werden, so lange dieser electricisch wirksam ist. Ganz dasselbe Anhaften beobachtet man bei den auf einer Harztafel hergestellten Lichtenberg'schen Figuren, und es dürfte daher ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Haften des Staubes und der im Vorhergehenden betrachteten Polarisation des Turmalins nicht bestehen.

In den beigegebenen Figuren sind die für die Turmaline B I, B II, M II angestellten Beobachtungsreihen 1, 2, 4 und 17 zusammengestellt mit den für diese Beobachtungen berechneten Curven.

Göttingen, 23. März 1887.

**X. Zur Kenntniss der Entstehungsweise
von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der
Electrolyse verdünnter Schwefelsäure;
von Franz Richarz.**

Bei grosser Stromdichtigkeit und niedriger Temperatur bildet sich in verdünnter Schwefelsäure an Platinanoden bekanntlich in grosser Menge eine Sauerstoff enthaltende Substanz von stark oxydirenden Eigenschaften, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und von welcher Hr. Berthelot nachgewiesen hat¹⁾, dass sie in den meisten Fällen mit dem Hydrate der von ihm entdeckten Ueberschwefelsäure identisch ist. Das Anhydrid derselben, S_2O_7 , hat er in reinem Zustande dargestellt durch die Einwirkung der electricischen Entladung auf Schwefligsäure- oder auf Schwefelsäureanhydrid in Sauerstoff, und seine Zusammensetzung analytisch und synthetisch völlig sicher bestimmt. Nur bei grösserer Concentration der Säure, als etwa 60 Proc., fand Berthelot neben der Ueberschwefelsäure auch Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit. In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich eingehend untersucht, in welcher Weise die Bildung der ge-

1) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) 14. p. 345. 1878; (5) 21. p. 181. 1880; Compt. rend. 86. p. 71. 1878; 90. p. 269. 1880.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 24. p. 183. 1885.

nannten Superoxyde und des im entwickelten Gase stets gleichzeitig auftretenden Ozon von Temperatur, Dauer des Stromschlusses, Stromdichtigkeit und Concentration der Säure abhängt. Ich fand Berthelot's Beobachtung in Bezug auf das Entstehen von H_2O_2 bei höheren Concentrationsgraden der Säure bestätigt. Um unter gleichen Verhältnissen hinreichend gleichbleibende Mengen der gebildeten Superoxyde zu erhalten, erwies es sich als nothwendig, beide als Electroden dienende Platindrähte, nicht getrennt durch ein Diaphragma, übereinander in einer Glasröhre anzubringen; bei Trennung derselben durch eine poröse Scheidewand oder Anbringung in den beiden Schenkeln eines U-Rohres machten es die electrolytische Wanderung der Schwefelsäure und die electriche Osmose unmöglich, die wesentlichen Bedingungen, deren Einfluss gerade ermittelt werden sollte, nach Willkür constant zu halten oder zu verändern. Obwohl es also bei der Form meines Gefässes von vornherein zweifelhaft sein konnte, an welcher Electrode die nachweisbaren Superoxyde entstanden waren, nahm ich als selbstverständlich an, dass dieselben von der Anode herrühren; und dass ich dies auch in Bezug auf das Wasserstoffsuperoxyd gethan habe, hat Hr. M. Traube mir kürzlich zum Vorwurf gemacht.¹⁾

Die früher allgemein angenommene Ansicht war, dass Wasserstoffsuperoxyd ausschliesslich durch Oxydation von Wasser entstehe; dass es auch durch Reduction molecularen Sauerstoffes nach der Formel:

entstehen kann und entsteht, darauf hat meines Wissens zuerst Hr. Hoppe-Seyler²⁾ aufmerksam gemacht. Hr. M. Traube hat diese letztere Bildungsweise für manche Fälle nachgewiesen; so auch für die Electrolyse, durch welche an Kathoden aus edlen Metallen bei sehr schwachen Strömen H_2O_2 gebildet wird, wenn auf irgend eine Weise Sauerstoffmoleculö zugeführt werden, sei es vom positiven Pole her bei nicht getrennten Electroden, sei es durch Einblasen von atmosphärischer Luft. Dass bei sehr geringen electromoto-

1) M. Traube, Chem. Ber. 19. p. 1111. 1886.

2) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2. p. 25. 1878/1879.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI. 58

rischen Kräften, welche eine sichtbare Wasserzersetzung hervorzubringen nicht im Stande sind, in lufthaltigem, angesäuertem Wasser der gelöste Sauerstoff an der Kathode reducirt wird, hat schon Hr. H. v. Helmholtz angenommen und durch diesen Vorgang erklärt, dass auch bei so geringen electromotorischen Kräften in sauerstoffhaltiger Flüssigkeit dauernde, sehr schwache Ströme, „Convectionsströme“, unterhalten werden können.¹⁾ Als Produkt jener Reduction nahm Hr. v. Helmholtz Wasser an; nach den Untersuchungen des Hrn. Traube dürfte es aber wahrscheinlich sein, dass dasselbe Wasserstoffsuperoxyd ist; bei der Bildung von Wasser muss man Trennung der beiden ein Molecül bildenden Sauerstoffatome annehmen, welche für die Bildung von H_2O_2 wegfällt. In Analogie mit den an den angeführten Stellen entwickelten Anschauungen würde man sich zu denken haben, dass electrisch neutraler Sauerstoff $\text{O} \cdots \frac{+}{-} \text{O}$, dessen Atome gleiche, aber entgegengesetzte Ladungen haben, bei geringer Stromdichtigkeit die Kathode berühren kann, ohne jedoch von ihr angezogen zu werden, und an sie eine positive Ladungseinheit abgibt, eine negative erhält und sich dann mit zwei positiv geladenen Wasserstoffatomen zu Wasserstoffsuperoxyd:

Auf die von ihm nachgewiesene Bildungsweise führt Hr. Traube nun auch das von mir beobachtete Wasserstoffsuperoxyd zurück, indem er annimmt, dass der nöthige Sauerstoff von der Anode herüber diffundirt sei. Hr. Berthelot und ich fanden nun aber H_2O_2 nur bei Flüssigkeiten, welche mehr als 60 Proc. Säure enthielten; ferner war nicht nur meine Anode, sondern auch meine Kathode ein dünner Platindraht, damit die Reduction der gebildeten Ueberschwefelsäure möglichst gering sei, sodass also die Stromdichtigkeit auch an der Kathode sehr gross war; Hr. Traube aber fand an derselben nur bei sehr verdünnter Säure und geringer Stromdichtigkeit H_2O_2 ; deshalb erschien es mir von vornherein als unwahrscheinlich, dass der gegen mich gerichtete

1) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873; Wied. Ann. 11. p. 737. 1880; Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 830; 917.

Vorwurf gerechtfertigt sei. Auch die Versuche von Hrn. Berthelot, bei welchen die Electroden durch eine poröse Thonzelle geschieden waren, konnten eine Sicherheit über die Herkunft des H_2O_2 nicht liefern; da Berthelot immer nur die den positiven Pol umgebende Flüssigkeit untersucht hat, war es nicht ausgeschlossen, dass das H_2O_2 an der Kathode gebildet und zur Anode nur durch Diffusion gelangt sei. Um daher eine völlige Entscheidung zu gewinnen, habe ich neue Versuche über diesen Punkt angestellt.

