

STUDIEN ÜBER DIE BILDUNG VON ÜBERSCHWEFELSÄURE.

Von *K. Elbs* und *O. Schönherr*.

Der Eine von uns hat bereits früher*) gezeigt, auf welche Weise man vortheilhaft überschwefelsaures Ammonium und Kalium gewinnt.

Neuerdings haben wir Versuche angestellt, um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen bei der Elektrolyse von Schwefelsäure direkt möglichst hohe Ausbeuten an Überschwefelsäure zu erzielen sind. Bevor wir zu den Versuchen selbst übergehen, sollen kurz einige Angaben über die benutzte Analysenmethode, über den Apparat und die Anordnung der Versuche gemacht werden.

Die Bestimmung der Überschwefelsäure wurde so ausgeführt, dass man jeweils 5 oder 10 ccm der elektrolysierten Säure in 2—300 ccm kalten, destillierten Wassers fließen liess. Hierauf wurde im Überschuss eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon von bekanntem Wirkungswert (124 g im Liter) zugesetzt und der durch Überschwefelsäure bezw. Wasserstoffsperoxyd nicht oxydierte Anteil durch Titration mit Kaliumpermanganat (5 g im Liter) zurückgemessen. Der Wirkungswert der Eisenoxydullösung wurde vor jedem Versuche kontrolliert, er ändert sich fast gar nicht, wenn man die Vorsicht gebraucht, diese Lösung in kleinen, ganz gefüllten Fläschchen im Vorrat zu halten. Etwa vorhandenes Wasserstoffsperoxyd wurde durch direkte Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.**)

Der Apparat bestand in seiner einfachsten Form aus einem Becherglas, in welchem eine Thonzelle von ca. 100 ccm Fassung stand. Die Kathode aus 2 1/2 mm starkem Walzblei von ca. 150 qcm Oberfläche umschloss die Thonzelle cylindrisch. Bei einigen Versuchen wurde das Blei durch ein cylindrisches Platinblech ersetzt.

Als Anode diente stets Platin in Form von Draht oder Blech. Das Becherglas wurde in Eis

gestellt und dadurch in der Thonzelle an der Anode eine Temperatur von 8—10° C. erhalten. Um diese Temperatur ohne Anwendung von Kältemischung noch herabsetzen zu können, wurde bei einem Teil der Versuche die Kathode in der Thonzelle untergebracht und als Schlange von dünnem Bleirohr ausgeführt, durch welches Eiswasser floss; die Anode umschloss in diesem Falle als ringförmiger Platindraht die Thonzelle. Wurde das Becherglas wie bei der vorigen Anordnung in Eis gestellt, so konnte beim Arbeiten im geheizten Zimmer mit Leichtigkeit eine Temperatur von 5—6° C. an der Anode konstant erhalten werden.

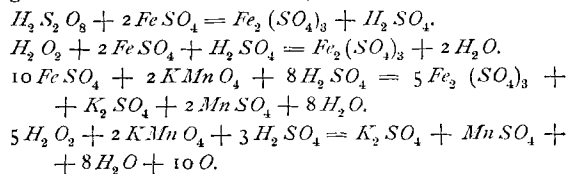
Die in folgendem angeführten Ausbeuten wurden so ermittelt, dass man den durch Analyse gefundenen Gehalt auf die angewandte Menge Flüssigkeit umrechnete. 1 Ampère-Stunde lässt theoretisch 3,63 g $H_2S_2O_8$ erwarten. Das Verhältnis der durch Analyse nachgewiesenen Menge zur berechneten Menge ergibt die Ausbeute. Dabei ist Voraussetzung, dass die aufgewendeten Ampère-Stunden genau bekannt sind. Zu diesem Zwecke wurde in den Stromkreis ein empfindliches technisches Ampèremeter, das in 1/10 A. geteilt war und 1/40 A. leicht zu schätzen gestattete, eingeschaltet und durch einen Regulierwiderstand die Stromstärke während des ganzen Versuches konstant gehalten.

