

# Chemische Zersetzung und elektrolytische Bildung von Natriumhydrosulfit.

Von

K. Jellinek und E. Jellinek.

(Mit 21 Figuren im Text.)

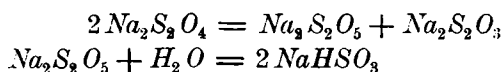
(Eingegangen am 9. 10. 18.)

## Einleitung.

Die Chemie des Natriumhydrosulfits war in mehreren Arbeiten von K. Jellinek eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>, doch waren die chemische Zersetzung des Hydrosulfits und die genauen Umstände bei der elektrolytischen Bildung nur skizzenhaft behandelt worden. Die vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, diese Erscheinungsgebiete aufzuklären und einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieses für die Färberei und den Zeugdruck so wichtigen, aber infolge Zersetzlichkeit und rapider Oxydation schwer zu behandelnden Stoffes zu bilden.

## I. Chemische Zersetzung.

Im folgenden soll nun zuerst die chemische Zersetzung des Hydrosulfits behandelt werden, die sich, wie zu vermuten war, nach der Gleichung:



vollzieht.

Der Zerfall von Hydrosulfit in Bisulfit und Thiosulfat ist bisher, sowohl was Brutto-Reaktionsgleichung als Reaktionsmechanismus anlangt, noch nicht festgestellt worden. Vorversuche von J. Meyer<sup>2)</sup>, die in

<sup>1)</sup> K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie 70, 93—134 (1911); Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 257—354 (1911); Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 245—261 (1911); s. auch ebenda 17, 157—176, sowie die das Hydrosulfit ausführlich behandelnde Monographie in Ahrens, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 17, Heft 1—5, 18, Heft 1—6.

<sup>2)</sup> Habilitationsschrift Breslau 1903, S. 37; Zeitschr. f. anorg. Chemie 34, 43 bis 61 (1903).

neutraler Lösung den Verlauf der Zersetzung durch Bestimmung des Hydrosulfitgehaltes annähernd verfolgten, liessen die Frage ebenso offen, wie einige orientierende Versuche K. Jellineks.

Die Versuche wurden zuerst in neutraler Lösung vorgenommen, wobei neben Hydrosulfit immer die auftretende Menge Bisulfit und Thiosulfat bestimmt wurde. Daran schlossen sich Versuche in Bisulfitlösungen, wo nur die Menge des zersetzten Hydrosulfits bestimmt wurde, aber in Erweiterung der Versuche von K. Jellinek bei verschiedenen Bisulfitkonzentrationen und verschiedenen Temperaturen.

### Zersetzungsversuche von Hydrosulfit in neutraler Lösung.

1. Apparatur. Ein zylindrisches Gefäss von ca. 250 ccm Inhalt war mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen, der mit den aus der Fig. 1 ersichtlichen fünf Bohrungen versehen war. Öffnung 1 enthielt ein ca. 1 cm breites Einfüllrohr, durch Gummistopfen verschliessbar, 2 war das Einleitungsrohr für  $CO_2$ , 3 die Glasführung des Rührers,

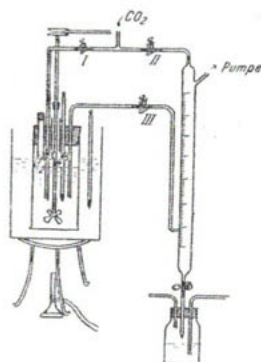


Fig. 1.

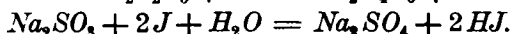
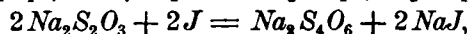
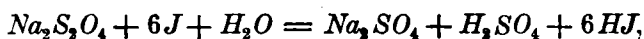
die durch Tiefersenzen des letzteren durch den an seiner Achse befindlichen Gummistopfen zwecks Evakuieren geschlossen werden konnte. Durch Bohrung 4 des Stopfens ging das Thermometer, 5 war ein Rohr zur Probenahme der Lösung. Es stand in Verbindung mit einer Burette, die 5 ccm fassend oben zwei Ansätze für  $CO_2$  und die Wasserstrahlpumpe trug. Durch geeignetes Handhaben der Quetschhähne konnte man unter Luftabschluss Flüssigkeit in die Burette saugen und dieselbe dann in der in der Zeichnung angedeuteten Weise in das Titrationsgefäss laufen lassen. Das ganze Gefäss war mit einem durchsichtigen Wasserbade umgeben, so dass jede sichtbare Veränderung der Lösung sofort wahrgenommen werden konnte.

2. Arbeitsweise. Zuerst wurde die ganze Apparatur luftleer gepumpt, dann mit luftfreier  $CO_2$  gefüllt<sup>1)</sup> und hierauf wieder evakuiert. Dann wurde ein genau bekanntes Volumen ausgekochten Wassers, das unter Stickstoff erkalten gelassen wurde, in das Gefäss gesaugt, und das Vakuum durch Einströmenlassen von  $CO_2$  aufgehoben. Durch das Einfüllrohr wurde nun die gewünschte Menge Hydrosulfit eingetragen und unter Rühren ein langsamer  $CO_2$ -Strom durch die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 548—557 (1906).

gedrückt. Die Kohlensäure konnte an der Führung des Rührers entweichen. Die beim Abfließen aus der Bürette in den Verbindungsröhren zurückbleibende Flüssigkeit wurde sofort wieder in das Zersetzungsgefäß zurückgedrückt. Für die Versuche wurde selbst hergestelltes ca. 98 %iges Hydrosulfit verwandt.

3. Analytisches. Bei den nachfolgenden Untersuchungen handelt es sich darum, Bisulfit, Hydrosulfit und Thiosulfat nebeneinander zu bestimmen. Hydrosulfit wurde in einer eigenen Probe mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung titriert. In einer zweiten Probe wurde das Bisulfit unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge in Stickstoffatmosphäre als  $Na_2SO_3$  titrimetrisch bestimmt. Das Thiosulfat wurde entweder direkt oder indirekt bestimmt. Im letzteren Falle wurde die mit Natronlauge titrierte Lösung, die also neben Sulfit noch Hydrosulfit und Thiosulfat enthielt, mit einem Überschuss von Jodlösung versetzt und mit einer bekannten Menge Thiosulfat zurücktitriert.



Da die Jodmenge, welche das Hydrosulfit bzw. Sulfit verbraucht, bekannt ist, kann durch Differenz aus der Gesamtjodmenge die für das Thiosulfat erforderliche ermittelt werden.

Bei der direkten Bestimmung wurde eine Probe, die Hydrosulfit, Bisulfit und Thiosulfat enthielt, mit überschüssigem Jod oxydiert, der Jodüberschuss durch Wegkochen unter gleichzeitigem Einleiten von  $CO_2$  oder durch tropfenweisen Zusatz von Bisulfit entfernt<sup>1)</sup> und dann das entstandene Tetrathionat nach Feld<sup>2)</sup> mit Aluminium und Salzsäure reduziert und der gebildete Schwefelwasserstoff in einer Vorlage durch eine bekannte überschüssige Jodmenge aufgefangen und oxydiert, bzw. der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurücktitriert.

4. Versuchsergebnisse. Nach verschiedenen Vorversuchen wurden nun in den beiden folgenden Versuchen die Zersetzung des Hydrosulfits in Bisulfit und Thiosulfat nach der Gleichung:



nachgewiesen.

Versuch 6. 10 g Hydrosulfit, ca. 98 %ig, wurden in 200 ccm Wasser gelöst, welches auf 60° erwärmt worden war. Durch die gut gerührte Flüssigkeit wurde luftfreier Stickstoff geleitet. Das Versuchsergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Vorteil gegen Thiosulfatzusatz.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 21, 372 (1898).

Tabelle 1 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	Temp.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 100 ccm gefunden in g	$\text{NaHSO}_3$ in 100 ccm gefunden in g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 ccm direkt gefunden in g	Gesamt Jod gefunden in ccm	Jod für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ berechnet in ccm	Jod für $\text{NaHSO}_3$ berechnet in ccm	Jod für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ berechnet in ccm	Gesamt Jod berechnet in ccm	Schwefel in g für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ be- rechnet	Schwefel für $\text{NaHSO}_3$ in g berechnet	Schwefel für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in g berechnet	Ges. Schwefel in g berechnet	Ges. Schwefel in g gefunden
0 60	5.0													
23 61	1.54	2.16												
45 61	0.73	2.42												
80 60	0.49	2.52												
140 59	0.36	2.80												
440 60	0.087	2.98	2.17	772	30	573	137	740	0.032	0.92	0.88	0.05	1.88	1.93

In den ersten beiden Kolonnen sind die Zeiten in Minuten, bzw. die dazugehörigen Temperaturen verzeichnet. Die nächste Kolonne enthält die Anzahl Gramme Hydrosulfit in 100 ccm Lösung, direkt durch Titration gefunden. Spalte 4 gibt die Anzahl Bisulfit in 100 ccm an, ebenfalls durch Titration mit  $\text{NaOH}$  bestimmt. Die nächste Spalte enthält die bis zum Ende des Versuches gebildete, im Feldschen Apparat gefundene Menge Thiosulfat in 100 ccm Lösung. Die zur Oxydation des Hydrosulfits, Bisulfits und Thiosulfats verbrauchte Jodmenge ist in der folgenden Spalte verzeichnet. Kolonne 7, 8 und 9 enthalten die für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  berechneten Jodmengen. Ihre Summe ist in Kolonne 10 verzeichnet und bildet eine Kontrolle für die gefundene Gesamtjodmenge. Spalte 10, 11, 12 und 13 enthalten die berechneten Mengen  $S$  für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaHSO}_4$ . Ihre Summe ist in der Kolonne 14 enthalten. Kolonne 15 enthält die Menge Gesamtschwefel, wie sie in einer Probe der Lösung direkt bestimmt wurde.

Die verzeichneten durch Titration mit  $\text{NaOH}$  erhaltenen Bisulfatzahlen sind um die vorhandenen kleinen Mengen Bisulfat korrigiert. Der Bisulfatgehalt wurde zu 0.208 g in 100 ccm direkt bestimmt, was einem scheinbar um 0.18 g höheren Bisulfitgehalt entspricht, der in Abrechnung gebracht worden ist. Es wurde derart verfahren, dass eine Probe der Substanz unter  $\text{CO}_2$  mit  $\text{HCl}$  versetzt und gekocht wurde. Dabei zersetzt sich das Hydrosulfit in Thiosulfat und Sulfit, das Thiosulfat selbst wieder in Schwefel und Sulfit. Die gesamte schweflige Säure entweicht aus der Lösung. Man filtriert vom Schwefel ab und fällt das in der Lösung bleibende Sulfat als  $\text{BaSO}_4$ .

In Tabelle 2 sind nun die durch das zersetzte Hydrosulfit entstandenen Bisulfit- und Thiosulfatmengen nach der Gleichung:

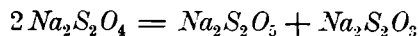


Tabelle 2 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	$Na_2S_2O_4$ zersetzt in 100 ccm in g	$NaHSO_3$ gebildet in 100 ccm in g gef.	$NaHSO_3$ gebildet in 100 ccm in g ber.	$Na_2S_2O_3$ in 100 ccm gebildet in g	
				gef.	ber.
23	3.46	2.16	2.06		
45	4.27	2.42	2.56		
80	4.51	2.52	2.69		
140	4.64	2.80	1.78		
440	4.91	2.98	2.93	2.17	2.24

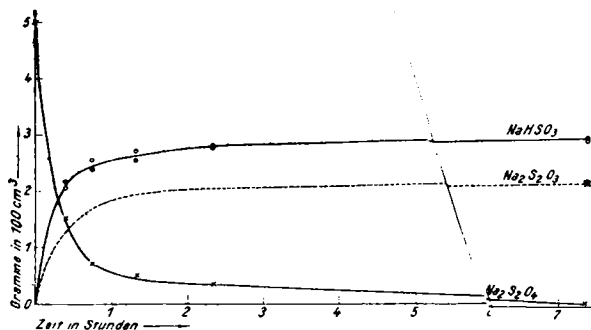


Fig. 2.

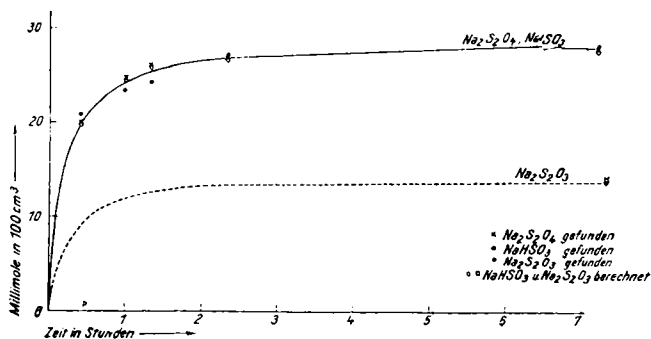


Fig. 3.

berechnet und mit den gefundenen verglichen. Man sieht eine gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Bisulfit- und Thiosulfatmengen, die also den Zerfall des Hydrosulfits in  $Na_2S_2O_5$ , bzw.  $NaHSO_3$  und  $Na_2S_2O_3$  beweisen. Graphisch sind die Verhältnisse in Fig. 2 und 3 dargestellt. Als Abszissen sind in Fig. 2 die Zeiten in Stunden, als Ordinaten das zur Zeit  $t$  vorhandene  $Na_2S_2O_4$ , bzw.  $NaHSO_3$ , bzw.  $Na_2S_2O_3$  (Gramme in 100 ccm) aufgetragen. In Fig. 3 sind als Abszissen wieder die Stunden  $t$ , als Ordinaten die bis zur Zeit  $t$  zersetzten Millimole

Hydrosulfit, bzw. die zur Zeit  $t$  vorhandenen Millimole  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verzeichnet, wie sie in Tabelle 3 berechnet sind. Wie es nach der Reaktionsgleichung sein muss, fallen die Kurven für zersetzte Millimole Hydrosulfit und entstandene Millimole Bisulfit zusammen, bzw. die entstandenen Thiosulfatmillimole sind halb so gross als die zerfallenen Hydrosulfitmillimole.

