzentrationen³⁾

$$\begin{aligned} \pi_{H-N} &= A_{(SO_5''-SO_4'')} - \frac{RT}{2} \log \frac{[SO_5''] \times [H']^2}{[SO_4'']} \\ \pi_{H-M} &= A_{(SO_5''-S_2O_8'')} - \frac{RT}{2} \log \frac{[SO_5'']^2 \times [H']^4}{[S_2O_8'']} \\ \pi_{M-N} &= A_{(S_2O_8''-SO_4'')} - \frac{RT}{2} \log \frac{[S_2O_8'']}{[SO_4'']^2} \end{aligned}$$

Bezeichnet man die Potentiale, bei denen ausschliesslich nur die Stoffe SO_5'' , S_2O_8'' , SO_4'' in gleicher Konzentration vorhanden sind mit B und den betreffenden Indices, also $B_{(SO_5''-SO_4'')}$, $B_{(SO_5''-S_2O_8'')}$ und $B_{(S_2O_8''-SO_4'')}$, so haben diese nur bei einer gegebenen H -Ionenkonzentration eine bestimmte Lage zueinander. Nehmen wir etwa eine 20prozentige Schwefelsäure, so bestehen zwei Möglichkeiten der Lage

In einer solchen Säure sehen wir nun, wenn wir Persulfat darin lösen, die Reaktion

Infolgedessen könnte man der Ansicht sein, dass die Lage II besteht, weil dann ein derartiges Verhalten zu erwarten steht. Dagegen spricht indessen folgender Umstand. Beim Bestehen einer derartigen Lage muss in jeder Lösung auch von geringerer Konzentration der H' -Ionen ein Gleichgewichtsverhältnis $[SO_5'']:[S_2O_8''] > 1$ bestehen, weil mit sinkender H' -Ionenkonzentration die B -Werte mehr und mehr auseinander rücken. Eine neutrale Lösung von Persulfat ist nun aber scheinbar unbegrenzt beständig; hier bildet sich messbar keine Carosche Säure.

1) Z. f. phys. Chemie **34**, 488; **36**, 385.

2) H = höchste, M = mittlere, N = niedrigste Oxydationsstufe.

3) Die eckigen Klammern bedeuten Konzentration.

Entspricht eine solche Lösung einem Gleichgewicht, so ist in ihr aber entschieden $[SO_5'']$: $[S_2O_8'']$ nicht > 1 . Die B -Werte müssten ferner mit steigender H -Ionenkonzentration immer mehr zusammenrücken, so dass die Umwandlungsgeschwindigkeit in Carosche Säure immer kleiner werden müsste mit Vermehrung der H' -Ionen der Lösung; dies ist aber nicht der Fall.

Es scheint daher so zu liegen, dass in dieser Säure zwar die B -Werte die Lage I haben, die π -Werte aber bei messbarer S_2O_8'' -Ionenkonzentration die Lage II, und dass aus dem Grunde die Reaktion

$S_2O_8'' + H_2O = SO_5'' + 2H' + SO_4''$ nahezu vollständig stattfindet, weil die dabei entstehenden SO_5'' -Ionen nie eine messbare Konzentration erlangen können, indem die Carosche Säure eine sehr schwache Säure, ihre Salze aber stark dissoziiert sind und die SO_5'' -Ionen in dem Maasse, wie sie entstehen, durch H' -Ionen weggefangen werden, nach $SO_5'' + 2H' = H_2SO_5$.

Wenn daher eine Erhöhung der H' -Ionenkonzentration die B -Werte an sich näher rückt, so kann die dadurch bewirkte Herabdrückung der SO_5'' -Ionenkonzentration, welche die π -Werte wieder auseinanderschiebt, derart überwiegen, dass tatsächlich die π -Werte sich weiter entfernen, was eine Beschleunigung der Umwandlung der Ueberschwefelsäure mit steigendem Säuregehalt zur Folge hat.

Wenn die B -Werte in Säure Lage I haben, so werden sie bei Verminderung der H' -Ionen näher aneinander rücken. Das bedeutet, dass im Gleichgewicht das Verhältnis $\frac{[SO_5'']}{[S_2O_8'']}$ mit sinkender H' -Ionenkonzentration immer grösser wird, was ja auch das Massenwirkungsgesetz verlangt. Denn für das Gleichgewicht der Reaktion:

$S_2O_8'' + H_2O \rightleftharpoons SO_5'' + 2H' + SO_4''$ gilt:

$$\frac{[SO_5'']}{[S_2O_8'']} = \frac{K}{[H']^2 \cdot [SO_4'']}$$

Die Reaktion $S_2O_8'' + H_2O = SO_5'' + 2H' + SO_4''$ wird in neutralen Lösungen nur unmerklich verlaufen, weil hier die dabei gebildeten SO_5'' -Ionen bestehen bleiben und nach Entstehung sehr kleiner Mengen davon schon das Gleichgewicht erreicht ist, während in sauren Lösungen die entstehenden SO_5'' -Ionen, wie schon gesagt, durch H' -Ionen weggenommen und immer wieder nachgebildet werden, so dass die Reaktion vollständig verläuft.