Als Stromquelle dienten Akkumulatoren. Bei fast allen Versuchen kam man mit 6 Volt Spannung aus. Eine wesentliche Änderung des Volumens der Anodenflüssigkeit findet während zweistündiger Elektrolyse nicht statt, so dass die Verrechnung der Analysenergebnisse auf das angewandte Volumen ohne nennenswerten Fehler erfolgen darf. Eine Schwefelsäure von 1,34 spez. Gew. (590 g H_2SO_4 im Liter) wurde 2 Stunden mit 2 A. und einer Stromdichte von 100 A. pro qdm Anodenoberfläche ($D_a = 100$ A.) elektrolysiert. Angewandt: an der Kathode 100 ccm, an der Anode 75 ccm Säure. Nach zweistündiger Elektrolyse vorhanden: an der Kathode 100 ccm (580 g H_2SO_4 im Liter), an der Anode 74 ccm (514 g H_2SO_4 und 106 g $H_2S_2O_8$ im Liter. Ein andermal nahm die Flüssigkeit an der Anode während 7stündiger Elektrolyse von 60 ccm auf 57 ccm ab, d. i. für 2 Stunden um ca. 1 ccm.

Bei den meisten Versuchen wurden nur geringe Flüssigkeitsmengen angewandt, um schnell eine be-

*) Journ. f. pr. Ch. 48 (1893).

**) Die Gleichungen, nach welchen die der Analysenmethode zu Grunde liegenden Reaktionen verlaufen, sind folgende:



deutende Anreicherung mit Überschwefelsäure zu erzielen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Mengen immer so gewählt wurden, dass an der Thonzelle aussen und innen die Flüssigkeit annähernd gleich hoch stand.

Vorversuche ohne genaue Temperatur- und Strommessungen ergaben, dass bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure (unter 1,2 spez. Gew.) nur wenig Überschwefelsäure gebildet wird. Bei einem spez. Gew. der Säure von 1,35 bis 1,5 erreicht die Bildung der Überschwefelsäure ein Maximum, darüber hinaus nimmt sie wieder ab. Die gleiche Beobachtung machte Berthelot bereits früher.*) Das Intervall von 1,2 bis 1,5 spez. Gew. wurde genauer untersucht. Die Resultate sind in beistehender Tabelle I vereinigt.

von $H_2S_2O_8$, Überschwefelsäure. Es ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung des gewöhnlichen Cl_2 -Moleküls aus den (Cl) -Ionen bei der Elektrolyse von Salzsäure; während dort aber unter allen Umständen freies Chlor auftritt, weil die Chloratome nur wenig mit Wasser reagieren, müssen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gewisse Versuchsbedingungen erfüllt sein, damit Überschwefelsäure gebildet werden kann, denn die Reste SO_4 sowohl wie HSO_4 setzen sich mit Wasser sofort unter Sauerstoffentwicklung zu H_2SO_4 um. Es ist also erforderlich, dass die (HSO_4) -Ionen gezwungen werden, sich bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung ohne Dazwischenkunft von Wassermolekülen zu treffen. Dies erreicht man aber durch Steigerung der Stromdichte.

I.

2 Ampère, $D_a = 100$ A.

No.	angewandte Schwefelsäure			Überschwefelsäure		Ausbeute			
	spez. Gew.	H_2SO_4 Gew. %	H_2SO_4 Gramm im Liter	Gramm n. 1 Stde.	Gramm n. 2 Stdn.	1 Stunde	2 Stunden	im Durchschnitt	
1	1,220	30,0 %	366 g	20,1 g	33,8 g	27,7 %	17,9 %	22,8 %	100 ccm Säure, Temp. 8—10° C. je 55 ccm Säure angewandt, Temperatur 5—6° C. *) nach 2¼ Std. **) nach 50 Minuten 75 ccm Säure, Temp. 8—10° C.
2	1,250	34,5 „	430 „	37,8 „	76,6 „	28,6 „	26,4 „	27,5 „	
3	1,295	40,0 „	518 „	61,0 „	122,0 „	46,2 „	42,0 „	44,1 „	
4	1,345	45,5 „	590 „	72,4 „	153,0 „	54,9 „	55,3 „	55,1 „	
5	1,395	50,5 „	704 „	82,2 „	154,0 „	62,3 „	49,4 „	55,8 „	
6	1,450	55,6 „	806 „	91,8 „	165,4 g*)	69,5 „	40,5 „	55,0 „	
7	1,500	60,0 „	900 „	48,3 g**)	—	60,0 „	—	—	

Die Stromstärke betrug durchgehends 2 A., als Anode wurde ein Platindraht von 2 qcm Oberfläche angewandt, es herrschte also an der Anode eine Stromdichte von 100 A. p. qdm. Die Badspannung betrug etwa 5 Volt. Nach einer Stunde wurden je 5 ccm zur Analyse entnommen und der Rest der Flüssigkeit weiter elektrolysiert.