Tabelle 3 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	Zersetzte Millimole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 ccm	Vorhandene Millimole $\text{NaHSO}_3$ in 100 ccm		Vorhandene Millimole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 ccm	
		gef.	ber.	gef.	ber.
23	19.9	20.8	19.8		
45	24.5	23.2	24.5		
80	25.9	24.2	25.9		
140	26.7	27.0	26.7		
440	28.3	28.7	28.3	13.8	14.1

Das gleiche Bild zeigen andere Versuche, die der Kürze halber hier fortgelassen sind

Bisher wurde nur beachtet, dass die Bilanz der Hydrosulfit-, Thiosulfat- und Bisulfitmengen die von der genannten Reaktionsgleichung geforderte ist. Der ziemlich genau verfolgte Verlauf der Zersetzung gestattet nun auch die Entscheidung, dass der Reaktionsmechanismus ein bimolekularer ist. Die Formel:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a},$$

wo  $t$  die Zeit in Minuten,  $x$  die jeweils zersetzte Hydrosulfitmenge in Gramm pro 100 ccm und  $a$  die anfängliche Hydrosulfitmenge in 100 ccm bedeutet, gibt den Kurvenverlauf genügend gut wieder. Tabelle 4 enthält die Konstante des mitgeteilten Zersetzungsversuches.

Tabelle 4.

$t$	$a-x$	$x$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
0	5	0	—
23	1.5	3.5	0.0200
80	0.5	4.5	0.0225
440	0.09	4.91	0.0256

Es wurde nun die Zersetzung von Hydrosulfit in Bisulfittlösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen studiert.

**Zersetzungsversuche mit Bisulfit.**

Die Zersetzungsversuche wurden in demselben Gefäß und derselben Versuchsanordnung durchgeführt, wie die Zersetzungsversuche in neutraler Lösung. Es wurde zuerst die Zersetzung von Hydrosulfit bei Zimmertemperatur in verschiedenen Bisulfitkonzentrationen gemessen.

**Analytisches.**

Die Titration des Hydrosulfits mit Kupfersulfat wurde etwas geändert, da konzentrierte Bisulfitlösung einen deutlichen Einfluss auf die Reaktion zeigte und überdies einen schlechten Farbumschlag bedingte.

Lässt man zu einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung genau neutralisiertes Bisulfit fließen, so wird ein nicht unerheblicher Teil der Kupfersulfatlösung verbraucht. Folgende Zahlen liefern den Beweis. 10 ccm Kupfersulfat verbrauchen 11.4 ccm einer Hydrosulfitlösung. Bei Zusatz von 3 ccm einer ca. 30 %igen Bisulfitlösung wurden nur 10.4 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbraucht. Es wurde daher von nun an so verfahren, dass die hydrosulfitthaltige Bisulfitlösung zuerst in überschüssiges Ammoniak fließen gelassen und dann erst mit Kupfersulfat versetzt wurde.

Da durch das Eintragen des Hydrosulfits eine Volumvermehrung der Bisulfitflüssigkeit eintritt, so würde der ursprüngliche Bisulfitgehalt in 100 ccm nicht mehr richtig sein. Die Verringerung desselben, die durch die Volumvermehrung des eingetragenen Hydrosulfits bedingt sein könnte, wurde durch den Bisulfitgehalt des Hydrosulfits zum Teil wieder ausgeglichen, so dass tatsächlich nur eine Erniedrigung von ca. 1 % eintrat. Die Analyse des 92 %igen Präparates ergab einen Bisulfitgehalt von 3.0 %, bzw. einen Bisulfatgehalt von 2.6 %. Als Beispiel sei Versuch 20 angeführt.

Die von Zeit zu Zeit ermittelten Hydrosulfitkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle 5 enthalten. Für den Versuch ist auch eine Kurve (Fig. 4) gezeichnet, die den Verlauf der Zersetzung in graphischer Weise veranschaulicht.

Tabelle 5 (Versuch 20).

 $NaHSO_3$  30%. Temp. 32°.

Zeit in Minuten	$a - x$ $g Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$x$	$k$
0	8.9	—	—
5	7.8	—	—
10	7.5	1.5	0.00225

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Zeit in Minuten	$a-x$ g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$x$	$k$
20	6.75	—	—
25	6.2	2.7	0.00196
40	5.3	3.6	0.00192
55	4.5	4.4	0.00204
70	3.7	5.2	0.00226
105	2.5	6.4	0.00270
135	2.0	6.9	0.00288
165	1.7	7.2	0.00288
			$k_{\text{Mittel}} = 0.00250$

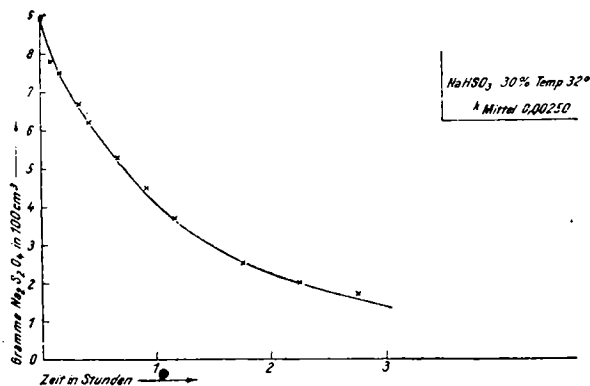


Fig. 4.

Gleichzeitig sind die zum Versuch gehörigen bimolekularen Konstanten in der Tabelle berechnet und der Mittelwert für die betreffende Temperatur verzeichnet.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Temp.	$NaHSO_3$ in %	$k_{\text{Mittel}}$
28	— 1°	15	0.00013
19	17	15	0.00030
12	17	33	0.00100
14	19	33	0.00110
16	18	17	0.00035
11	18	27	0.00035
10	22	27	0.00075
21	30	15	0.00070
25	32	15	0.00055
20	32	30	0.00250



Eine Übersicht über die angestellten Versuche mit den zugehörigen Konstanten gibt die vorstehende Tabelle 6<sup>1)</sup>.

**Berechnung**  
des Temperaturkoeffizienten der Zersetzungskonstante.

Um nun die Abhängigkeit der Zersetzungskonstante von der Temperatur festzustellen, wurden in Fig. 5 die Temperaturen als Abszissen und die zugehörigen Konstanten (Mittelwerte  $k \cdot 10^5$ ) als Ordinaten bei konstanten Bisulfitkonzentrationen aufgetragen, und zwar für 15 Gew.-%

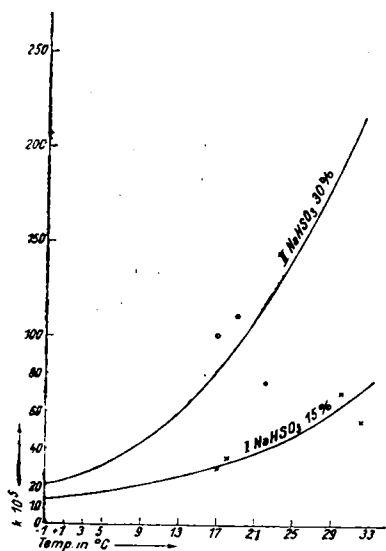


Fig. 5.

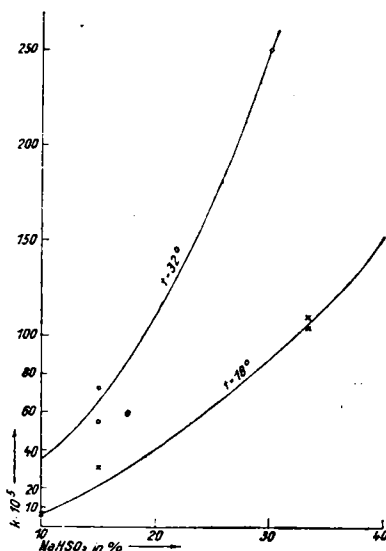


Fig. 6.

(Kurve I) und für 30% (Kurve II). Der Verlauf von II ist ungenauer durch die Versuche festgelegt, als der von Kurve I. Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten wurde daher die erste Kurve zugrunde gelegt und die in Tabelle 7 verzeichneten Werte der Kurve entnommen.

Tabelle 7.

$t$	$k$	$\log . (k \cdot 10^5)$
0°	0.00014	1.15
10	0.00023	1.36
20	0.00037	1.57
30	0.00063	1.80

<sup>1)</sup> Ein mit ca. 50 g Bleischnitzel als Bodenkörper angestellter Versuch bei 18° und 30%  $NaHSO_3$  zeigte keinen nennenswerten Unterschied in der Zersetzung gegenüber dem entsprechenden Versuch ohne Blei.

Die Kurve lässt sich annähernd durch die Gleichung<sup>1)</sup>:

$$\log k' = A + Bt$$

darstellen. Die Formel nimmt bei Einsetzung der Zahlenwerte für  $A$  und  $B$  die Form:

$$\log k' = 1.15 + 0.02 t$$

an. Berechnet man nun umgekehrt aus der Formel die Werte von  $k$  für die verschiedenen Temperaturen, so erhält man die Zahlen wie sie in Tabelle 8 angegeben sind.

Tabelle 8.

$t$	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$
0°	0.00014	0.00014
10	0.00023	0.00022
20	0.00037	0.00035
30	0.00063	0.00056

Kurve II ist angenähert bestimmt durch die Gleichung:

$$\log k' = 1.32 + 0.035 t.$$

Nunmehr sind wir auch in der Lage, den Einfluss der Bisulfithkonzentration auf die Zersetzung festzustellen, da wir nun auch die Konstanten der Versuche bei verschiedener Bisulfithkonzentration und etwas variierenden Temperaturen auf eine einzige reduzieren können.

In Tabelle 9 sind die Konstanten der um 18° herum liegenden Versuche auf diese Temperatur reduziert und ebenso die bei ca. 30° liegenden auf die Temperatur von 32°.

Tabelle 9.

Nr. des Versuches	$\text{NaHSO}_3$ in %	$k_t$	$k_{18}$
8	10	0.00008	0.00007
19	15	0.00030	0.00031
10	27	0.00075	0.00062
14	33	0.00110	0.00105
12	33	0.00100	0.00109
		$k_t$	$k_{32}$
25	15	0.00055	0.00055
21	15	0.00070	0.00072
20	30	0.00250	0.00250

Fig. 6 veranschaulicht die Verhältnisse graphisch<sup>2)</sup>. Man sieht mit Bestimmtheit aus dem Verlauf der Kurve für  $t = 18^\circ$ , dass die Zer-

<sup>1)</sup>  $k' = 10^5 k$ .

<sup>2)</sup> Als Abszissen sind die Gewichtsprocente  $\text{NaHSO}_3$ , als Ordinaten die Werte von  $k \cdot 10^5$  aufgetragen.

setzungskonstante quadratisch mit der Bisulfitkonzentration anwächst.

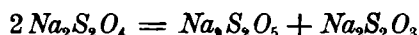
$$k = C. (NaHSO_3)^2.$$

Dasselbe gilt für  $t = 32^\circ$ , wie aus Fig. 6 ersichtlich ist.

### Zusammenfassung.

Zusammenfassend lässt sich über das Ergebnis der Zersetzungsversuche folgendes aussagen.

1. Es wird der Zerfall des Hydrosulfits in Thiosulfat und Bisulfit nach der Reaktionsgleichung:



quantitativ innerhalb 3% erwiesen.

2. Der bimolekulare Reaktionsmechanismus wird sowohl in wässriger, wie bisulfitsaurer Lösung konstatiert und die Konstanten berechnet.

3. Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur und von der Bisulfitkonzentration wird festgestellt. Die Konstante wächst mit der Temperatur nach der Gleichung:

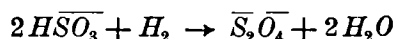
$$\log k = A + Bt$$

und geht bei konstanter Temperatur dem Quadrat der Bisulfitkonzentration proportional.

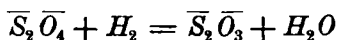
## II. Elektrolytische Bildung von Natriumhydrosulfit.

### Allgemeine Gesichtspunkte zur Hydrosulfitelektrolyse.

Die kathodische Reduktion der  $HSO_3^-$ -Ions nach der Gleichung:



war schon von Schönbein in qualitativer Weise beobachtet worden und später von A. R. Frank<sup>1)</sup>, von Elbs und Becker<sup>2)</sup> und K. Jellinek<sup>3)</sup> eingehenden Studien unterzogen worden. Elbs und Becker konnten ebenso wie Frank über 2.5%ige Hydrosulfitlösungen nicht hinausgelangen. Elbs und Becker suchten dies dadurch zu erklären, dass sie eine Weiterreduktion des Hydrosulfits durch den Strom nach der Gleichung:



annahmen. K. Jellinek hatte in einigen orientierenden Vorversuchen wahrscheinlich gemacht, dass man auch zu höheren Hydrosulfitkonzentrationen auf elektrolytischem Wege würde kommen können. Je höher

<sup>1)</sup> Diss. Berlin 1899.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. 10, 361—364 (1904).

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. 17, 157—176 (1911) und ebenda 17, 245—261 (1911).

die erzielte Konzentration der Hydrosulfitlösung ist, um so ökonomischer lässt sie sich durch Aussalzen auf festes Hydrosulfit verarbeiten.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hatte dann in den Patenten Kl. 12 i, Gruppe 22, Nr. 276058, 276059, 278588 (ausgegeben 1914) kurz mitgeteilt, dass es ihr gelungen ist, in verschiedenen konzentrierten Bisulfitlösungen Hydrosulfit auf elektrolytischem Wege bis zur Sättigung anzureichern. Betreffs Elektroden, Stromstärken, an der Elektrolyse beteiligten Vorgängen usf. wurden keine, betreffs Apparatur- und Arbeitsweise nur wenige Mitteilungen gemacht.

Es sollten nun in vorliegender Untersuchung alle die Umstände aufgeklärt werden, welche bei der Hydrosulfitelektrolyse wirksam sind.