Bei sehr starker Verkleinerung der H' -Ionenkonzentration, also in alkalischen Lösungen, ist es denkbar, dass die Lage der B -Werte aus I in II umschlägt; dann steht zu erwarten, dass Lösungen von Persulfat durch hinreichenden

Zusatz von freiem Alkali in solche umgewandelt werden, welche ein Salz der Caroschen Säure enthalten.

In der Tat scheint dieses der Fall zu sein; nur sind die entstehenden SO_5'' -Ionen nicht beständig. Zuzufolge ihrer grossen, freien Energie zerfallen sie nach

Setzt man nämlich zu einer Persulfatlösung starke Natronlauge, so kann man leicht eine kräftige Sauerstoffentwicklung beobachten¹⁾.

Wir hätten dann hier den interessanten Fall, dass Lösungen von Persulfaten, sowohl durch Säuren, als auch durch Alkalien, eine gleichsinnige Umwandlung erfahren, im ersten Falle entsteht die beständigere undissoziierte Carosche Säure, im zweiten das unbeständige SO_5'' -Ion. Es wird hierdurch auch verständlich, warum Salze der Caroschen Säure noch nicht beobachtet worden sind²⁾.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Verhältnisse bei der Elektrolyse über, so empfiehlt es sich, bei den in Betracht kommenden Vorgängen in sauren Lösungen nicht die Ionen, sondern die Säuren selbst zu schreiben, also:

Es besteht dann nach obigen Annahmen in saurer Lösung die Lage:

Bei anodischer Polarisation in H_2SO_4 gehen wir mit dem Anodenpotential im Sinne von rechts nach links in die Höhe. Da wir von Schwefelsäure ausgehen, stossen wir dabei zunächst auf das Potential $A_{(H_2SO_5-H_2SO_4)}$, d. h. der Vorgang $H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_5$ erfordert die kleinste Arbeit. Nun erscheint aber H_2SO_5 anscheinend niemals im Elektrolyten primär. Das hat seinen Grund jedenfalls darin, dass sie an der Anode zu H_2SO_4 und Sauerstoff oxydiert wird, oder nach Erreichung einer bestimmten Konzentration in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt. Nehmen wir also an, dass sie primär entsteht, so müsste sie sofort auch wieder zerfallen, und im Effekt werden wir nichts als Sauerstoffentwicklung beobachten, solange man sich mit dem Potential nicht wesentlich über $A_{(H_2SO_5-H_2SO_4)}$ erhebt. Tut man dies durch Erhöhung der Stromdichte, so nähert man sich $A_{(H_2S_2O_8-H_2SO_4)}$; es wird dadurch, indem die Stromstärke wächst, die Gesamtmenge der aktiven Sauerstoffsäuren wachsen, und zwar nun neben

1) Siehe auch v. Bayer und Villiger, l. c., welche beobachteten, dass Carosche Säure durch Baryumhydrat zersetzt wird.

2) v. Bayer und Villiger, l. c.

der H_2SO_5 -Bildung diejenige von $H_2S_2O_8$ einsetzen und mit verstärktem Strom immer mehr an Umfang zunehmen. Der jeweils mitgebildete Anteil H_2SO_5 wird immer wieder zerstört unter Sauerstoffentwicklung. Dadurch, dass eben $A_{(H_2SO_5-H_2SO_4)}$ tiefer liegt als $A_{(H_2S_2O_8-H_2SO_4)}$, muss man erst über ersteres hinweg und es kann die Ueberschwefelsäurebildung nicht ohne Sauerstoffentwicklung verlaufen.

Die Möglichkeit $A_{(H_2SO_5-H_2SO_4)}$ zu übersteigen, hängt mit der Zerfallgeschwindigkeit der Caroschen Säure in der Weise zusammen, als wenn dieselbe klein ist, deren jeweilige Konzentration an der Anode wächst. Die Carosche Säure enthält Sauerstoff von einer den Atmosphärendruck übersteigenden Spannung, was daraus hervorgeht, dass sie durch platinirtes Platin unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird. Durch glattes Platin wird dieser Ueberdruck nicht in dem Maasse gelöst, weshalb an ihm bei der Elektrolyse eine Anreicherung von H_2SO_5 und damit verbundene Polarisation möglich ist.