Wie man aus der Tabelle ersieht, wird die Bildung von Überschwefelsäure während der ersten Stunde um so reichlicher, je konzentriertere Schwefelsäure elektrolysiert wird. Die Schwefelsäure zerfällt bei grosser Verdünnung völlig in die Ionen $(H)(H)(SO_4)$, bei mässiger Verdünnung teilweise in die Ionen $(H)(HSO_4)$; je konzentrierter sie wird, desto mehr ist der Zerfall in Ionen (HSO_4) vorherrschend. Der Vorgang bei der Elektrolyse scheint nun der zu sein, dass sich die Ionen (HSO_4) bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung unter geeigneten Bedingungen gegenseitig binden unter Bildung

Man könnte nun annehmen, dass dann die Bildung von Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der konzentriertesten Schwefelsäure am reichlichsten sein müsste. Es ist dies aber nicht der Fall, denn Säure von 1,5 spez. Gew. ergibt schon wieder eine geringe Abnahme. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass konzentriertere Schwefelsäure eine geringere Leitfähigkeit besitzt, infolgedessen wird die gebildete Überschwefelsäure als starke Säure schon von Anfang an einen merklichen Teil der Stromleitung übernehmen und dadurch die Ausbeute schlechter werden. Es kommt hinzu, dass die konzentrierteren Säuren zähflüssiger sind und die Überschwefelsäure sich infolgedessen nicht so schnell in der ganzen Flüssigkeit verteilen kann, sondern länger an der Anode verweilen muss. Auch die auftretende lokale Erwärmung der Anode wird aus dem nämlichen Grunde eine stärkere Zersetzung der Überschwefelsäure bedingen.

Aus der Tabelle ergibt sich aber noch eine andere Thatsache: Der Zuwachs an Überschwefel-

*) Compt. rend. 90, 269 und 114, 875.

säure wird geringer, sobald die Flüssigkeit bereits grössere Mengen dieser Säure enthält. Die Ausbeuten der zweiten Stunde sind mit einer einzigen Ausnahme niedriger als die der ersten Stunde. Auch dies erklärt sich ungezwungen aus der Annahme, dass die Überschwefelsäure einen Teil der Stromleitung übernimmt. Hierdurch muss natürlich die Ausbeute gleich erheblich verschlechtert werden, da der Verlust ja ein doppelter ist. Der Strom wird teilweise nicht zur Bildung von neuer Überschwefelsäure, sondern im Gegenteil zum Zerstören schon vorhandener verwendet. Bei der Elektrolyse von Überschwefelsäure erhält man nämlich mehr Sauerstoff, als auftreten könnte, wenn die Anionen dieser Säure mit Wasser wieder Überschwefelsäure bilden würden.

Die Bildung der Überschwefelsäure durch Elektrolyse wäre nach diesen Darlegungen kein Oxydationsvorgang, sondern eine Aneinanderlagerung von (HSO_4)-Jonen, eine Ansicht, die unsers Wissens zuerst von F. W. Küster ausgesprochen worden ist. Es zeigt sich dieser fundamentale Unterschied deutlich in einer andern Thatsache. Wenn man eine Oxydation bei der Elektrolyse bewirken will, so muss man dafür sorgen, dass an der Anode eine geringe Stromdichte herrscht, dass die Anode eine möglichst grosse Oberfläche bekommt.*) Die Bildung der Überschwefelsäure wird aber im allgemeinen um so reichlicher, je grössere Stromdichten man anwendet, sie verschwindet unter Umständen ganz bei sehr geringen Stromdichten. Zum Beweise mögen die in folgender Tabelle niedergelegten Versuche angeführt werden.