#### Apparatur und Arbeitsweise.

Bei der Konstruktion der Apparatur vor allem zu bedenken, dass Hydrosulfit sorgfältig vor Luftzutritt zu schützen; sowie, dass es in Lösung schon auf rein chemischem Wege besonders bei zunehmender Temperatur und zunehmendem Säuregrad zerfällt. Es war also besonderes Gewicht auf eine möglichst rasche Abfuhr der Jouleschen Stromwärme, also intensive Kühlung zu legen. Durch Herabsetzung des Säuregrades die rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits möglichst zu unterdrücken, erschien von vornherein nicht angängig, da das Bisulfit als Depolarisator für den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff zwecks guter Strom- und Energieausbeute unbedingt in hoher Konzentration anwesend sein musste. Bei kleinen Bisulfitkonzentrationen entweicht der grösste Teil des Wasserstoffs ohne reduzierend zu wirken. Doch muss bei konzentrierten Bisulfitlösungen so gearbeitet werden, dass die rein chemische Zersetzungsgeschwindigkeit nur einen geringen Bruchteil der elektrolytischen Bildungsgeschwindigkeit des Hydrosulfits beträgt. Bei den zur Erzielung einer hohen elektrolytischen Bildungsgeschwindigkeit nötigen starken Strömen war eine energische Kühlung nur in der Weise zu erwarten, dass jede Flüssigkeitspartie nach kurzem Stromdurchgang der Wärmewirkung entzogen und auf tiefe Temperatur gebracht wird. Es war mit anderen Worten auf eine Zirkulation der Flüssigkeit hinzuarbeiten. Es sollte nur ein Bruchteil der gesamten Kathodenflüssigkeit in der Zelle elektrolysiert werden, während der Hauptteil in einem Vorratsgefäss so energisch wie möglich gekühlt wurde. Selbstverständlich war auch die Zelle selbst nach Möglichkeit auf tiefster Temperatur zu halten. Durch dieses Verfahren wird die Anreicherung der Kathodenflüssigkeit an Hydrosulfit ebenso gleichmässig erfolgen, als ob die gesamte Flüssigkeit gleichzeitig in einem Gefäss elektrolysiert würde.

Der bei weitem wichtigste Apparaturteil, von dem das Gelingen der Versuche abhängig war, musste eine sicher funktionierende Zirkulationspumpe sein. Es war von vornherein selbstverständlich, dass dieselbe nur aus Glas sein konnte, um dauernd gegen Bisulfid beständig zu sein. Eine für diese Zwecke in Betracht kommende Vorrichtung war eine Pumpe, wie sie im Prinzip von Prausnitz<sup>1)</sup> bei seinen Studien über die elektrolytische Herstellung von Natriumhypochlorit verwendet wurde. Die Hauptteile dieser Pumpe (siehe Fig. 7) waren ein Glaszylinder (Stiefel) mit darin beweglichem Glaskolben, Glasventile und ein Druckregler. Eine wesentliche Schwierigkeit für das regelmässige, vor allem automatische Funktionieren der Prausnitzschen Pumpe während grösserer Versuchsdauer bildete der Umstand, dass es nur mit vieler Mühe gelingt, einen vollständig wasserdicht eingeschlif-fenen Glaskolben herzustellen. Bei nicht wasserdicht eingeschlif-fenem Glaskolben ist eine längere regel-mässige Zirkulation ausgeschlossen, da die Menge angesaugter Flüssigkeit dann niemals exakt gleich der aus der Pumpe herausgedrückten ist. Dies hat wieder seinen Grund in dem verschiedenen Widerstand, den die Ansaugleitung gegenüber der Ab-flussleitung besitzt. Es wird unter diesen Umständen bald entweder die Flüssigkeit über dem nicht dichtschiessenden Kolben sich anhäufen oder umgekehrt der Stiefel leerlaufen, je nachdem ob der Widerstand der Ab-flussleitung oder Ansaugleitung grösser ist. Der Unterschied in den Strömungswiderständen von Zu- und Abflussleitung hängt nicht allein von einem Unterschiede in der Länge, bzw. dem Durchmesser dieser Leitung ab, sondern auch insbesondere von einem geringen Unterschiede in der Form der Ansaug- und Abflussventile und einem grösseren oder kleineren Spielraum des Ansaug- oder Abflussventils von ihren Ruhelagen bis

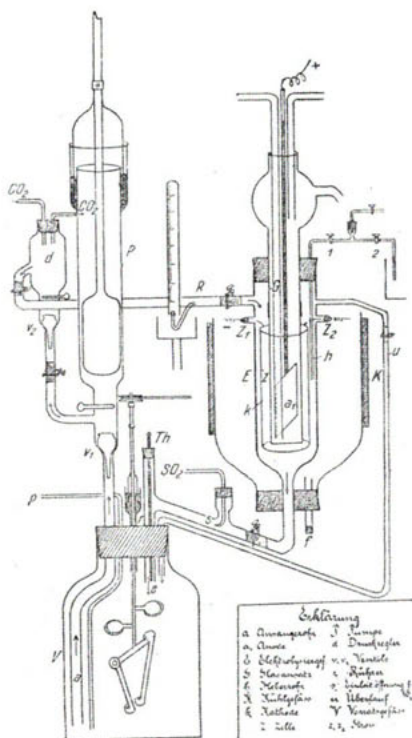


Fig. 7.

<sup>1)</sup> Diss. Dresden 1912; Z. f. Elektrochem. 18, 1025—1080 (1912).

zu ihrem maximalen Ausschlag. Nach vielen mühevollen Umänderungen ergab sich schliesslich folgendes Bild der Pumpe, das in mancher Beziehung eine Verbesserung des Prausnitzschen Modells darstellt (siehe *P* in der Figur der Gesamtapparatur und in Fig. 7). Der Pumpenstiefel ist etwa 30 cm lang. In demselben befindet sich ein Glaskolben, der möglichst gut in den Stiefel passt. Wie im folgenden auseinandergesetzt wird, ist es nicht nötig, dass der Kolben wasserdicht eingeschliffen ist. Der Kolben ist etwa 2.5 cm breit, 5 cm hoch und hat eine Hubhöhe von ca. 5 cm. An dem Kolbenstiel ist eine durch eine fixe Führung gehende Eisenstange eingesiegelt. Die treibende Kraft ist ein Elektromotor, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit durch entsprechenden Vorschaltwiderstand, bzw. geeignete Rollenübertragung auf ca. 60 Umdrehungen pro Minute geregelt ist. Die Pumpe konnte bei 60 Umdrehungen pro Minute etwa 1 Liter Flüssigkeit pro Minute fortschaffen. Die Bewegung des Motors *M*, bzw. der Rollen *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> wird durch eine Scheibe *S* mit Exzenter *e* (Fig. 8) auf die Kolbenstange der Pumpe übertragen.

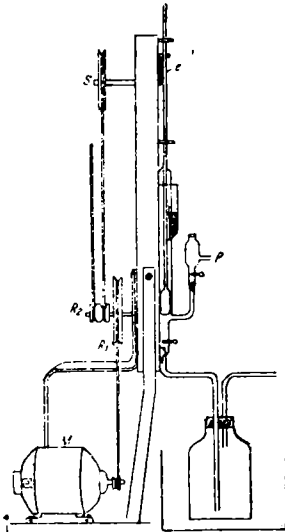


Fig. 8.

Zu einem sicheren Arbeiten der Pumpe ist unerlässlich, dass dieselbe vollständig unbeweglich in einem passend ausgeschnittenen, mit beschwertem Fuss versehenen Holzbrett eingelassen ist. Die Pumpe wird durch Schellen (mit Tuchunterlage) in dem Holzbrett festgehalten. Die Pumpenventile waren kleine mit Schwanz versehene Glaskügelchen, welche zum Teil mit Gummischlauch zwecks Vermeidung des Festhakens versehen waren. Die Flüssigkeit wird durch das Ventil *V*<sub>1</sub> angesaugt; zu Beginn des Saugens muss sich eine gewisse Flüssigkeitsmenge über dem Kolben befinden. Beim Ansaugen wird nun das Ventil *V*<sub>1</sub> in die Höhe gehoben, bis es gegen ein Glasstäbchen schlägt, beim Niedergang des Kolbens schliesst sich das Ventil und die Flüssigkeit wird seitlich in ein kleines Zwischengefäss, den Druckregler *d*, gedrückt, wo sich Ventil *V*<sub>2</sub> öffnet. Dann schliesst sich *V*<sub>2</sub> und neue Flüssigkeit wird durch *V*<sub>1</sub> angesaugt. Um nun gleichen Ansaug- bzw. Abflusswiderstand zu erzielen, wurde die starre Glasverbindung zwischen Pumpenstiefel und Druckregler durchschnitten und durch Gummischlauch mit Quetschhahn verbunden. Man hat es nun bequem in der Hand, den Widerstand so zu regulieren, dass ebensoviele Wasser angesaugt

wird, als abläuft. Man kann den Schlauchquerschnitt so wählen, dass gerade eine 2 bis 3 cm hohe Flüssigkeitssäule oberhalb des Kolbens andauernd stagniert, so dass ein genaues Anpassen des Kolbens an den Stiefel nicht erforderlich ist. Der Druckregler ist ein Glasgefäß von etwa 3 cm Breite und 4 cm Höhe. Die Flüssigkeit fließt unten am Druckregler seitlich ab. Damit nicht zu viel Gasblasen mitgerissen werden, ist noch ein Quetschhahn mit Gummischlauch am Abflussrohr so eingestellt, dass etwa die Hälfte des Gefäßes mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Es gelang auf diese Weise eine stundenlange automatische Zirkulation herzustellen, so dass die Pumpe ganz allgemein für Durchführung von Elektrolysen leicht zersetzlicher Stoffe brauchbar erscheint, weshalb sie etwas ausführlicher beschrieben wurde. Die übrige Versuchsanordnung der Elektrolyse ergibt sich aus Fig. 7 und 9.

Das Vorratsgefäß *V* bestand aus einer Flasche von ca. 500 ccm Inhalt. Durch den abschliessenden Gummistopfen war ein Rohr *a* zum Ansaugen für die Pumpe, ein Einflussrohr *e* für den Elektrolyten, der aus dem Elektrolysiergefäß kam, hindurchgeführt. Durch die Mitte des Stopfens ging ein Rührer *r* mit Quecksilberabschluss. Ferner befand sich noch ein Glasrohr *p* zwecks Entnehmen von Proben in dem Gefäß, das zu einer Bürette führte. Vom Vorratsgefäß, das sich in Eis-Kochsalzmischung befand, wurde die Flüssigkeit in die Pumpe gesaugt. Zwecks vollständigen Abschlusses der Luft wurde an der Pumpenstange eine Glasglocke befestigt, die sich in einem Quecksilberabschluss bewegte. Der Druckregler *d* fasste etwa 20 bis 30 ccm, das Abflussrohr desselben war möglichst tief angebracht, damit so wenig Flüssigkeit wie möglich ausserhalb der Kühlwirkung des Kältebades war. Am oberen Ende des Druckreglers wurde Kohlensäure eingeleitet, die soweit sie nicht von der Flüssigkeit mitgerissen wurde, in der in der Fig. 7 ersichtlichen Weise in den Raum oberhalb des Pumpenkolbens eindrang und eventuell durch den Quecksilberabschluss in die Atmosphäre gelangte. Aus dem Druckregler floss die Flüssigkeit in das gläserne Elektrolysiergefäß *F* von 6 cm Durchmesser und etwa 20 cm Höhe, passierte daselbst den Kathodenraum und floss von dort in das Vorratsgefäß *V* zurück. Um auch eine möglichst selbsttätige Regulierung des Flüssigkeitsniveaus im Kathodenraum zu erzielen, war am Elektrolysiergefäß ein Überlauf *u* angebracht, der ebenfalls in das Vorratsgefäß geführt wurde. Eine mit Quetschhahn versehene Schlauchverbindung in der Rohrleitung zwischen Elektrolysier- und Vorratsgefäß erlaubte eine weitere Regulierung der Flüssigkeitsmenge im Kathodenraum des Elektrolysiergefäßes *E*. Das Elektrolysiergefäß war durch einen Stopfen

verschlossen, der in der Mitte eine Durchbohrung für die den Anodenraum vorstellende poröse Tonzelle *Z*, bzw. ihre gläserne Verlängerung hatte. Um die Tonzelle möglichst auszunutzen, wurde sie vollständig in das Elektrolyisiergefäss getaucht und an ihrem oberen Ende mit einer nur wenig engeren Glasröhre *G* verkittet, die dann durch den Stopfen vollständig dicht geführt werden konnte. Um eine möglichst wirksame Kühlung zu erzielen, ist es zweckmässig, auch die in dem Anodenraum entwickelte Joulesche Stromwärme durch Flüssigkeitszirkulation samt Kühlung möglichst rasch abzuführen. Der Kreislauf der Anodenflüssigkeit ging von der Pumpe  $P_2$  (Fig. 9) über das Kühlgefäss *a* in den Anodenraum des Elektrolyisiergefässes und von dort wieder zur Pumpe  $P_2$  zurück. Die Glasröhre *G* des Anodenraumes trug am oberen Ende einen kugelförmig erweiterten Aufsatz mit seitlichem Überlauf, so dass bei nicht ganz regelmässigem Arbeiten der Pumpe ein Ansammeln der Anodenflüssigkeit nicht zu einem Überfliessen der Anodenlauge aus dem Anodenraum führen konnte, sondern nur ein Abfliessen der Anodenlauge, die dann für die weitere Zirkulation ausschied, vermittels des Überlaufes eintrat. In dem Anodenraum befand sich ferner ein Einfluss- und Abflussrohr für die zirkulierende Anodenflüssigkeit und endlich die den Strom zuführende Platinblechelektrode (4 mal 3 cm). Die Elektrode des Kathodenraumes war ein Zylinder z. B. aus Bleiblech von 10 cm Höhe und 15 cm Umfang. Der Elektrodenzylinder lag an der Glaswandung des Elektrolyisiergefässes ziemlich unmittelbar an und liess auch bis zur Tonzelle nur einen Spielraum von 3 mm frei. Es waren dadurch nur ca. 50 ccm der Kathodenflüssigkeit während der Zirkulation im Kathodenraum vorhanden. Die Stromzuleitungen zur Kathode wurden durch seitlich am Elektrolyisiergefäss angebrachte Ansätze geführt, so dass der obere Stopfen ausser einer dünnen Bohrung zwecks Potentialmessung nur noch eine weitere Durchbohrung für den Anodenraum hatte und vollständig dicht schloss. In der Fig. 7 ist noch ein dünnes, ca. 2 mm starkes Heberrohr *h* eingezeichnet, das für die später zu beschreibende Potentialmessung dient.