In chemischer Hinsicht kam es darauf an, H_2O_2 nachzuweisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von S_2O_7 und viel Schwefelsäure. Ausgeschlossen sind, als sowohl durch H_2O_2 wie durch S_2O_7 eintretend die Bläuung von Jodkaliumstärke, die Entfärbung von Indigosulfosäure und die so ausserordentlich empfindliche Tetramethylparaphenylendiaminreaction, welche Hr. Wurster bei seinen Untersuchungen über den activen Sauerstoff¹⁾ mit ausgezeichnetem Erfolg benutzt hat. In meiner früheren Arbeit habe ich mich nur der Entfärbung von übermangansauerm Kalium als Kennzeichen der Anwesenheit von H_2O_2 bedient; S_2O_7 bewirkt dieselbe nicht; einzige Bedingung ist, dass die Flüssigkeit, die man prüft, nicht mehr als etwa 50 Proc. Säure enthält, was man, wenn nöthig, also durch Wasserzusatz bewirken muss. Um auch in dieser Beziehung grössere Sicherheit zu gewinnen, sah ich mich noch nach einer anderen, unter den bezeichneten Verhältnissen ebenso empfindlichen Reaction auf H_2O_2 um. Die von Hrn. Berthelot angegebene Fällung von Calciumsuperoxyd aus Kalkwasser durch H_2O_2 erfolgt nur in alkalischer Flüssigkeit; die Neutralisirung aber macht, abgesehen von ihrer Umständlichkeit durch die nothwendige Verdünnung die Reaction unempfindlich. Eine andere Reaction, welche durch H_2O_2 , nicht aber durch S_2O_7 hervorgerufen wird, ist die Bildung der hypothetischen Ueberchromsäure²⁾ in einer mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumbichromat; in Aethyläther löst sich dieselbe mit intensiv blauer Farbe. Da diese Reaction durch die Anwesenheit von viel Schwefel-

1) C. Wurster, Chem. Ber. 19. p. 3195. 1886; 20. p. 256. 1887.

2) Vgl. Moissan, Compt. rend. 97. p. 96. 1883.

säure gehindert wird, verliert sie für den vorliegenden Fall ganz erheblich an Empfindlichkeit. Bei einigermassen starkem Gehalte an Wasserstoffsuperoxyd wurde aber auch sie zur Controle herangezogen, und sie gelang dann stets bei Anwendung einer mittleren, jedesmal auszuprobirenden Menge der zu prüfenden Flüssigkeit, sodass man nicht zu wenig H_2O_2 und nicht zuviel H_2SO_4 zur Verwendung brachte. Von der Bichromatlösung darf immer nur sehr wenig zugesetzt werden, damit die Reaction gut gelingt. Alle diese Reagentien, auch das Kaliumpermanganat, werden an Empfindlichkeit weit übertroffen durch die Titansäure oder eines ihrer Salze, welche mit H_2O_2 einen intensiv gelb gefärbten Körper bilden, über dessen Natur in den letzten Jahren verschiedene Untersuchungen angestellt worden sind.¹⁾ Es sei hier nur erwähnt, dass derselbe unter eigener Entfärbung ebensoviel Kaliumpermanganat zerstört, wie das zu seiner Bildung verwendete H_2O_2 . Ich verdanke der Güte des Hrn. C. Friedheim eine für meine Zwecke weitaus hinreichende Quantität der seltenen Titansäure, deren Lösung in Schwefelsäure zur Reaction verwandt wurde; ein Zusatz von einem Tropfen dieser Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit genügt zur Entscheidung. Indem ich mir durch Electrolyse 30procentiger Säure ausschliesslich Ueberschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit herstellte, überzeugte ich mich, dass diese die Gelbfärbung nicht hervorbringt; das Erscheinen derselben wird ferner durch die Gegenwart von Schwefelsäure in beliebiger Concentration durchaus nicht gestört. Die Färbung wird auch nicht hervorgebracht durch salpetrige Säure; diese entfärbt im Gegentheil, wie ich durch einen Versuch constatirt habe, die gelbe Verbindung der Titansäure und des Wasserstoffsuperoxyds; somit ist auch ausgeschlossen, dass etwa der in der Flüssigkeit gelöste atmosphärische Stickstoff oder Ammoniak an der Anode zu salpetriger Säure oxydirt die Entfärbung des Permanganats bewirke. Wie erwähnt, übertrifft die Reaction mit Titansäure die mit Kaliumpermanganat an Empfindlichkeit; die Anwesenheit von H_2O_2 habe

1) Schön, Zeitschrift für analyt. Chem. 9. p. 41 u. 311. 1870. Piccini, Chem. Ber. 16. p. 1216. 1883. Weller, Chem. Ber. 15. p. 2599. 1882.

ich aber immer nur dann als erwiesen angenommen, wenn beide Reactionen eintraten.