An platinirtem Platin kann aber, infolge der erwähnten Zersetzung, bei der Elektrolyse $A_{(H_2SO_5-H_2SO_4)}$ nicht überschritten werden, und die $H_2S_2O_8$ -Bildung bleibt aus. Auch durch PbO_2 wird Carosche Säure ebenso wie durch platinirtes Platin zersetzt, wie Versuch 41 zeigt; auch an ihm kann infolgedessen keine Bildung von $H_2S_2O_8$ beobachtet werden.

Versuch 41.

10 g Natriumpersulfat von einer Zusammensetzung: 80,40% $Na_2S_2O_8$, 3,23% Na_2SO_4 und 16,37% H_2SO_4 wurden in 100 g Wasser gelöst. Hiervon zwei Proben von je 50 ccm, wie Versuch zeigt, behandelt.

Zeit in Minuten	Probe I		Probe II	
	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
0	0,27	5,48	0,27	5,48
Zusatz v. 10 g PbO_2				
Beide Proben wurden 3 Stunden geschüttelt und über Nacht stehen gelassen				
1140	0,27	5,48	0,00	5,46
Zusatz zu beiden Proben 10 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht = 1,84				
			In Probe II heftige Sauerstoffentwicklung	
2580	2,80	1,22	0,00	0,00

Weiter wurde eine stark schwefelsaure Lösung von einem Gehalt: $\frac{H_2SO_5}{2,32} | \frac{H_2S_2O_8}{4,67}$ mit Bleisuperoxyd versetzt; es trat heftige Sauerstoffentwicklung ein, wobei starker Ozongeruch zu bemerken war.

An Hand dieser Betrachtungen lässt es sich auch verstehen, warum bei der Elektrolyse

alkalischer Sulfatlösungen keine Persulfatbildung erfolgt. Hier, wo es sich um die Ionen handelt, haben wir folgende Lage der B -Werte in Betracht zu ziehen:

$$B_{(S_2O_8^{2-}-SO_4^{2-})} | B_{(SO_5^{2-}-SO_4^{2-})} | B_{(SO_5^{2-}-S_2O_8^{2-})}$$

Bei anodischer Polarisation erreichen wir zuerst $B_{(SO_5^{2-}-SO_4^{2-})}$. Die entstehenden SO_5^{2-} -Ionen sind aber, wie wir sahen (S. 277), nicht beständig, indem sie unter Sauerstoffentwicklung zu SO_4^{2-} zerfallen. Dadurch wird nun eine Polarisation der Anode zu höheren Potentialen hintangehalten; $B_{(S_2O_8^{2-}-SO_4^{2-})}$ wird nicht erreicht und die Persulfatbildung bleibt aus.

Wir sahen, dass das Anodenpotential einer $H_2S_2O_8$ erzeugenden Anode sofort ansteigt, wenn man schweflige Säure einleitet. Selbst nachdem sämtliche Carosche Säure in der Lösung zerstört ist und die schweflige Säure Gelegenheit findet, direkt an die Anode zu gelangen, steigt das Anodenpotential immer weiter. Da die schweflige Säure nur mit Caroscher Säure reagiert, Ueberschwefelsäure aber intakt lässt, so könnte diese Erscheinung in folgender Weise gedeutet werden. Wenn an einer Elektrode die drei Säuren H_2SO_5 , $H_2S_2O_8$ und H_2SO_4 in gleicher Konzentration vorhanden sind, so kann sie nach der Lage der A -Werte auf Seite 277 verschiedene Potentiale aufweisen, je nach dem Vorgang, auf welchen sie anspricht. Reagiert sie auf alle drei Vorgänge, so wird sie ein mittleres zwischen dem höchsten und niedrigsten A -Wert liegendes zeigen, welches aber kein Gleichgewichtspotential ist. Dann wird aber bei erfolgreicher Zerstörung der Caroschen Säure der reine Vorgang $H_2S_2O_8-H_2SO_4$ als potentialbestimmender in den Vordergrund treten.

Möglich, jedoch weniger wahrscheinlich wäre es auch, dass nach dem Andringen der schwefligen Säure die Anode auf den Vorgang $H_2S_2O_8-SO_2$ anspricht. Denn es ist im Effekt natürlich gleichgültig und lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob die schweflige Säure in der gedachten Weise nur auf primär gebildete Carosche Säure wirkt oder ob sie direkt an der Anode zu Ueberschwefelsäure oxydiert wird.