Das Elektrolyisiergefäss wurde von aussen intensiv durch Eis-Kochsalz gekühlt. Kühlmantel *K* bestand aus einer Flasche, deren Boden abgesprengt war und hatte eine gute Isolierung von Filz<sup>1)</sup>. Er umgab das Elektrolyisiergefäss wie aus Fig. 7 ersichtlich. Das Kühlwasser konnte von Zeit zu Zeit durch ein Glasrohr *f* abgelassen werden. Die Anodenflüssigkeit wurde, wie bereits erwähnt, ebenfalls durch eine Pumpe  $P_2$  in Zirkulation gehalten, floss von  $P_2$  aus in ein Gefäss *A* (Fig. 9), das

<sup>1)</sup> In derselben Weise war das Kühlgefäss des Vorratsgefässes isoliert.



aussen von einem Kühlmantel mit  $\text{NaCl}$  und Eis umgeben und innen mit einem Rührer versehen war. Von da aus strömte die Anodenflüssigkeit wieder in die Zelle zurück. Das Zirkulierenlassen der Anodenflüssigkeit trug wesentlich zur Temperaturerniedrigung bei und hatte auch den Vorteil, dass man die Anodenlauge infolge des grossen Gesamtvolumens (ca. 1 Liter) während des Versuches nicht zu erneuern brauchte.

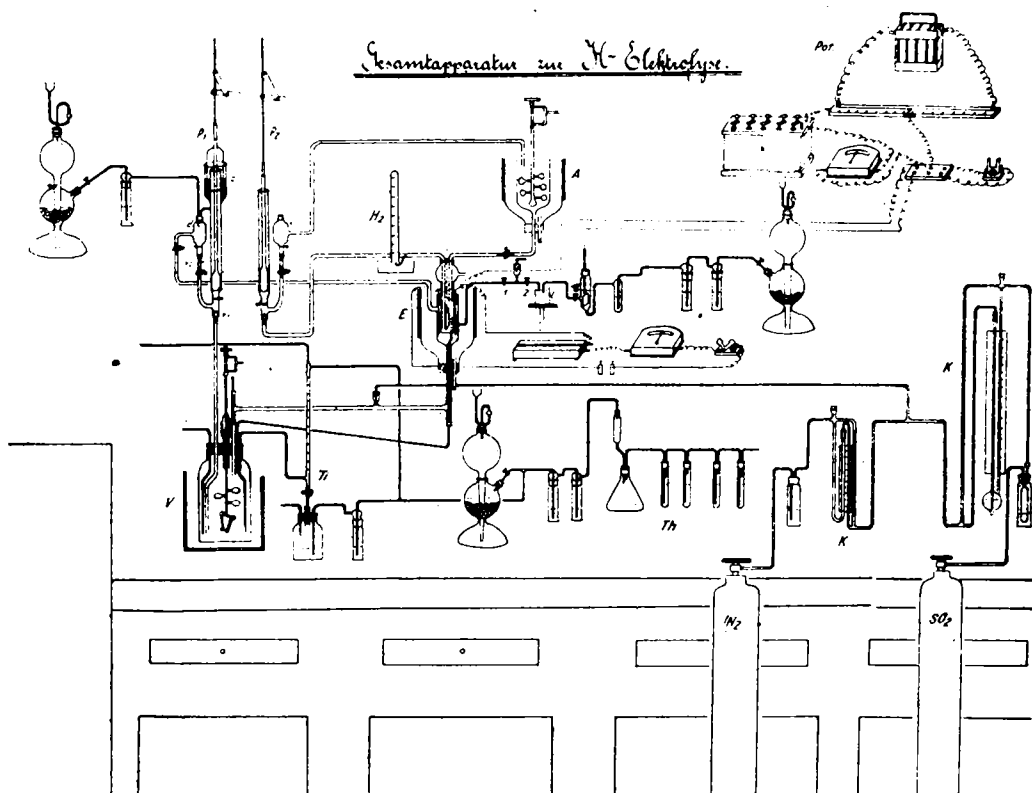


Fig. 9.

Erklärung: A Anodengefäss, E Elektrolysiertgefäss,  $\alpha_1$  Wasserstoffentwicklung, K Kapomeser,  $P_1, P_2$  Pumpe, d Druckregler,  $v_1, v_2$  Ventile, G Gasglocke, Pot. Potentialmessung, Th Thiosulfatbestimmung, T Titration, V Vorratsgefäss. Maßstab ca. 1:7.

Durch die geschilderte Anordnung stieg bei Strömen von 5 bis 6 Amp. die Temperatur während der ganzen Dauer der Elektrolyse nicht über  $8^\circ$ , bei sorgfältigster oftmaliger Erneuerung des Kühlgemisches sogar nicht über  $0^\circ$ , was für die erfolgreiche Durchführung der Elektrolyse nicht unwichtig ist.

Was den Luftabschluss anbetrifft, so erwies es sich nach vielen Versuchen als genügend, die Kohlensäure oben beim Druckregler d einzuleiten, wenn die Verschlüsse an dem Pumpentiefel und an dem

Rührer des Vorratsgefäßes mit Quecksilber abgesperrt waren. Die von der am Druckregler *d* abfließenden Kathodenflüssigkeit mitgerissene, nach dem Elektrolysiergefäß *E*, bzw. nach dem Vorratsgefäß *V* gelangende Kohlensäure entwich dann an dem Quecksilberverschluss des Pumpentiefels, bzw. an dem Rührer des Vorratsgefäßes.

Als Stromquelle wurde eine Akkumulatorenbatterie von 32 Volt benutzt, als Strommesser diente ein Milliampèremeter von Siemens & Halske mit entsprechendem Nebenschluss. Die Gesamtanordnung der Apparatur ist in Fig. 9 in schematischer Weise veranschaulicht und aus der der Figur beigefügten Erklärung ohne weiteres verständlich.

Das Kathodenpotential wurde gegen eine  $\frac{1}{10}$ -norm. Wasserstoffelektrode gemessen. In dem Gefäß *L*, das die Leitung zwischen der Wasserstoffelektrode und dem unmittelbar von der Kathode kommenden Heberrohr vermittelte, befand sich  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$ . Die Kathodenflüssigkeit wurde bei offenem Hahn 1 und geschlossenem Hahn 2 in den kleinen Glasansatz gesaugt, der sich zwischen 1 und 2 befand. Dann wurde 1 geschlossen und 2 solange geöffnet, bis die durch 2 ablaufende Flüssigkeit den Kontakt zwischen Elektrolysiergefäß und Wasserstoffelektrode herstellte. Die Hähne konnten bei der Potentialmessung geschlossen bleiben. Die Potentialmessung wurde mittels eines Kompensationsapparates der Firma Hartmann & Braun (Konstruktion Bruger)<sup>1)</sup> vorgenommen. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Galvanometer von Siemens & Halske ( $10^{-9}$  Amp.). In Fig. 9 ist der Einfachheit halber statt des Kompensationsapparates die Poggendorffsche Kompensationsschaltung gezeichnet.

Um den entwickelten Wasserstoff zu messen, wurde an dem Zuflussrohr *R* des Kathodenraumes ein Glasansatz zum Auffangen des Gases in einem Eudiometer (Fig. 7) angebracht. Dieser Glasansatz war für gewöhnlich verschlossen. Sollte der Wasserstoff gemessen werden, so wurde einen Augenblick der Strom unterbrochen, der Glasansatz geöffnet, entsprechende aus der Zeichnung ersichtliche Quetschhähne geschlossen, der Strom neuerdings eingeschaltet und die entwickelte Gasmenge über mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in einem Eudiometer aufgefangen.

Mit der bisher geschilderten Apparatur wurde nun in der folgenden Weise gearbeitet. Das Vorratsgefäß wurde mit Bisulfitlösung gefüllt und unter Rühren auf 0° abgekühlt. Ebenso wurde das Vorratsgefäß der Anodenflüssigkeit mit dieser gefüllt und auf 0° gebracht. Dann wurden die Pumpen in Tätigkeit gesetzt,  $CO_2$  eingeleitet und nach erfolgter automatischer Regulierung der Flüssigkeitsströme der elektrische

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 1, 167—168 (1900).

Strom eingeschaltet. Die sich einstellende Temperatur wurde an einem in das Vorratsgefäß eingeführten Thermometer *Th* abgelesen, in gemessenen Zeitabständen die Kathodenpotentiale bestimmt und Proben der Kathodenlauge aus dem Vorratsgefäß in die Bürette *Ti* gesaugt und auf Hydrosulfit und Thiosulfat untersucht. Die Wasserstoffentwicklung wurde am Schluss des Versuches durch 2 Minuten gemessen und nach Abstellen des Stromes die Kathodenlauge noch  $\frac{1}{2}$  Stunde weiter zirkulieren gelassen, um aus der Konstanz der Hydrosulfitkonzentration auf Dichtigkeit der Apparatur während des abgelaufenen Versuches schliessen zu können.

Es stellte sich bald heraus, dass es vorteilhaft war,  $SO_2$  in den Katholyten einzuleiten, um das allmähliche Alkalisichwerden der Flüssigkeit zu verhindern, bzw. die Bisulfitkonzentration konstant zu halten. Die  $SO_2$  wurde einer Bombe entnommen und mit der ca. vierfachen Menge luftfreien Stickstoff gemischt, durch eine dünne Glasspitze, die in die Verbindungsröhre zwischen Elektrolysier- und Vorratsgefäß *V* eingeführt war, in die Flüssigkeit geleitet (siehe *s* in Fig. 7). Die Art des Einleitens ermöglichte ein regelmässiges Abreissen der Gasbläschen, so dass jede Partie der Flüssigkeit ziemlich gleiche Mengen  $SO_2$  absorbierte. Zur Messung der hindurchgeschickten  $SO_2$ - und  $N_2$ -Mengen wurde ein Kapomesser verwendet, wie er von Ubbelohde und Hofsäss<sup>1)</sup> konstruiert wurde und von der Firma Desaga geliefert wird.

Der Kapomesser (Fig. 10) besteht aus einem weiten Gaseinleitungsrohr und einem weiten Gasableitungsrohr, zwischen denen die Verbindung durch eine Kapillare von passend gewählter Länge und passend gewähltem Durchmesser hergestellt wird. Das unter Druck einströmende Gas ist also gezwungen, die einen beträchtlichen Reibungswiderstand darstellende Kapillare zu passieren. Die pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömende Gasmenge wird offenbar der Druckdifferenz des Gases an der Ein- und Austrittsstelle der Kapillare proportional sein. Um also

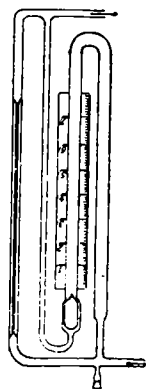


Fig. 10.

erkennen zu können, dass durch eine bestimmte Kapillare eine ganz bestimmte Gasmenge pro Zeiteinheit hindurchströmt, braucht man nur die erwähnte Druckdifferenz durch ein der Kapillare parallel geschaltetes, z. B. mit Wasser gefülltes Manometer, zu messen.

Der Apparat wurde in der Weise geeicht, dass die während bestimmter Zeiten hindurchgeschickten Mengen  $SO_2$  in einem Gasometer

<sup>1)</sup> Mitteilungen aus dem chem.-techn. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe 1912.

Tabelle 10.  
Elektrode

Zeit in Minuten	Temp. °	Q in Coulomb	Volum in ccm	$g. Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$g. Na_2S_2O_5$ in 100 ccm	$g. Na_2S_2O_5$ a in $v$ ccm	$g. Na_2S_2O_5$ b in $v$ ccm	$B = \frac{b}{158}$	$B_{AB}$	$\frac{A_r}{174} = 2B_s$	
0—60	4	21600	495	1.5	0.7	7.5	3.5	0.022	0.002	0.001	
0—120			490	2.7	1.4	13.5	7.0				
0—180			480	3.5	2.1	17.2	10.2				
0—240			470	4.2	2.8	20.5	13.6				
0—300			465	4.75	3.7	23.2	17.9				
60—120	6	108000	1.2	0.7	6.0	3.5	0.023	0.003	0.00		
120—180			8	21600	0.8	0.7	3.7	3.2	0.020	0.005	0.01
180—240			9	21600	0.7	0.7	3.3	3.4	0.021	0.007	0.01
240—300			10	21600	0.55	0.9	2.7	4.3	0.027	0.010	0.02

aufgefangen und der zugehörige konstant gehaltene<sup>1)</sup> treibende Druckunterschied am Manometer abgelesen wurde. Durch Variation der Länge, bzw. des Durchmessers der Kapillare kann der Messbereich des Apparates beliebig verändert werden.

#### Analytisches.

Die Titration des Hydrosulfits wurde wie bei den Zersetzungsversuchen beschrieben ausgeführt. Ebenso die Thiosulfatbestimmungen, nur mit dem Unterschied, dass die der Bürette entnommene Probe mit  $H_2O$  auf das ca. 5- bis 10fache verdünnt und dann erst in überschüssige Jodlösung fließen gelassen wurde. Es traten sonst, scheinbar durch die konzentrierte Bisulfidlösung veranlasst, Schwankungen in den Thiosulfatbestimmungen auf, die einen zuverlässigen Schluss auf den wahren Gehalt an  $Na_2S_2O_3$  nicht zuließen. Die Verdünnung geschah derart, dass ein Tropftrichter zuerst evakuiert, dann mit  $CO_2$  gefüllt und rasch ca. 20 ccm  $H_2O$  hineingebracht wurden. Hierauf wurden 2.5 ccm der zu untersuchenden Lösung in den Tropftrichter fließen gelassen, der Trichter schnell mit einem Gummistopfen, der ein  $CO_2$ -Einleitungsrohr trug, verschlossen, geschüttelt und dann unter Nachströmen von  $CO_2$  in das Jod fließen gelassen.

#### Berechnung der Versuche.

Um die Art der Berechnung der Versuche zu veranschaulichen, sei als Beispiel Versuch 134 mitgeteilt, der bei glatter Platinkathode

<sup>1)</sup> Die Druckdifferenz wurde durch Variation der Bombenöffnung innerhalb 1 cm Wassersäule, bzw. auf 2% der pro Stunde ausströmenden Gasmenge (5 Liter), konstant gehalten.

(Versuch 134.)

Pt blank.