Die quantitative Bestimmung des H_2O_2 geschah wie früher (l. c.) durch Titriren mit Permanganatlösung von genau bekanntem Gehalt; dadurch wurde alles H_2O_2 zerstört, und der Gehalt an S_2O_7 wurde sodann in derselben Flüssigkeit bestimmt, indem eine bekannte Menge Eisenvitriollösung zugesetzt und durch Zurücktitiiren mit Permanganat gemessen wurde, wieviel derselben zu Eisenoxydsulfat oxydirt war.¹⁾ Dass die Vornahme beider Bestimmungen nacheinander in derselben Flüssigkeit statthaft ist, ergab sich daraus, dass die Menge des gesamten disponiblen Sauerstoffs in einem gleichen Volumen der Flüssigkeit direct durch die Oxydation von Eisenvitriol bestimmt, so oft dies zur Controle geschah, stets gleich gefunden wurde der Summe des in obiger Weise einzeln nacheinander ermittelten disponiblen Sauerstoffs von H_2O_2 und S_2O_7 . Die im Folgenden angegebenen Zahlen bedeuten stets, wieviel Milligramme disponiblen Sauerstoffs in 1 ccm der Flüssigkeit unter der Form von H_2O_2 , resp. S_2O_7 enthalten waren; 0,01 mg konnte noch mit Sicherheit gemessen werden.

Um die Flüssigkeiten aus der Umgebung beider Electroden getrennt untersuchen zu können, wurden diese in den beiden Schenkeln eines U-Rohres von 1,5 cm innerem Durchmesser angebracht. Als positive Electrode diente ein Platindraht von 0,1 mm Dicke und 25 mm Länge; zur Zuleitung des Stromes wurde das eine Ende desselben um einen dickeren Platindraht gewickelt und dann die Berührungsstelle dieser beiden Drähte so in das Ende eines dünnen Glasröhrchens eingeschmolzen, dass nur der feine Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen konnte. Als negative Electrode war, um den Widerstand nicht unnöthig zu vermehren, ein breites Platinblech gewählt. Um die Temperatur niedrig zu halten, wie es für reichliche Entwicklung der Superoxyde erforderlich ist, wurde das Zersetzungsgefäß mit klein-

1) Die Bestimmung der S_2O_7 durch Eisenvitriol ist derjenigen durch Jodkalium vorzuziehen, weil bei letzterer die Jodabscheidung beträchtliche Zeit erfordert und während dieser auch bereits die Schwefelsäure einen Theil des KJ zersetzt. Vgl. Mohr, Lehrb. d. Titrimethode, 5. Aufl. p. 301.

gestossenem Eise dicht umgeben. Durch eine in den Stromkreis eingeschaltete Tangentenbussole wurde die Stromintensität gemessen; dieselbe betrug meist etwa ein Ampère. Zunächst wurden die früheren Resultate, dass bei Säure von weniger als 60 Proc. Gehalt am positiven Pol kein H_2O_2 , aber in grosser Menge S_2O_7 gebildet wird, bestätigt gefunden. Sodann aber wurde bei mehreren Versuchen Säure von verschiedenem Gehalt an H_2SO_4 zwischen 65 und 80 Proc. benutzt, nach verschiedener Dauer des Schlusses wurde der Strom unterbrochen, 1 ccm der Flüssigkeit entweder vom positiven oder vom negativen Pol mit der Pipette herausgenommen und untersucht. Nach kurzer Dauer des Stromschlusses, etwa 5 bis 10 Minuten, hatte sich am positiven Pol schon S_2O_7 , aber kein H_2O_2 gebildet. Nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde aber konnten schon ganz erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd neben der Ueberschwefelsäure nachgewiesen werden, während gleichzeitig die Flüssigkeit an der Kathode durchaus keine Wirkung auf Jodkaliumstärke, Indigolösung, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Titansäure ergab. Damit ist also der sichere Nachweis geliefert, dass in der That unter den angeführten Umständen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet wird. Ich gebe nachstehend einen Theil der Zahlenreihe eines derartigen Versuches wieder; die Concentration der Säure war 76 Proc., die Intensität 0,45 Ampère. Nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes wurde ein grösserer Theil der Flüssigkeit von der Anode herausgenommen und sich selbst überlassen; die Zahlen von der vierten Reihe an zeigen, wie die spontane Zersetzung der Superoxyde verläuft:

	H_2O_2	S_2O_7	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}_2\text{O}_7$
Dauer des Stromes 5 Minuten	—	0,10	—
„ „ „ 15 „	Spur	0,30	—
„ „ „ 2 Stunden	0,50	1,57	0,3
Die sich selbst überlassene Flüssigkeit, nach 2 Tagen	0,46	0,63	0,7
„ 6 „	0,42	0,31	1,4
„ 10 „	0,40	0,13	3,1
„ 15 „	0,28	0,05	5,6
„ 20 „	0,20	0,02	10,0

Die sehr viel grössere Stabilität des H_2O_2 gegenüber S_2O_7 ist bemerkenswerth; die Berthelot'sche Beobachtung, dass das Verhältniss $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}_2\text{O}_7$ bei der spontanen Zersetzung sich dem Werthe 2 näherte, habe ich in keinem Falle bestätigt gefunden. Es ist ferner ersichtlich, dass je nach der Dauer des Stromschlusses man für dasselbe Verhältniss, wie es während der Electrolyse selbst existirt, ganz verschiedene Werthe erhalten muss; die Zahlen, die ich in meiner früheren Arbeit erhielt¹⁾, haben daher nur für die dort angegebenen besonderen Verhältnisse Geltung. Für eine schnelle und reichliche Bildung von H_2O_2 an der Anode scheint *ceteris paribus* etwa 70procentige Säure am günstigsten zu sein.

Da nicht die Molecüle des Wassers selbst bei der Electrolyse zersetzt werden, und nach den sorgfältigen Untersuchungen von Hrn. Schöne²⁾ auch Wasserstoffsuperoxyd kein Electrolyt ist, muss man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass dasselbe nicht durch einen primären Vorgang an der Anode gebildet wird. Auch die von Hrn. M. Traube gefundene Bildung von H_2O_2 am negativen Pole geschieht nach seinen Untersuchungen³⁾ nicht unmittelbar durch die Electrolyse, sondern durch die Einwirkung des mit Wasserstoff beladenen Metalls auf den molecularen Sauerstoff. Veranlasst durch den Umstand, dass H_2O_2 erst gebildet wird, wenn die Flüssigkeit bereits S_2O_7 enthält, hat Hr. Berthelot die Ansicht ausgesprochen, dass H_2O_2 durch Electrolyse der S_2O_7 entsteht.⁴⁾ Da ich mir hiervon keine klare Vorstellung zu bilden im Stande war, suchte ich nach einer anderen Erklärung für das Auftreten von H_2O_2 an der Anode.

Wenn man durch Electrolyse verdünnterer Schwefelsäure sich eine stark S_2O_7 -haltige Flüssigkeit herstellt, so entwickelt sich in derselben spontan H_2O_2 , aber ausserordentlich viel langsamer, als bei der Electrolyse stark concentrirter Säure;

1) F. Richarz, l. c. p. 206.

2) Schöne, Lieb. Ann. **197**. p. 137. 1879; G. Wiedemann, Electricität **2**. p. 527. 1883.

3) M. Traube, Chem. Ber. **15**. p. 2439. 1882.

4) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) **21**. p. 190. 1880.

während z. B. in dem Versuche von p. 918 nach zweistündigem Stromschluss sich die Anzahl Moleküle H_2O_2 zu denen von S_2O_7 verhielt wie 0,3 zu 1, wurde in 40procentiger Säure, welche ursprünglich nur S_2O_7 enthielt, erst nach neuntägigem Stehen dasselbe Verhältniss durch spontane Bildung von H_2O_2 erreicht. Diese langsame freiwillige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte sehr gut zum Studium des Einflusses verschiedener Umstände auf dieselbe benutzt werden. Das bei der Electrolyse die Flüssigkeit an der Anode sättigende Sauerstoffgas ist nicht an der Bildung von H_2O_2 theilhaft; die freiwillige Entwicklung desselben in S_2O_7 -haltiger Säure ging ebenso schnell vor sich, wenn letztere sofort nach der Electrolyse unter der Luftpumpenglocke möglichst vom absorbirten Sauerstoff befreit und durch das Verweilen im Vacuum fortdauernd freigehalten wurde, wie wenn die Flüssigkeit sofort in ein fest verschlossenes Gefäss gebracht wurde. Auch die bei der Electrolyse beständig stattfindende Berührung der Ueberschwefelsäure mit der Platinelectrode ist nicht die Ursache der schnellen Entwicklung des H_2O_2 ; im Gegentheil entwickelt sich in Berührung mit einem Platinblech in S_2O_7 -haltiger 40procentiger Säure fast gar kein H_2O_2 , sowohl wenn das Platin ausgeglüht, als auch wenn es vorher mit Sauerstoff beladen war. Nebenbei werde bemerkt, dass bei dem ausgeglühten Blech die katalytische Zerstörung der Ueberschwefelsäure sehr viel schneller vor sich ging als bei dem mit Sauerstoff beladenen; es kann dies aber darauf beruhen, dass der Sauerstoff der S_2O_7 zur Oxydation der auf dem Platin verdichteten Flammengase verzehrt wird. Es darf somit weder das von der Flüssigkeit absorbirte Sauerstoffgas, noch die Berührung mit dem Platin zur Erklärung der schnellen Bildung von H_2O_2 bei der Electrolyse stark concentrirter Schwefelsäure herangezogen werden. Es blieb nur noch übrig, anzunehmen, dass dieselbe spontane Bildung von H_2O_2 aus S_2O_7 ohne Mitwirkung anderer Einflüsse, wie sie bei geringer Concentration sehr langsam vor sich geht, bei höherer Concentration mit grosser Schnelligkeit eintrete. Um dies zu entscheiden, musste ich mir stark concentrirte Säure herstellen, welche

anfänglich einen nicht zu geringen Gehalt an S_2O_7 , aber keinen an H_2O_2 besass. Unmittelbar durch Electrolyse war dies nicht möglich, da ja bald nach dem Auftreten von S_2O_7 bei derselben auch schon H_2O_2 erscheint; ich erreichte es aber in folgender Weise. Wieder wurde 40procentige Säure, welche Concentration nach meinen früheren Untersuchungen für die Bildung von S_2O_7 am günstigsten ist, durch Electrolyse stark überschwefelsäurehaltig gemacht. Nachdem die gänzliche Abwesenheit von H_2O_2 constatirt war, wurde diese Flüssigkeit, vorher gekühlt, durch sehr langsamen Zusatz von ebenfalls vorher gut abgekühlter concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren auf ca. 70 Proc. Säuregehalt gebracht. Unmittelbar nach dem Mischen enthielt die Flüssigkeit noch kein H_2O_2 ; aber sofort nach demselben begann eine rapide Entwicklung desselben, welche ebenso schnell verlief, wie bei der Electrolyse ca. 70procentiger Säure. Die freiwillige Zersetzung macht natürlich nach einiger Zeit die Menge des Wasserstoffsuperoxyd wieder abnehmen. Ich lasse die Zahlen eines derartigen Versuches folgen.