II.

spez. Gew. der Schwefelsäure	Stromdichte pro qdm Anode	Badspannung	Ausbeute	Ausbeutezuwachs für 24 A. Stromdichtenzuwachs
1,34	28 A.	—	39 %	5 %
	100 „	—	55 „	
1,38	4 A.	4,2 V.	0,7 %	54,6 %
	28 „	4,9 „	55,3 „	
	100 „	5 „	61,2 „	
	500 „	5,8 „	67,5 „	
1,5	28 A.	—	57 %	1 %
	100 „	—	60 %	

Angewandt wurden je 75 ccm Säure an der Anode, Versuchsdauer 50 Minuten, Temperatur $8-10^{\circ} C.$, Stromstärke 2 A. Man erhält auch

*) Oettel, diese Zeitschrift 1894, Heft 3.

bei geringeren Stromdichten um so grössere Ausbeuten an Überschwefelsäure, je konzentriertere Schwefelsäure elektrolysiert wird, je höher also die Stromdichte in Bezug auf die (HSO_4)-Jonen ist. Die Ausbeute nähert sich mit steigender Stromdichte für jede Schwefelsäurekonzentration einem Maximum, das bei mässig verdünnter Schwefelsäure schon bei geringer Stromdichte erreicht wird. Steigert man dieselbe noch weiter (siehe Tab. III), so resultiert aus den oben angeführten Gründen wieder weniger Überschwefelsäure.

Durch briefliche Mitteilung erhielten wir Kenntnis von einer inzwischen erschienenen Arbeit Oettels*), bei welcher die Vorgänge an den Elektroden mit Hilfe der Gasanalyse verfolgt werden. Wir führten nach diesem Prinzip eine Versuchsreihe aus, deren Resultate in Tab. III zusammengestellt sind.

III.

Spez. Gewicht der elektrol. Schwefelsäure	Zur Bildung von Überschwefelsäure verwendeter Stromanteil		
	$D_a = 5 A.$	$D_a = 50 A.$	$D_a = 100 A.$
1,15	—	—	7,0 %
1,20	—	4,4 %	20,9 „
1,25	—	29,3 „	43,5 „
1,30	1,8 %	47,2 „	51,6 „
1,35	3,9 „	60,5 „	71,3 „
1,40	23,0 „	67,7 „	75,7 „
1,45	32,9 „	73,1 „	78,4 „
1,50	52,0 „	74,5 „	71,8 „
1,55	59,6 „	66,7 „	65,3 „
1,60	60,1 „	63,8 „	50,8 „
1,65	55,8 „	52,0 „	—
1,70	40,0 „	—	—

Die Versuchsanordnung war folgende: In eine Flasche von ca. 150 ccm Inhalt waren zwei Elektroden luftdicht eingesetzt, ein Platinblech von 20 qcm und ein Platindraht von 2 qcm Oberfläche. Die Flasche besass ferner ein Rohr zum Füllen und Entleeren, sowie ein Gasableitungsrohr. Es wurde ohne Membran gearbeitet und die Flasche während des Versuches in Eis gestellt. Bei einer Stromstärke von 1 A. wurde einmal das Platinblech, ein andermal der Platindraht als Anode benutzt. Die Stromdichte von 100 A. pro qdm ($D_a = 100$) wurde erzielt durch Steigerung der Stromstärke auf 2 A. Es entspricht demnach der Stromdichte von 5 A. pro qdm Anodenoberfläche ($D_a = 5$) eine Stromdichte an der Kathode von 50 A. ($D_k = 50$), der $D_a = 50$ eine $D_k = 5$, der $D_a = 100$ eine $D_k = 10$.

*) Diese Zeitschrift 1894, Heft 11.

Gleichzeitig mit dem Gase der Versuchszelle wurde das Knallgas eines Voltameters, das in denselben Stromkreis eingeschaltet war, aufgefangen. Das Sauerstoff-Defizit im Gase der Versuchszelle ist ein direktes Mass für den zur Bildung von Überschwefelsäure verwendeten Stromanteil, genügend genau für diese nur kurz andauernden Versuche. Die Badspannungen betragen zwischen 3,4 — 5,3 V.