$\frac{Q}{B + B_{AB} - B_2}$ in % des Stromes	$\frac{B_1 \cdot 2F \cdot 100}{Q}$ in % des Stromes	$A = \frac{a}{174}$	$\frac{A \cdot 2F \cdot 100}{Q}$ in % des Stromes	$A_{AB}$	$\frac{A_{AB} \cdot 2F \cdot 100}{Q}$ in % des Stromes	$\frac{\Sigma = A + A_{AB} + A_r + B_1}{\Sigma 2F \cdot 100}$ in % des Stromes	$\frac{H_2}{H_2}$ in % des Stromes	Summe $\Sigma$		
1	0.024	21	0.043	38	0.001	1	0.069	61	10	92
9	0.114	20	0.132	21	0.030	5	0.326	57	14	91
4	0.023	20	0.034	30	0.004	4	0.065	57	12	89
9	0.020	17	0.021	19	0.007	6	0.058	51	13	81
12	0.021	18	0.019	17	0.008	7	0.062	55	14	87
18	0.027	24	0.015	14	0.010	9	0.072	63	15	102

unter Einleiten von 4 Liter  $SO_2$  pro Stunde mit 25%iger Bisulfidlauge ausgeführt wurde (Tabelle 10). Die Stromstärke betrug während des ganzen Versuches 6 Amp. In Kolumne 1 sind zunächst die Gesamtzeiten vom Beginn der Elektrolyse bis zu der entsprechenden Titration, bzw. die Zeiträume zwischen den einzelnen Titrationsen verzeichnet. Kolumne 2 enthält die zugehörige Durchschnittstemperatur. Die nächste Kolumne enthält die durchgeschickten Coulombs. Spalte 4 gibt das Volumen der Kathodenflüssigkeit in ccm an; es ist hierbei zu berücksichtigen, dass bei jeder Titration (Hydrosulfit- und Thiosulfatbestimmung zusammen) 10 ccm des Elektrolyten verbraucht werden, die aber durch teilweise Kataphorese von der Anodenflüssigkeit her wieder ausgeglichen werden, so dass in der Tat das Volumen nach jeder Titration nur um 5 ccm abnimmt. Die nächste Kolumne enthält die Gramme Hydrosulfit in 100 ccm Kathodenflüssigkeit, wie sie direkt durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat festgestellt worden sind. Kolumne 6 enthält die Gramme Thiosulfat in 100 ccm, durch Reduktion einer Probe mit Aluminium bestimmt<sup>1)</sup>. a in der nächsten Kolumne bedeutet die Anzahl Gramme Hydrosulfit in der gesamten Lösung. Will man die Gesamtmenge Hydrosulfit bestimmen, die im Lauf der ganzen Elektrolyse z. B. von 0 bis 400 Min. auftritt, so genügt es nicht, die Anzahl Gramme, die am Schluss der Elektrolyse in 1 ccm gefunden sind, mit dem zum Ende

<sup>1)</sup> Die in der Tabelle verzeichneten Thiosulfatwerte sind aus den direkt gefundenen graphisch ermittelt. In Fig. 11 sind die direkt gefundenen Thiosulfatwerte als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten als Abszissen eingetragen und eine mittlere gerade Linie durch die Thiosulfatpunkte gelegt. Aus der geraden Linie sind dann die in obiger Tabelle verzeichneten Thiosulfatwerte abgelesen.

der Elektrolyse gehörigen  $v$  zu multiplizieren, sondern man muss auch noch die bei den einzelnen Titrations verloren gegangenen Mengen Hydrosulfit in Betracht ziehen, und entsprechend in Anrechnung bringen. Die in den Zwischenzeiten sich anhäufenden Hydrosulfitmengen erhält man dann aus der Differenz der bis zu den entsprechenden Gesamtzeiten auftretenden Hydrosulfitmengen. Dasselbe ist bei der Berechnung des gefundenen Thiosulfats  $b$  zu beachten, das in Kolumne 8 verzeichnet ist. Die nächste Kolumne enthält das vorgefundene Thiosulfat  $B$  in Molen ausgedrückt. Kolumne 10 enthält das abgewanderte Thiosulfat  $B_{AB}$  ebenfalls in Molen. Die Berechnung des abgewanderten Thiosulfats sei gleich mit der Berechnung des in Spalte 17 verzeichneten abgewanderten Hydrosulfits  $A_{AB}$  erläutert.

Um die Abwanderung des Thiosulfats und Hydrosulfits angenähert zu berechnen, sei hervorgehoben, dass der Transport der Elektrizität in

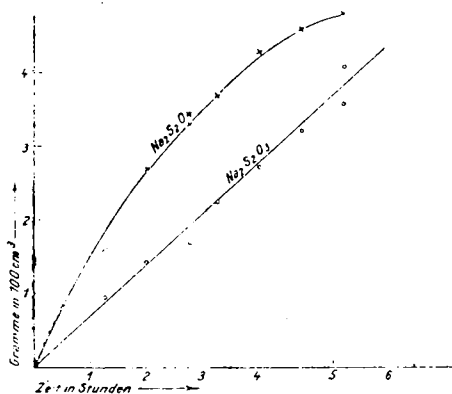


Fig. 11.

nahezu gleicher Weise von den in der Kathodenlauge befindlichen positiven und negativen Ionen besorgt wird. Die Beweglichkeit des Natriumions ist bei Zimmertemperatur nämlich 51 reziproke Ohm, die des Bisulfitions 52 reziproke Ohm. Da nun das in hoher Konzentration vorhandene Bisulfid den grössten Teil des Stromes transportiert, so kann mit genügender Annäherung angenommen werden, dass die halbe, einen Leiterquerschnitt passierende Elektrizitätsmenge von den positiven und die andere Hälfte von den negativen Ionen transportiert wird. Der Anteil  $x$  der negativen Elektrizität, der durch das Hydrosulfition  $\bar{S}_2\bar{O}_4$  transportiert wird, lässt sich berechnen, wenn man das Produkt aus Beweglichkeit des Hydrosulfitions und seiner Konzentration in elektrischen Äquivalenten durch die Summe der Produkte aus den Beweglichkeiten von Bisulfid und Thiosulfation mit ihren elektrischen Äquivalenten dividiert. Da die Bisulfidkonzentration infolge Neutralisation der entstehenden  $NaOH$  durch eingeleitete  $SO_2$  während der ganzen Elektrolyse so gut wie konstant ist und auch die Thiosulfatkonzentration sich nur wenig ändert, so variiert die Grösse der Überführung nur mit der Grösse der Hydrosulfitkonzentration, bzw. bei der Überführung des

Thiosulfats nur mit der Konzentration des letzteren. In der folgenden Tabelle ist nun die Grösse des Stromanteils, der durch das Hydrosulfit transportiert wird, unter der Annahme eines Zahlenwertes von  $\eta_{H\bar{S}O_3} = 0.3$  (elektrische Äquivalente pro 100 ccm, d. h. 25% Bisulfittlösung) und  $\eta_{\bar{S}_2O_3} = 0.025$  (elektrische Äquivalente pro 100 ccm, d. h. 2% ige Thiosulfatlösung) nach der Formel:

$$\frac{\eta_{\bar{S}_2O_3} \cdot 69}{\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2O_3} \cdot 85} = x$$

für die verschiedenen Hydrosulfitkonzentrationen berechnet.

Tabelle 11.

$g Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$\eta_{\bar{S}_2O_4}$	$\eta_{\bar{S}_2O_4} \cdot 69$	$\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52$	$x = \frac{\eta_{\bar{S}_2O_4} \cdot 69 \cdot 100}{\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2O_4} \cdot 85}$
1	0.012	0.8	15.6	4.5%
3	0.036	2.4	15.6	14
5	0.058	3.8	15.6	23
7	0.080	5.5	15.6	32

Die Beweglichkeit der einzelnen Ionengattungen sind der Abhandlung von K. Jellinek<sup>1)</sup> entnommen. Eine Erhöhung oder Verminderung der Thiosulfatkonzentrationen um 2% bedingt erst eine Verände-

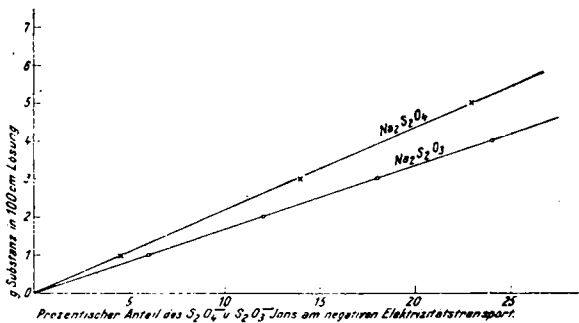


Fig. 12.

rung der von Hydrosulfit transportierten Elektrizitätsmengen um 0.5%, bzw. von 0.25% des gesamten Stromes. Die erhaltenen Zahlenwerte von  $x$  sind in Fig. 12 als Abszissen aufgetragen, während die zugehörigen Konzentrationen an Hydrosulfit als Ordinaten eingezeichnet sind.

Ebenso sind die in Tabelle 12 verzeichneten Zahlen  $y$  für die Überführung des Thiosulfats nach der Formel:

$$y = \frac{\eta_{\bar{S}_2O_3} \cdot 85}{\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2O_4} \cdot 69}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 257—354 (1911).

unter der Annahme des Zahlenwertes  $\eta_{H\bar{S}O_3} = 0.3$  (elektrische Äquivalente in 100 ccm, d. h. 25% Bisulfittlösung) und der Zahlenwerte für  $\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} = 0.012, 0.036, 0.050$  und  $0.080$  (elektrische Äquivalente in 100 ccm, d. h. 1, 3, 5, 7% Hydrosulfittlösung) berechnet. Die  $\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4}$ -Werte wurden für einen bestimmten Wert von  $\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3}$  so gewählt, wie sie für gewöhnlich bei den Elektrolysen zusammen auftraten. Wie man sieht, spielt die Überführung des Hydrosulfits und Thiosulfats schon eine ziemlich beträchtliche Rolle, da bei 7%igen Hydrosulfittlösungen, die z. B. 4 g Thiosulfat in 100 ccm enthalten, schon 25% des gesamten hindurchgeschickten Stromes durch diese beiden Ionengattungen transportiert wurden.

Tabelle 12.

$g Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} \cdot 85$	$\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52$	$\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69$	$y = \frac{\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} \cdot 85 \cdot 100}{\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69}$
1	1.1	15.6	0.8 (1%)	6%
2	2.2	15.6	2.4 (3%)	12
3	3.3	15.6	3.8 (5%)	18
4	4.4	15.6	5.5 (7%)	24

Wir kehren nunmehr wieder zu Tabelle 10 zurück. Bei der Berechnung der Menge abgewandelter Thiosulfatmole in Kolumne 10 sind als massgebende Konzentrationen für Thiosulfat (bzw. in Kolumne 17 für Hydrosulfit) immer die Mittelwerte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Titrationen verwendet. Die diesen Mittelwerten entsprechend gewählten Werte von  $x$  und  $y$  ergeben durch Multiplikation mit  $\frac{Q}{4F} \cdot 158$ , bzw.  $\frac{Q}{4F} \cdot 174$  die in Kolumne 10, bzw. 17 verzeichneten Werte von  $B_{AB}$  und  $A_{AB}$ .

Kolumne 11 (Tabelle 10) enthält die Mole Hydrosulfit, die in den entsprechenden Zeitabschnitten an der Einleitungsstelle der schwefligen Säure und auch in der ganzen übrigen Bisulfittlösung auf rein chemischem Wege zersetzt wurden.

Das Einleiten der schwefligen Säure in die stets ca. 25%ige Bisulfittlösung ging bei den mitgeteilten Elektrolysen immer in derselben Weise vor sich. Die Grösse der Hydrosulfitzersetzung durch gesonderte Versuche wurde in der Weise bestimmt, dass 25%ige bisulfithaltige Hydrosulfittlösungen verschiedener Konzentration unter Einleiten von schwefliger Säure zirkulieren gelassen und die Zersetzung mit der Zeit verfolgt wurde. Versuch 154 und 155 (Tabelle 13 und 14) geben darüber Aufschluss.



Tabelle 13 (Versuch 154).

$NaHSO_3$  24%. 5.0 Liter  $SO_2$  pro Stunde.

$t$ in Minuten	Temp.°	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm $a - x$	$x$	$k$
0	5	5.27	0	
45	4	4.68	0.59	0.00053
	7	4.43	0.84	0.00055
100	8	4.23	1.04	0.00047

Tabelle 14 (Versuch 155).

$NaHSO_3$  24%. 5.5 Liter  $SO_2$  pro Stunde.

$t$ in Minuten	Temp.°	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm $a - x$	$x$	$k$
0	5	3.34	0	
30	9	3.14	0.20	0.00063
60	8	2.94	0.40	0.00067
90	7	2.75	0.59	0.00071

Es wurden 5 Liter  $SO_2$ , mit ca. 12 Liter Stickstoff gemischt, pro Stunde eingeleitet. Durch allmähliches Zutropfenlassen der entsprechenden Menge Natronlauge wurde ein Sauerwerden der Lösung über den Bisulfitpunkt hinaus verhütet.

Die bimolekularen Zersetzungskonstanten wurden berechnet und aus beiden Versuchen der mittlere  $k$ -Wert 0.00060 genommen. Die pro Minute in der bisulfit-sauren Lösung bestimmter Hydrosulfitkonzentration zersetzte Hydrosulfitmenge ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

und durch Multiplikation mit 60 mit genügender Annäherung die pro Stunde zersetzte Hydrosulfitmenge. In Tabelle 15 sind für verschiedene Hydrosulfitkonzentrationen die zersetzten Mole Hydrosulfit pro 500 ccm Flüssigkeit und pro Stunde berechnet. Die zersetzten Mole  $A_x$  Hydrosulfit pro 500 ccm und pro Stunde sind in Fig. 13 als Ordinaten, die zugehörigen Hydrosulfitkonzentrationen als Abszissen aufgetragen.

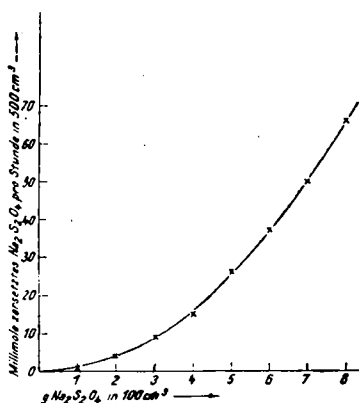
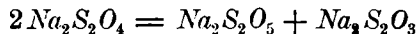


Fig. 13.