	H_2O_2	S_2O_7	$H_2O_2:S_2O_7$
Unmittelbar nach dem Mischen . .	0	1,39	0
Eine halbe Stunde nach dem Mischen	0,23	1,14	0,2
4 Stunden " " "	0,92	0,39	2,4
1 Tag " " "	0,87	0,27	3,2
3 Tage " " "	0,66	0,17	3,9
7 " " " "	0,18	0	∞

Während der rapiden Umsetzung von S_2O_7 in H_2O_2 in den ersten 4 Stunden hat der Gesamtgehalt an activem Sauerstoff nur wenig abgenommen. — In Schwefelsäure von solcher Concentration kann also Ueberschwefelsäure nicht existiren, ohne in kurzer Zeit grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; und es spricht kein Grund gegen die einfache Annahme, dass auch die Bildung von H_2O_2 an der Anode auf demselben rein chemischen Process beruht, welcher in der umgebenden Flüssigkeit nothwendig vor sich gehen muss, nachdem erst durch die Electrolyse S_2O_7 gebil-

det worden ist. Es bietet sich von selbst die Frage dar, welchem Endzustand wird sich der Gehalt der stark concentrirten Säure an H_2O_2 bei lange fortgesetzter Electrolyse nähern. Die Antwort liefert die nachstehende Versuchsreihe, welche mit Säure von ca. 68 Proc. und einer Intensität von etwa 1,1 Amp. angestellt worden ist.

		H_2O_2	S_2O_7	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}_2\text{O}_7$
Dauer des Stromes	1 Stunde . .	1,79	2,41	0,74
"	" 2 Stunden . .	4,49	3,04	1,5
"	" 3 " . .	5,49	3,69	1,5
"	" 4 " . .	5,51	4,28	1,3
"	" 5 " . .	5,43	4,57	1,2
Flüssigkeit sich selbst überlassen .				
	nach einem Tag	5,98	2,92	2,0
	nach drei Tagen	4,18	1,74	2,4

Die Menge des H_2O_2 nimmt also nach 3 Stunden Stromschluss nicht mehr weiter zu, wohl aber diejenige des S_2O_7 ; nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes vermehrt sich dann aber noch wieder das Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberschwefelsäure. Während der letzten 2 Stunden der Electrolyse, als die Flüssigkeit schon viel H_2O_2 enthielt, muss also von dem letzteren ebensoviel durch irgend einen Einfluss zerstört worden sein, als sich durch Umsetzung aus S_2O_7 neu bildete. Dies ist offenbar dem Einflusse des als Anion auftretenden SO_4 zuzuschreiben, welches nach Hrn. Schöne¹⁾ sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu SO_4H_2 und einem Sauerstoffmolecül zersetzt. Aber nach Schöne's Untersuchungen wird Wasserstoffsuperoxyd, immer jedoch ohne selbst an der Stromleitung theilzunehmen, auch durch den an der Kathode nascirenden Wasserstoff zersetzt; und wir haben somit den merkwürdigen Fall, dass Wasserstoffsuperoxyd durch secundäre Processe an jedem der beiden Pole bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure entstehen und zerstört werden kann.

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in überschwefelsäurehaltiger, verdünnter Schwefelsäure kann nur so erklärt

1) Schöne, l. c.

werden, dass von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser oxydiren. Wenn nach dem Zusatz von concentrirter H_2SO_4 zu der S_2O_7 -haltigen Säure die Entwicklung von H_2O_2 begann, war über der Flüssigkeit der Geruch von salpetriger Säure deutlich wahrzunehmen. Wurde diese Flüssigkeit auf den Boden einer grossen Flasche gegossen und in letztere hinein Papierstreifen gehängt, deren einer mit Metaphenylendiamin, der andere mit einer Mischung von Naphtylamin und Sulfanilsäure, den von Griess¹⁾ angegebenen Reagentien auf salpetrige Säure, befeuchtet war, so zeigten beide nach einigen Stunden die charakteristischen Färbungen, die durch N_2O_3 hervorgerufen werden: ein Beweis, dass auch an der Oberfläche der Flüssigkeit active Sauerstoffatome sich losreissen, um den Stickstoff der Luft zu oxydiren. Denn Ozon, welches von der Electrolyse her in der Flüssigkeit absorbirt vorhanden sein könnte, vermag den Stickstoff nicht zu oxydiren.²⁾ Der umgekehrte Process, die Bildung von Ueberschwefelsäure aus Wasserstoffsuperoxyd, findet nach Berthelot statt, wenn man wässerige Lösung des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure mischt; dass hierbei activer Sauerstoff auftritt, ist ebenfalls nachgewiesen durch die Oxydation übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure.³⁾