Eine derartige Annahme über die Wirkungsweise der schwefligen Säure verträgt sich allerdings nicht mit der oben gemachten über den Einfluss des platinirten Platins und Bleisuperoxyds. In beiden Fällen wird ja die Zerstörung der Caroschen Säure als wesentlich erachtet; im Falle des platinirten Platins und Bleisuperoxydes würde diese aber eine Erniedrigung, im Falle der schwefligen Säure eine Erhöhung des Anodenpotentials herbeiführen. Es besteht also eine Unstimmigkeit, für die wir eine Erklärung

schuldig bleiben müssen. Eine solche wird jedenfalls in erster Linie die Tatsache in Rücksicht ziehen müssen, dass alle bis jetzt untersuchten Stoffe, welche die Carosche Säure unter Sauerstoffentwicklung zerstören, das Potential erniedrigen, während alle, welche dies ohne Sauerstoffentwicklung tun, das Potential erhöhen.

Es ist daher ohne weiteres zuzugeben, dass die hier vorgebrachten Ansichten noch nicht als fest begründet angesehen werden können.

Viel hätte die Kenntnis der Ruhepotentiale der Vorgänge

zur Klärung beitragen können. Deren Messung haben wir uns auch angelegen sein lassen; indessen konnten keine konstanten Werte erhalten werden.

Stuttgart, den 15. April 1907.

(Eingegangen: 17. April.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

SALPETER AUS LUFT.

(Schluss von S. 255.)

5. Abschreckung, Kondensation, Absorption und Weiterverarbeitung der nitrosen Gase.

Das Franz. Pat. Nr. 365070; Oesterr. Pat. Nr. 27726; D. R.-P., Anm. C 13559 (zurückgenommen) der Salpetersäure-Industriegesellschaft und das Engl. Pat. Nr. 78700 vom Jahre 1906 von H. Pauling schützen die Abschreckung des Reaktionsgemisches durch schon fertiges, abgekühltes Gas, um die Verdünnung der Gase zu vermeiden, die bei der Abschreckung durch atmosphärische Luft eintreten würde.

In dem Engl. Pat. Nr. 7871 vom Jahre 1906 von H. Pauling (Verfahren zur Darstellung von reiner Salpetersäure) wird Wasser oder Wasserdampf zu den gebildeten nitrosen Gasen hinzugefügt, so dass sie mindestens auf eine Temperatur von 200° abgekühlt werden, und dann werden sie weiter abgekühlt, um reine Salpetersäure daraus zu gewinnen. Der Zweck ist, dass man die entstandenen Gase in metallische Röhren leiten kann, wo sie zunächst so weit gekühlt werden, dass sie in daran angeschlossenen Apparaten aus Ton oder dergl. nicht mehr schädlich wirken können. Die Menge des hinzugemischten Wassers muss so bemessen sein, dass die Gase ihre gasförmige Natur nicht verlieren.

In dem Franz. Pat. Nr. 341109 vom Jahre 1904; Dän. Pat. Nr. 7140; Norw. Pat. Nr. 14102; Portug. Pat. Nr. 4:584 der Chemischen Fabrik Gladbeck (Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft) wird aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitet, dass man das Gas schnell abkühlen muss, und dies wird zum Patent angemeldet und — erteilt. Die Abkühlung soll entweder durch kalte Metallkörper geschehen, oder durch Einblasen von Flüssigkeiten oder indifferenten Gasen. Einzige Bedingung, dass die Abkühlung schneller geht, als die Wiederzersetzung. Irgend eine Wärmequelle ohne reduzierende Wirkung wird benutzt. In dem Zusatzpatent Franz. Pat. Nr. 6484 zu

341109 wird der Anspruch dahin ausgedehnt, dass nicht nur Luft, sondern jedes andere N₂-O₂-Gemischen verwendet werden kann — und ebenfalls erteilt.

Das U. S. Pat. Nr. 814917 vom Jahre 1906; Engl. Pat. Nr. 5540 vom Jahre 1904 und das Schweiz. Pat. Nr. 31189 von A. Pauling und H. Pauling (Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Luft) betrifft die schnelle

Fig. 249.

Abkühlung; das Patent scheint schnelle Abkühlung im allgemeinen schützen zu wollen. Die erste Anordnung ist in Fig. 249 dargestellt. 2 ist der Raum, in welchem die Gase hoch erhitzt werden. Von dort gelangen sie durch 3 nach 4 und treffen hier mit einem aus 5 herauskommenden Wasserstrahl zusammen. Die Verdampfungswärme des Wassers kühlt die Gase schnell ab, und sie verlassen den Apparat durch 6. — Eine zweite Anordnung ist in Fig. 250 gegeben. Zwischen den Elektroden 9 wird ein Wechselstromlichtbogen 7 erzeugt, der einen heißen, nach oben hin an Hitze abnehmenden Raum 8 erzeugen würde, in dem die Gase langsam abgekühlt und dadurch wieder zersetzt würden. Um dies zu verhindern, werden entweder gekühlte Röhren 11 (Fig. 250) dicht über der