Tabelle 15.

g $Na_2O_2O_4$ in 100 ccm	g $Na_2S_2O_4$ pro Stunde zersetzt in 100 ccm	Mole $Na_2S_2O_4$ zersetzt in 500 ccm pro Stunde
1	0.03	0.001
2	0.13	0.004
3	0.32	0.009
4	0.57	0.015
5	0.90	0.026
6	1.3	0.037
7	1.75	0.050
8	2.30	0.066

Es wurden nun zunächst die in den einzelnen Zeitabschnitten zwischen zwei Titrationen zersetzten Hydrosulfitmengen durch Multiplikation des für den Hydrosulfitdurchschnittswert gültigen Zersetzungswertes mit der Dauer des Zeitabschnittes ermittelt, und der für die gesamte Elektrolysendauer gültige Zersetzungswert durch Summierung der in den einzelnen Zeitabschnitten zersetzten Hydrosulfitmengen bestimmt<sup>1)</sup>. Die Anzahl  $A_z$ -Mole zersetztes Hydrosulfit muss gleich der doppelten Anzahl  $B_2$  der durch Zersetzung entstandenen Thiosulfatmole sein, da ja nach Reaktionsgleichung:



aus zwei Molen Hydrosulfit ein Mol Thiosulfat entsteht.

Kolumne 12 (Tabelle 10) enthält die Prozente des Stromes, die auf Bildung des zersetzten Hydrosulfits verwandt wurden. Sie wurden nach der Formel:

$$\frac{A_z \cdot 2F \cdot 100}{Q}$$

berechnet. In der nächsten Kolumne von Tabelle 10 stehen nun die durch elektrolitische Reduktion von Hydrosulfit entstandenen Thiosulfatmengen  $B_1$  in Molen. Die Berechnung derselben geschieht nach folgender Überlegung. Die Gesamtmenge des überhaupt gebildeten Thiosulfats ergibt sich aus der Summe des direkt bestimmten, also  $B$ , vermehrt um die Menge  $B_{AB}$  des abgewanderten Thiosulfats, die sich ja der Bestimmung entzogen hat. Ziehen wir nun davon das durch Zersetzung des Hydrosulfits beim Einleiten von schwefliger Säure entstandene Thiosulfat  $B_2$  ab, so muss der Rest durch elektrolitische Reduktion des Hydrosulfits entstanden sein. In der nächsten Spalte der Tabelle sind die Prozente des Stromes verzeichnet, welche auf die

<sup>1)</sup> Bei den Versuchen, bei denen keine  $SO_2$  eingeleitet wurde, ist die zersetzte Hydrosulfitmenge in analoger Weise unter Zugrundelegung des bei 25% igem Bisulfit und 5° gültigen früher ermittelten  $k$ -Wertes von 0.00025 bestimmt.

elektrolytische Thiosulfatbildung verwendet wurden. Bedenkt man, dass Reduktion von 1 Mol Hydrosulfit  $2F$  erfordert, so ergibt sich für die zur Reduktion des Hydrosulfit verwendeten Stromprozent die Formel:  $\frac{B_1 \cdot 2F \cdot 100}{Q}$ . Spalte 15 (Tabelle 10) zeigt das tatsächlich durch Titration mit Kupfersulfat gefundene Hydrosulfit  $A$  in Molen für die gesamte Kathodenflüssigkeit an. Die nächste Spalte zeigt die Prozente des Stromes, welche für die Bildung der tatsächlich vorgefundenen Hydrosulfitmenge verwendet wurden und sich aus der Formel:

$$\frac{A \cdot 2F \cdot 100}{Q}$$

ergeben. Spalte 17 verzeichnet die abgewanderten Hydrosulfitmengen  $A_{AB}$  in Molen, deren Berechnung bereits auseinandergesetzt ist, bzw. die entsprechenden Stromprozent sind in der nächsten Spalte nach der Formel:

$$\frac{A_{AB} \cdot 2F \cdot 100}{Q}$$

ausgerechnet. Will man nun die Summe  $\Sigma$  des insgesamt durch den Strom gebildeten Hydrosulfits berechnen, so muss man berücksichtigen, dass zu der tatsächlich gefundenen Hydrosulfitmenge noch das abgewanderte Hydrosulfit, bzw. das zur Reduktion zu Thiosulfat verwandte und endlich das durch rein chemische Zersetzung verloren gegangene hinzukommt. Die Summe Mole überhaupt gebildeten Hydrosulfits, wie sie in Kolonne 19 verzeichnet sind, wurden durch Addition von  $A$ ,  $A_{AB}$ ,  $B_1$  und  $2B_2 = A_x$  erhalten. In der nächsten Spalte sind die gesamten Prozente des Stromes nach der Formel:

$$\frac{\Sigma \cdot 2F \cdot 100}{Q}$$

ausgerechnet, die auf elektrolytische Hydrosulfitbildung verwendet wurden<sup>1)</sup>.

Endlich sind in der drittletzten Kolonne die auf Wasserstoffentwicklung verwendeten Stromprozent angegeben, die bei den meisten Versuchen nur am Schluss der Elektrolyse gemessen und für die Zwischenzeiten entsprechend in Rechnung gesetzt wurden. In den meisten Fällen steigt die Wasserstoffentwicklung während der ganzen Zeitdauer der Elektrolyse nur wenig an, da die Bisulfitkonzentration durch das Einleiten von schwefliger Säure konstant gehalten wird, also ein stärkeres Alkalisichwerden der Flüssigkeit nicht stattfindet. Bei Versuch 129

<sup>1)</sup> Für die durch den Strom weiter reduzierten Hydrosulfitmole sind ebenfalls nur  $2F$  aufzuwenden, da der zur Weiterreduktion des Hydrosulfits verwendete Stromanteil bereits in Kolonne 14 berücksichtigt wurde.

wurde z. B. nach 2 Stunden eine Wasserstoffentwicklung von 12 Stromprozenten, nach 4 Stunden eine solche von 19% gemessen. Ein ähnlich geringes Ansteigen zeigt sich auch bei anderen Versuchen. Die vorletzte Spalte enthält endlich die Gesamtsumme  $S$  der nach ihrer Verwendungsweise aufgeklärten Stromprocente, die sich aus der Summe der Stromanteile für insgesamt gebildetes Hydrosulfit  $\Sigma$ , für Wasserstoff und für Reduktion von Hydrosulfit zu Thiosulfat zusammensetzt. Bei den meisten Versuchen wurden auch die Kathodenpotentiale gegen eine  $1/10$ -norm. Wasserstoffelektrode gemessen.

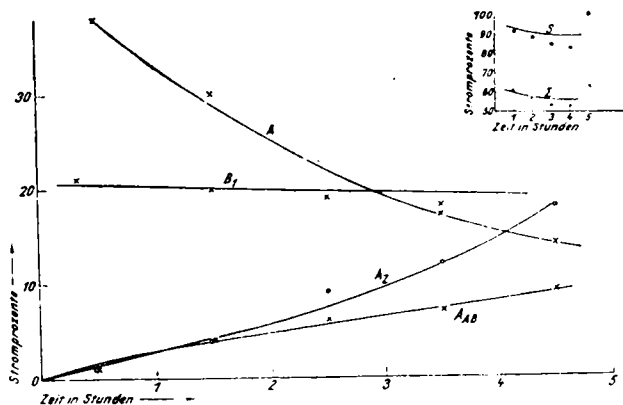


Fig. 14.

Ein anschauliches Bild von den Vorgängen bei der Elektrolyse geben Fig. 11 und 14. Die erste Figur enthält das tatsächlich vorgefundene Hydrosulfit bzw. Thiosulfat, beide in Grammen pro 100 ccm Lösung in Abhängigkeit von der Zeit. Die zweite Figur zeigt die Abhängigkeit der für verschiedene Zwecke verwendeten Stromprocente von der Zeit. Es sind die Stromprocente für tatsächlich vorgefundenes, abgewandertes, rein chemisch zersetztes und elektrolytisch reduziertes Hydrosulfit eingetragen, und zwar sind die für einen bestimmten Zeitabschnitt gültigen Stromprocente der Elektrolysentabellen als Ordinaten zu den mittleren Punkten des entsprechenden Zeitabschnittes als Abszissen genommen. Das gleiche gilt für die auf Wasserstoffentwicklung verwendeten Stromprocente. Die insgesamt auf Hydrosulfitbildung verwendeten Stromprocente  $\Sigma$  und die Gesamtbilanz  $S$  des Stromes ist in verkleinertem Maßstab jeder Figur rechts oben beigelegt.

Sämtliche Elektrolysen wurden wie Versuch 134 in Tabelle 10 und Fig. 11 und 14 bearbeitet. Die Elektrolysen sind nach dem für die Kathoden verwendeten Material geordnet im folgenden mitgeteilt. Es

wurde zunächst glattes und platinirtes Platin genommen. Die Elektrode bestand sowohl beim glatten als auch platinirten Platin aus einem Blech von  $10 \times 15$  cm Fläche, das ringförmig um die Tonzelle herumgelegt wurde. Als weitere gleich grosse Elektroden wurden Nickelblech, Kupferblech und Bleiblech verwandt, welch letzteres ebenso wie das Nickel 1 mm stark war, während das Kupferblech nur etwa 0.3 mm Stärke besass.

Eine Übersicht über alle Versuche ergibt Tabelle 16 und 17.

In Tabelle 16 sind sowohl die gesamteten auf Hydrosulfitbildung verwandten Stromprocente  $\Sigma$  als auch ihre Summanden für zersetztes, abgewandertes, vorgefundenes und zur Reduktion verwendetes Hydrosulfit verzeichnet. Dieses ist für die einzelnen Stunden durchgeführt<sup>1)</sup>, so dass man daraus die Änderung dieser Faktoren mit der Zeit entnehmen kann. Endlich sind noch für jede Elektrolyse die Mittelwerte dieser Grössen berechnet, wenn man die Zeit vom Beginn bis zum Schluss der Elektrolyse zugrunde legt. Auch die Stromprocente für Thiosulfat und Wasserstoff sind in den beiden nächsten Hauptspalten zusammengestellt und zwar wieder sowohl für die einzelnen Stunden, als auch für die Gesamtdauer der Elektrolyse. In der letzten Spalte endlich ist die Summe der Stromprocente für das Gesamthydrosulfit, Thiosulfat und Wasserstoff sowohl für die einzelnen Stunden, als auch für die Gesamtdauer der Elektrolyse berechnet. In Tabelle 17 sind die Versuche mit Blei II (siehe später) als Kathode übersichtlich zusammengestellt.  $\Delta t$  bedeutet darin den Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Titrationen in Stunden.

#### Zusammenfassung der Versuche mit verschiedenen Kathoden.

Es seien nun die Ergebnisse der Versuche an den verschiedenen Elektroden zusammenfassend diskutiert, bzw. an Hand von Kurven veranschaulicht. Da alle Versuche an ein und derselben Elektrode unter annähernd gleichen Bedingungen (gleiche Bisulfitkonzentration, annähernd gleiche  $SO_2$ -Menge, gleiche Stromstärke, gleiche Hydrosulfit-Anfangskonzentration und gleiche Temperatur) durchgeführt sind, so sind für jede einzelne Elektrode in den Figg. 15—21 als Abszissen die Zeiten in Stunden, als Ordinaten die Mittelwerte der Stromprocente aus allen zu der betreffenden Elektrode gehörigen Versuchen eingetragen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die umrandeten Zahlen sind die Durchschnittswerte pro Stunde, aus dem Zeitraum der ersten beiden Stunden solcher Versuche ermittelt, bei denen Titrationen am Schluss der ersten Stunde fehlen.

<sup>2)</sup> Die Versuche, bei denen die Anfangskonzentration an Hydrosulfit durch Zusatz desselben zu Beginn der Elektrolyse grösser als 0 war, sind für die obige Mittelwertbildung nicht verwendet.

Tabelle 16.

Nr. des Versuchs	Elektrode	NaHSO <sub>3</sub> in %	g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in 100 ccm		Potential	Natriumhydro-																				
			SO <sub>2</sub> Liter pro Stunde	Zu Beginn		Am Ende	1. Stunde				2. Stunde				3. Stunde				4. Stunde							
							Σ	A <sub>r</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>	Σ	A <sub>r</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>	Σ	A <sub>r</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>	Σ	A <sub>r</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>
119	Pt blank	29 0	0	2.5	0.89	62	1	2	38	21	55	1	5	25	23											
126	"	26 3.5	0	2.9	1.2	53	1	2	30	20	42	3	4	20	16	44	4	4	13	22	44	6	5	10	29	
129	"	26 3.5	0	4.0	1.2	62	1	2	38	21	56	4	4	29	19	52	9	6	20	17	50	12	7	12	18	
133	"	26 3.3	0	3.7		64	1	2	41	21	60	4	4	31	20	57	12	6	19	20						
134	"	25 4.0	0	4.75		61	1	1	38	21	57	4	4	30	20	53	9	6	19	19	52	12	7	17	16	
135	"	25 4	0	4.8	1.2	59	2	3	33	22						59	8	6	23	22	58	12	7	18	20	
137	Pt plat.	27 5.0	0	3.4		53	1	2	33	18	54	4	4	30	17	53	8	6	24	16						
139	"	27 4.5	0	3.0		58	2	3	32	20						52	8	5	14	23						
140	"	27 5.5	0	2.6		54	1	2	30	21	49	4	4	21	20	48	5	4	16	22						
141	Ni	26 5.0	0	3.2	1.0	60	1	2	37	21	54	4	4	24	23	51	7	5	19	21						
142	"	26 4.5	0	2.78	0.9	55	2	3	28	22						48	5	4	16	22						
142a	"	26 4.7	4	4.12	0.9	52	14	8	3.0	27																
144	Cu	28 5.0	0	3.9	0.7	59	1	1	37	20	58	3	3	33	20	50	7	4	19	19	50	10	5	11	21	
145	"	27 4.5	0	3.2	0.7	57	1	1	36	20	49	3	3	21	23	57	5	4	27	22						
146	"	28 5	6.32	5.82	0.9	62	35	12	—	12	27															
147	"	28 5.6	0	2.4	0.7	47	2	2	23	20						49	4	5	15	24						
149	Pb I	25 5.0	0	2.4		56	1	1	37	18	49	3	3	26	18											
150	"	25 4.5	7.67	6.95		72	53	15	—	19	19															
151	"	25 5.7	0	3.0	1.2	61	1	2	38	20	53	4	4	25	20	49	7	5	14	23						
152	"	26 5.0	0	2.45	1.2	58	1	1	30	27	58	3	4	24	28	41	4	5	10	23						

Es sind sowohl die Mittelwerte aus allen Versuchen für die Stromprozentage an vorgefundenen, zersetztem, abgewandertem und reduziertem Hydrosulfit, sowie die Stromprozentage der Summe dieser Faktoren und analog die Stromprozentage für Wasserstoffentwicklung verzeichnet. Die Gesamtsumme der in ihrer Verwendung aufgeklärten Stromprozentage sind im verkleinerten Maßstab jeder Kurve rechts oben beigegeben. Ebenso sind die erreichten Hydrosulfitkonzentrationen in verkleinertem Maßstab in einer eigenen Kurve eingezeichnet.