Wie man sieht, entspricht die letzte Columne

der Tabelle III völlig den Ausbeuten der ersten Stunde bei Tabelle I, nur sind bei III die Zahlen durchgehends grösser. Sie stellen ja die Ausbeuten während der ersten Minuten der Elektrolyse von einer grösseren Schwefelsäuremenge dar, während die entsprechenden Zahlen der Tabelle I die Durchschnittsausbeuten einstündiger Elektrolyse einer weit geringeren Schwefelsäuremenge bezeichnen.

(Schluss folgt.)



APPARATE FÜR DEN HÖRSAAL UND DAS VERSUCHSLABORATORIUM.

Von Dr. W. Borchers-Duisburg.

(Fortsetzung von S. 362.)



Im Anschluss an meine Mitteilung in Heft 11 dieser Zeitschrift lasse ich heute einige Angaben über die

Elektrolytische Abscheidung des Magnesiums aus Carnallit

mit Hilfe des beschriebenen Apparates folgen.

Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeit lang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel den Carnallit ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels *K* und ein zu starkes Verbrennen der Anode zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich herausgenommen werden muss, sobald die Schmelze fertig zum Eingiessen ist.

Während der Elektrolyse setzt sich das Magnesium bei mässiger Rotglut (7—800°) in fortwährend wachsenden Kugeln an die Gefässwandungen, während das Chlor, in *C* emporsteigend, durch Rohr *R* entweicht.

Arbeitet man mit einer Stromdichte von mindestens 1000 Ampère per qm Kathodenfläche, so wird die Stromdichte an der Anode etwa das Zehnfache betragen, wenn man die Dimensionen des Kohlenstabes für die Stromzuleitung gerade ausreichend wählt. Trotzdem werden nur etwa 8 Volt Spannung gebraucht, welche sich, wo es sich um sparsamen Betrieb handelt, natürlich durch Vergrösserung der Anoden noch etwas reduzieren lässt.

Nach hinreichend lange fortgesetzter Elektrolyse wird man durch die klare Schmelze hindurch beobachten können, wann sich eine dem Versuchszwecke entsprechende Menge Metall im Tiegel angesammelt hat. Man unterbricht dann die Stromzuleitung, löst die Verschraubungen an den Elektroden und hebt zunächst den Deckel *d* mit allem, was darauf

ruht, aus dem Schmelzgefässe. Indem man dann das Feuer bei bedecktem Tiegel etwas verstärkt, stösst man die an den Wandungen haftenden Metallmassen mit einem dem Tiegelinnern entsprechend geformten Meissel ab und giesst dann Schmelze und Metall in einen flachen, kalten und trocknen Eisenblechkasten, etwa hängenbleibendes Metall schnell aus dem Tiegel kratzend. Die erkaltete und erstarrte Schmelze wird zerklopft; die Metallkugeln liest man aus. Grössere reinere Kugeln lassen sich direkt in Graphittiegeln ohne Flussmittel zusammenschmelzen.

Weniger reines Material muss raffinierend verschmolzen werden. Zu diesem Zwecke schmilzt man in einem eisernen Tiegel Carnallit ein und wirft dann das Rohmetall in die Schmelze. Bei mässiger Rotglut und indem man mit eisernen Stempeln die am Boden liegenden Metallmassen zusammendrückt, sucht man zunächst eine Vereinigung der letzteren herbeizuführen. Steigert man nun die Temperatur auf lebhafte Rotglut, so tritt ein Punkt ein, bei welchem das spezifische Gewicht des Magnesiums geringer wird als das der Schmelze. Indem ersteres aus den Verunreinigungen aussaigert, steigt es in Form von mehr oder weniger grossen Kugeln an die Oberfläche. Von hier aus schöpft man das reine Metall mit siebartig durchlochtem Löffeln aus. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Magnesiums ist so gross, dass es nicht durch die Sieböffnungen des Löffels hindurchläuft, während die Schmelze vollständig abfließt. Die so ausgeschöpften Metallmassen vereinigt man nun in einem eisernen geheizten Schmelztiegel, um hier die letzten Schlackenreste abzusaigern und dann das Metall für die weitere Verarbeitung in Barren oder Stäbe zu giessen.