Die Thatsache, dass Wasser durch activen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird, in Verbindung mit derjenigen, dass bei der Electrolyse eine directe Bildung von H_2O_2 an der Anode nicht stattfindet, bildet einen neuen unumstösslichen Beweis dafür, dass nicht die Molecüle des Wassers electrolysirt werden; wäre letzteres der Fall, so müssten ja einzelne Sauerstoffatome als Anion auftreten und durch diese das Wasser direct zu H_2O_2 oxydirt werden; da aber in Wirklichkeit SO_4 das Anion ist, so kann ausser der Bildung von O_2 und O_3 aus mehreren SO_4 -Gruppen primär nur Bildung von Ueberschwefelsäure stattfinden durch Verbindung einer SO_4 -Gruppe mit einer SO_3 -Gruppe.

1) Griess, Chem. Ber. 11. p. 624. 1878.

2) Carius, Lieb. Ann., 174. p. 1. 1874.

3) Baumann, Chem. Ber. 16. p. 2146. 1883.

Hr. M. Traube zieht aus seinem Nachweis, dass Wasserstoffsuperoxyd in manchen Fällen durch Reduction von molecularem Sauerstoff gebildet wird, den keineswegs zwingenden Schluss, dass es immer in dieser Weise entstehe. In Verfolgung dieser Ansicht erklärt er dann Wasserstoffsuperoxyd als die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Sauerstoffmolecül; d. h. im Wasserstoffsuperoxyd sollen die beiden Sauerstoffatome wie im freien Molecül durch zwei Affinitäten aneinander gebunden sein; das Sauerstoffmolecül, in welchem die 2 Valenzen beider Atome sich gegenseitig binden, soll dann als Ganzes wieder 2 Valenzen besitzen, welche im Wasserstoffsuperoxyd durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt seien. Um die oxydirenden Eigenschaften des H_2O_2 zu erklären, muss Hr. Traube aber andererseits auch wieder annehmen, dass durch die Vereinigung des Sauerstoffmolecüls mit den Wasserstoffatomen der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome untereinander gelockert wird¹⁾, und gibt damit also doch mindestens einen Bruchtheil einer Affinität ihrer Bindung wieder auf. Hr. Traube nimmt ferner für alle Hyperoxyde, welche in H_2O_2 übergeführt werden können, an, dass in ihnen die beiden Sauerstoffatome als Molecül enthalten sind; alle diese müssen dann naturgemäss eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. In Gegensatz zu diesen stellt er die Hyperoxyde, welche am positiven Pol des galvanischen Stromes entstehen, die eine unpaare Zahl von Sauerstoffatomen besitzen, und welchen er die Fähigkeit H_2O_2 zu liefern abspricht. Nun ist aber Ueberschwefelsäure ein Superoxyd, welches einerseits an der Anode entsteht und eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, andererseits aber auch Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag. Es steht also das gegenseitige Verhalten von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in schroffem Widerspruch mit den Consequenzen der Traube'schen Theorie von der Constitution des Wasserstoffsuperoxyds, welche den Atomen und Molecülen in Bezug auf ihre Valenzen noch mehr willkürliche Fähigkeiten zuschreibt, als dies bis jetzt schon geschehen ist.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, März 1887.

1) M. Traube, Chem. Ber. 19. p. 1113. 1886.