Wie sich aus den Versuchen an sämtlichen Elektroden ergibt, sind 90 % der Stromverwendung aufgeklärt. Der Spielraum für nicht aufgeklärte Stromprozentage beträgt somit 10 %.

Übersichtstabelle I.

sulfid						Thiosulfat					Wasserstoff					Summe													
5. Stunde					Mittel					1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Am Ende gemessen	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	
$\Sigma$	$A_1$	$A_{AB}$	$A$	$B_1$	$\Sigma$	$A_1$	$A_{AB}$	$A$	$B_1$	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Am Ende gemessen	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	
					58	1	3	31	23	21	23				22	7	7				7	7			90	86			88
					46	4	4	19	20	20	16	22	22		20	7	10	10	10		10	10			80	76	76	76	77
					56	6	5	24	20	21	19	17	18		20	10	12	15	19		15	19			93	87	84	97	90
					61	5	4	32	20	21	20	20			20	7	7	8			7	8			92	87	85		88
64	18	9	14	24	57	9	5	21	20	21	20	19	16	24	20	10	12	13	14	15	14	17			92	89	85	82	102
59	17	8	10	24	59	8	5	24	22	22	20	20	24	22	6	7	8	8	8	7	10	90		88	87	91		89	
					53	4	4	29	18	18	17	16			18	9	16	18			14	19			80	87	96		87
					55	4	4	26	21	20	23				21	14	18				15	19			92	93			92
					51	4	4	22	21	21	20	22			21	10	16	18			14	19			84	85	88		85
					55	4	4	27	21	21	23	21			21	7	9	10			9	11			88	86	82		85
					53	4	4	24	22	22	22				22	7	9				8	9			84	80			83
					52	14	8	3-0	27	27					27	15					15	17			94				94
					55	5	4	25	20	20	20	19	23		20	5	7	7	8		7	9			84	85	77	86	88
					54	3	3	28	22	20	23	22			22	10	16	17			14	19			87	87	96		91
					62	35	12	-12	27	27					27	18					18	21			107				107
					48	3	3	20	22	20	24				22	10	12				11	14			87	95			91
					53	2	2	31	18	18	18				18	12	17				15	19			86	86			86
					72	53	15	-19	19	19					19	18					18	20			111				111
					53	4	4	26	21	20	20	23			21	10	19	24			18	27			91	92	96		94
					52	3	3	29	26	27	20	23			26	8	15	20			15	21			93	100	85		93

Blankes Platin.

Die Versuche am blanken Platin (Fig. 15) zeigen eine geringe Abnahme der insgesamt auf die elektrolytische Hydrosulfitbildung verwendeten Stromprocente mit der Zeit. Während in der ersten Stunde die Ausbeute etwa 60% des Stromes beträgt, sinkt sie in der zweiten auf 56, in der dritten auf 52 und in der vierten auf 50%. Die Ursache des Sinkens von  $\Sigma$  erkennt man aus dem zeitlichen Verlauf seiner Summanden. Die Stromprocente, die zur Bildung von tatsächlich vorgefundem Hydrosulfit verwendet wurden, sinken von 37 in der ersten Stunde auf ca. 12% in der fünften Stunde, da für abgewandertes und zersetztes Hydrosulfit die Stromprocente von 0 auf 9, bzw. von 0 auf 18 steigen, und für Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat konstant

Tabelle 17. Übersichtstabelle II.

Nr. des Versuchs	NaHSO <sub>3</sub> in %	SO <sub>2</sub> Liter pro Stunde	g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in 100 ccm		Natriumhydro-																							
			Zu Beginn	Am Ende																								
			Stunden	Stunden	Δ <sub>1</sub> t	Σ	A <sub>1</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>	Stunden	Stunden	Δ <sub>1</sub> t	Σ	A <sub>1</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>	Stunden	Stunden	Δ <sub>1</sub> t	Σ	A <sub>1</sub>	A <sub>AB</sub>	A	B <sub>1</sub>		
62	30	3.0	0	4.2	1	63	1	3	54	9	1	52	2	5	42	7	1	45	2	9	32	7	1	25	3	10	7	10
64	30	3.0	0	4.9	1	54	1	3	43	12	1	57	6	6	43	7	1	61	13	8	36	9	1	64	16	8	36	
65	27	3.5	0	5.7	2	57	2	2	39	18							2	57	13	8	26	17						
67	27	4	0	6.0	1	66	2	3	57	9	2	60	10	6	35	4							1	59	20	11	17	16
69	27	4	5.7	6.35	1/2	63	38	14	16	3	1/2	70	38	14	28	0	1	47	32	12	2	9						
80	30	3.5	0	6.8	1	62	2	2	48	16	2	61	9	5	35	14							1	68	24	10	30	8
83	20	0	7.2	7.14	1/2	28	5	14	-6	21	1/2	30	5	14	8	6												
84	20	0	7.87	7.9	1/2	36	7	16	0	18	1/4	38	7	17	10	7												
85	20	0	6.65	6.80	1/2	33	5	12	5	15	1/2	32	5	12	10	8												
102	27	3.5	0	2.9	1/2	66	1	2	60	9	1/2	63	4	4	44	15	1/2	61	5	5	41	15						
103	27	4.0	0	5.0	1	70	3	3	63	7	1	68	9	7	48	9	1/2	63	18	9	30	12						
104	27	4.0	0	5.8	1/2	70	2	2	65	6	1	59	6	6	36	16							3	62	24	10	21	13
110	27	4.0	0	4.7	1	67	2	2	60	9	1	66	8	6	53	4	1	64	21	10	36	4						

ca. 20% in Anspruch genommen werden. Die Wasserstoffentwicklung hält sich in mässigen Grenzen von 10 bis 15%.

Die tatsächlich vorgefundene Hydrosulfitkonzentration steigt von 0 auf 5%.

Eine wesentliche Abhängigkeit der Bildung des Hydrosulfits von der eingeleiteten SO<sub>2</sub>-Menge ist aus Tabelle 16 kaum nachzuweisen, solange man innerhalb ca. 20% die der entstehenden NaOH äquivalente SO<sub>2</sub>-Menge einleitet.

**Platinirtes Platin.**

Die Versuche am platinirten Platin zeigen, wie aus Fig. 16 ersichtlich, im grossen und ganzen dasselbe Bild, wie die am blanken. Die Wasserstoffentwicklung ist hier offenbar infolge kleinerer Überspannung grösser, dagegen ist Σ nach 3 Stunden noch immer 50%, während auf die tatsächlich vorgefundene Hydrosulfitmenge nur noch 20% des



Versuche an Blei II.

sulfit											Thiosulfat					Wasserstoff												
											Mittel					Stunden					Stunden					Am Ende ge-		
Stunden	$\Delta_6 t$	$\Sigma$	$A_1$	$A_{AB}$	$A$	$B_1$	Stunden	$\Delta_6 t$	$\Sigma$	$A_1$	$A_{AB}$	$A$	$B_1$	$\Delta_1 t$	$\Delta_2 t$	$\Delta_3 t$	$\Delta_4 t$	$\Delta_5 t$	Mittel	$\Delta t$	$\Delta_1 t$	$\Delta_2 t$	$\Delta_3 t$	$\Delta_4 t$	$\Delta_5 t$	Mittel	$\Delta t$	Am Ende ge-
										45	2	7	34	8	9	7	7	10		8	13	25	33	50			30	50
										62	8	6	41	10	12	11	9	9		10	10	12	14	14			12	—
										58	13	7	27	17	18	17				5u.6	17	10	10		5u.6	10	10	10
	2	62	25	11	12	14				63	15	8	34	12	9	14	16	5	12	10	10	10	10		10	10	10	—
	1	70	31	13	21	5				61	36	14	13	4	3	0	9		4	15	20	30				20	30	
										65	18	7	35	12	16	18				5u.6	12	7	8	9	5u.6	9	8	10
										29	5	14	1	12	21	6			14	14	36	48				42	50	
										36	7	16	5	14	18	7			14	14	30	41				35	42	
										33	5	12	8	12	15	8			12	12	36	44				40	45	
										61	3	4	48	13	9	15	15		18	10	10	10				10	—	
										68	9	6	50	9	7	9	12		9	9	8	9	10			9	10	
										62	16	8	31	13	6	16				4-6	13	8	10	4-6	12	10	12	
										66	10	6	48	5	9	4	4		5	5	10	15	17			14	20	

Stromes entfallen. Auch hier ist eine bedeutende Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat vorhanden, die während der ganzen Dauer der Elektrolyse fast konstant 20% beträgt. Die Stromprocente für das zersetzte und abgewanderte Hydrosulfit zeigen etwa das gleiche Bild wie am blanken Platin. Die tatsächlich erreichte Hydrosulfitkonzentration beträgt 3%.

Nickel.

Bei den Versuchen mit Nickel wurden zwei Versuche, 141 und 142, von 0% Hydrosulfit ausgehend, angestellt und bis zu 3%igen Lösungen im Verlauf von 3 Stunden elektrolysiert. Die Grösse  $\Sigma$  sinkt von 60 auf 53%,  $A$  von 37 auf 16%,  $B_1$  bleibt konstant auf 22%,  $H_2$  steigt von 7 bis 15%,  $A_1$  von 0 bis 8%,  $A_{AB}$  von 0 bis 6%. Die Hydrosulfitkonzentration steigt von 0 auf 3%. Versuch 142a (Tabelle 16), der von einer 4%igen Hydrosulfitlösung, die durch Auflösen festen

Salzes in Bisulfit erhalten war, ausging, zeigte innerhalb einer Stunde fast kein Steigen des Hydrosulfititers, was auf eine hohe Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat von ca. 30% zurückzuführen ist.

**Kupferelektrode (Fig. 18).**

Die Versuchsergebnisse mit der Kupferelektrode schliessen sich den vorher gefundenen Resultaten bei Nickel und Platin an. Geringes Abnehmen von  $\Sigma$ , starkes Sinken der auf tatsächlich vorgefundenes Hydrosulfit verwendeten Stromprocente mit der Zeit sind ebenso wie

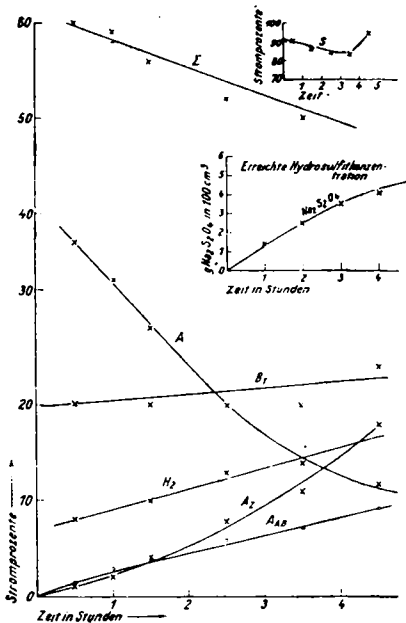


Fig. 15.  
Blankes Platin.

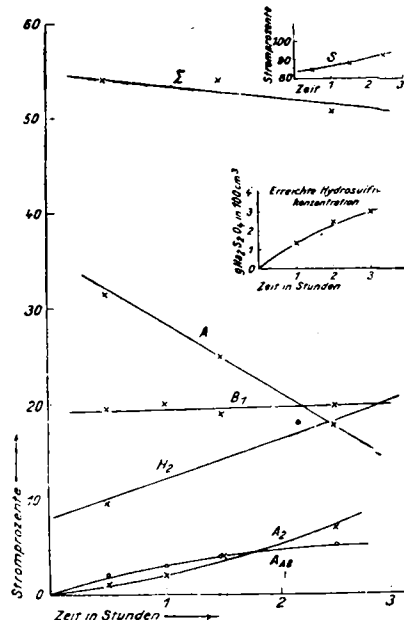


Fig. 16.  
Platinirtes Platin.

bei den anderen Elektroden zu beobachten. Zur Thiosulfatreduktion werden etwa konstant 20% verwendet. Die Wasserstoffentwicklung beträgt ca. 10%. Die erreichte Hydrosulfitkonzentration beträgt 4%. Versuch 146 unterscheidet sich von den übrigen dadurch, dass eine Bisulfitlösung von 6.3 g Hydrosulfit in 100 ccm elektrolysiert wurden. Man sieht hier deutlich, dass das geringe Sinken des Hydrosulfititers trotz einstündigem Stromdurchganges vor allem auf die beträchtliche chemische Zersetzung des Hydrosulfits, die bei dieser Konzentration schon 35 Stromprocente beansprucht und auf Abwanderung (12%) bzw. Reduk-

tion zu Thiosulfat (27 %) zurückzuführen ist. Es werden trotz des stationären Zustandes noch 60 % des Stromes zur Hydrosulfitbildung verwertet.

**Bleielektrode I (Fig. 19).**

Bei der Bleielektrode der Versuche 149 bis 152 scheint die Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials eine wichtige Rolle zu spielen, wie weiter unten erläutert wird. Die Versuche 149 bis 152 sind mit einer Bleiblechelektrode von  $10 \times 15$  cm Fläche und ca. 1 mm Dicke ausgeführt. Es zeigt sich hier ein augenfälliges Sinken von  $\Sigma$

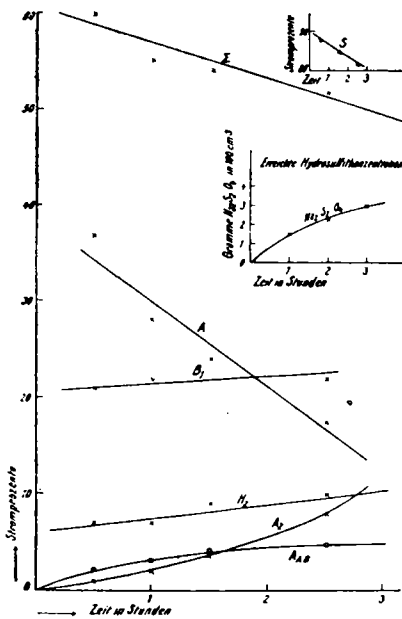


Fig. 17.  
Nickel.

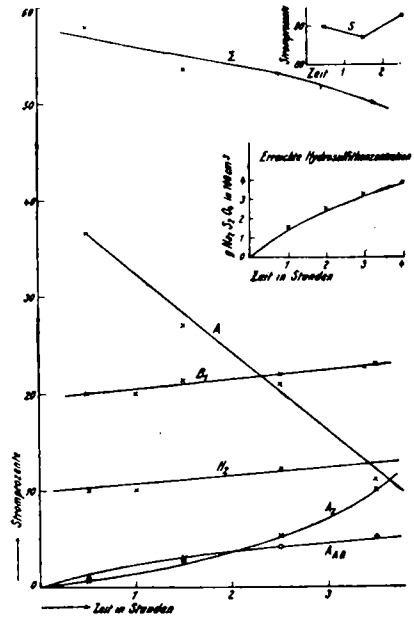


Fig. 18.  
Kupfer.

mit der Zeit, sowie eine grössere Wasserstoffentwicklung als bei den übrigen Elektroden. Durch Reduktion entstandenes Thiosulfat tritt in ungefähr gleichem konstanten Betrage auf wie bei den anderen Elektroden. Versuche 149, 151 und 152 sind bis zu 3 % Lösungen durchgeführt.

**Bleielektrode II (Fig. 20).**

Es wurden noch mit zwei anderen Bleielektroden Versuche angestellt, bei denen keine Thiosulfatbestimmungen durchgeführt und auch die Wasserstoffentwicklung nicht immer gemessen wurde. Die beiden

Elektroden hatten offenbar eine etwas andere Oberflächenbeschaffenheit oder geringe katalytische Verunreinigungen, denn die vorgefundenen Zahlen sind etwas anders, als die bereits in Tabelle 16 mitgeteilten Versuche an Blei I. Die Berechnung der für Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat verwendeten Stromprocente geschah indirekt in der Weise, dass die Summe der Stromanteile für tatsächlich gebildetes Hydrosulfid  $A$ , abgewandertes  $A_{Ab}$ , zersetztes  $A_z$  und für die Wasser-

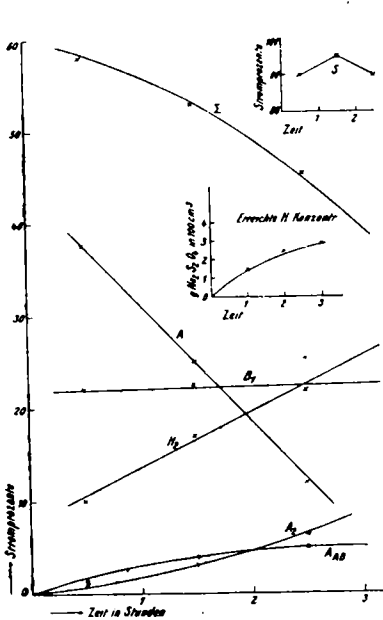


Fig. 19.  
Bleielektrode I.

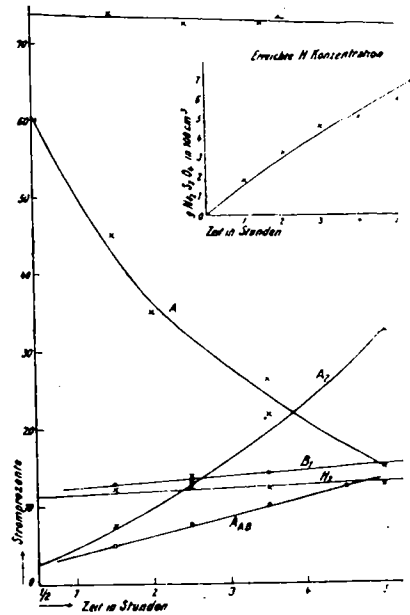


Fig. 20.  
Bleielektrode II.

stoffentwicklung gebildet und von 90 % abgezogen wurde<sup>1)</sup>. Die Differenz enthielt dann die Stromanteile, für die elektrolytische Bildung und Reduktion des als Thiosulfat auftretenden Hydrosulfits, welche beide gleich sein müssen. Die Versuche sind zum Teil bis zu Konzentrationen von 5 % Hydrosulfit (Versuche 64, 65, 103, 104 und 110), bzw. bis fast zu 7 %igen Lösungen von 0 % angefangen (Versuch 67 und 80) durchgeführt worden. Bei Versuch 84 wurde ein ganz geringes Ansteigen von 7.8 % auf etwa 8 % erzielt. Was die Grösse  $\Sigma$  an-

<sup>1)</sup> Da auch die Versuche an anderen Elektroden 10% für einen noch nicht aufgeklärten Stromvorgang offenliessen, wurde dies in vergleichbarer Weise auch hier angenommen.

betrifft, so ist sie hier während einer fünfstündigen Dauer der Elektrolyse fast konstant 70%. Grösse  $A$ , welche allein die Steigerung der Hydrosulfitkonzentration im Elektrolyten bedingt, ist bei 7%igen Lösungen schon auf ca. 10 bis 15% gesunken und erreicht zwischen 8- und 9%igen Lösungen den Wert 0. Die Grösse  $A_s$  wächst von 0 auf 33%,  $A_{AB}$  von 8 auf 13%, die Wasserstoffentwicklung ist konstant 11%, die Hydrosulfitreduktion konstant 11%. Die Versuche sind wie erwähnt übersichtlich in Tabelle 17 zusammengestellt und in Fig. 20 veranschaulicht.

**Diskussion der Stromausbeute  
bzw. der erreichbaren Hydrosulfitkonzentrationen.**

Wir können nunmehr die gesamten Versuche überblickend die Bedingungen, von denen eine möglichst günstige Stromausbeute für die elektrolytische Hydrosulfitbildung abhängt, diskutieren. Damit wird gleichzeitig die praktisch wichtige Frage, bis zu welcher maximalen Konzentration sich Hydrosulfitlösungen auf elektrolytischem Wege anreichern lassen, erledigt. Je mehr sich nämlich die Stromausbeute der theoretischen von 100% nähert, um so mehr wird offenbar bei der Elektrolyse die Hydrosulfitkonzentration ansteigen, bis ihr durch Erreichung der Sättigung eine Grenze gesetzt ist. Die Vorgänge, welche verhindern, dass die Bisulfitelektrolyse mit der theoretischen Stromausbeute von 100% für Hydrosulfitbildung vor sich geht, sind, wie sich aus der vorliegenden Arbeit mit Sicherheit ergibt, die Abwanderung

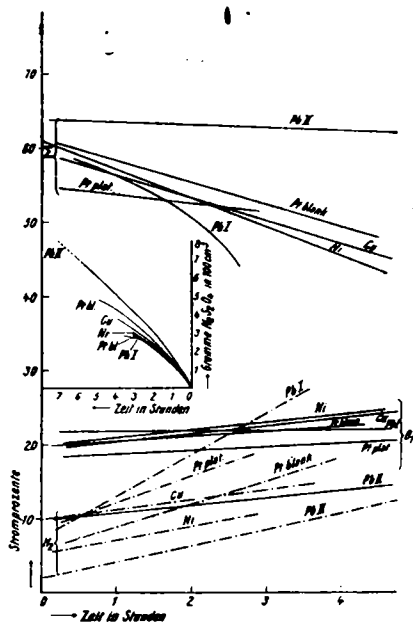


Fig. 21.

der  $S_2O_4$ -Ionen in den Anodenraum, die notwendig mit dem Stromtransport verknüpft ist, die Zersetzung des Hydrosulfits auf rein chemischem Wege, die  $H_2$ -Entwicklung und die Weiterreduktion des Hydrosulfits zu  $Na_2S_2O_3$ . Für andere die theoretische Stromausbeute an Hydrosulfit beschränkende Elektrolysenvorgänge bleibt nur ein Spielraum von 10% offen; da jedoch auch bei verschiedenen Versuchen die Verwendung

des gesamten Stromes bis zu 100 % aufgeklärt wurde, so wird vielleicht die bei den meisten Versuchen nicht aufgeklärte Differenz von 10 Stromprozenten nicht reell sein. Sind doch die Versuche bei der komplizierten Apparatur, der Zersetzlichkeit des Hydrosulfits und der grösseren Zahl der zu messenden Vorgänge sehr schwierig durchzuführen.

Was nun die Vorgänge im einzelnen anbelangt, so sind die Stromprozentage, welche durch Abwanderung des Hydrosulfits verloren gehen, natürlich unabhängig vom Elektrodenmaterial, dagegen abhängig von der Konzentration der gewählten  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung. Je höher die Konzentration der Bisulfidlösung ist und je höher sie bis zum Schluss der Elektrolyse gehalten wird, ein um so geringerer Bruchteil des Stromtransports ist von den  $\text{S}_2\text{O}_4$ -Ionen zu tragen. Eine möglichst hohe  $\text{NaHSO}_3$ -Konzentration ist also von diesem Gesichtspunkt, wie auch von anderen weiter unten zu erwähnenden für eine gute Stromausbeute günstig. Die infolge Abwanderung des Hydrosulfits verlorenen Stromprozentage steigen bei den vorliegenden Versuchen in 25 %  $\text{NaHSO}_3$ -Lösungen von 0 bis 15 % (8 % Hydrosulfidlösung) an, und liessen sich durch Verwendung einer 35 % Bisulfidlösung bis auf 10 % bei 8 %igen Hydrosulfidlösungen herunterdrücken. Dadurch, dass man zwischen den Kathodenraum und den Anodenraum noch einen mittleren Raum einschaltet, wie dies bei der Apparatur von K. Jellinek<sup>1)</sup> der Fall war und diesen mittleren Raum mit konzentrierter  $\text{NaCl}$ -Lösung füllt, kann man vermeiden, dass das den Kathodenraum verlassende Hydrosulfit der Zerstörung im Anodenraum preisgegeben wird. In der konzentrierten  $\text{NaCl}$ -Lösung übernimmt nämlich das  $\text{Cl}$ -Ion sofort so gut wie ausschliesslich den Stromtransport, und das Hydrosulfit fällt schon bei mässiger Anreicherung in der konzentrierten  $\text{NaCl}$ -Lösung aus.

Der nächste die theoretische Stromausbeute an Hydrosulfit verhindernde Vorgang ist die rein chemische Zersetzung des elektrolitisch gebildeten Hydrosulfits. Die rein chemische Zersetzung setzt sich bei der vorliegenden Arbeitsweise aus zwei Komponenten zusammen, nämlich aus der in dem gefundenen Kathodenvolumen hauptsächlich durch den Säuregrad und die Temperatur bedingten Zersetzung, sowie aus der besonders grossen lokalen Zersetzung des Hydrosulfits an der Einleitungsstelle der  $\text{SO}_2$  in den Katholyten. Die rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits wächst, wie bereits früher genau aufgeklärt, mit dem Volumen der Kathodenflüssigkeit, der Bisulfitkonzentration, der Hydrosulfitkonzentration und der Temperatur stark an. Da jedoch in der ausgearbeiteten Apparatur trotz hoher Stromstärke, d. h. hoher elek-

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochem. 17, 245—261 (1911).

trolytischer Bildungsgeschwindigkeit die Temperatur am Ansteigen über etwa  $8^{\circ}$  gehindert wurde, so überstiegen bei dem mitgeteilten Versuch die durch rein chemische Zersetzung des elektrolytisch gebildeten Hydrosulfits verlorene Stromprocente selbst bei 8% Hydrosulfitlösung nicht 6%. Der rein chemische Zersetzungsvorgang scheint also in genügender Weise unterdrückt.

Dagegen ist die Zersetzung des elektrolytisch gebildeten Hydrosulfits an der Einleitungsstelle der  $SO_2$ , wie von vornherein zu erwarten, eine beträchtliche. Es wird ja stets einige Zeit vergehen, bis sich die konzentrierte  $SO_2$ -Lösung, die durch Auflösen von  $SO_2$  in der eine  $SO_2$ -Blase begrenzenden Flüssigkeitsschicht entsteht, durch Diffusion in weiter entfernte Flüssigkeitsschichten verdünnt. Das Einleiten von  $SO_2$  bzw. die Vereinigung der  $SO_2$  mit dem elektrolytisch entstandenen  $NaOH$  ist jedoch sehr zweckmässig, weil dadurch die Konzentration der  $NaHSO_3$ , d. h. des für gute Elektrolyse äusserst wichtigen Depolarisators, während der ganzen Dauer der Elektrolyse möglichst hoch gehalten wird. Die zersetzende Wirkung der  $SO_2$  kann man dadurch herabdrücken, dass man die  $SO_2$  mit indifferentem  $N_2$  verdünnt und in möglichst kleinen Blasen durch die Flüssigkeit leitet. Jedoch war auch dann noch die Zersetzung nicht unbeträchtlich. Leitet man nämlich in eine Lösung, welche 5 g Hydrosulfit auf 100 ccm enthält, 4 Liter  $SO_2$  pro Stunde ein und hat in der Lösung von vornherein überschüssiges Bikarbonat aufgelöst, so ist die rein chemische Zersetzung in der bikarbonatsauren Lösung zu vernachlässigen, während an der Einleitungsstelle der  $SO_2$  0.5 g Hydrosulfit pro Stunde und 100 ccm zersetzt werden. Arbeitet man in einem Kathodenvolumen von 500 ccm und wie bei den mitgeteilten Versuchen bei einer Stromstärke von 5 Amp., so gehen 13 Stromprocente für das beim Einleiten der  $SO_2$  zersetzte Hydrosulfit verloren. Da auch diese Zersetzung mit dem Quadrat der Hydrosulfitkonzentration wächst, wie aus Tabelle 11 zu entnehmen ist, so erreicht sie bei einer 10%igen Hydrosulfitlösung schon 50%. Man erkennt also, dass die Zersetzung beim Einleiten der  $SO_2$  ein Haupthemmnis für Erreichung höherer Hydrosulfitkonzentrationen ist. Durch geeignete Düsenvorrichtung, mittels deren die  $SO_2$  in feinem Strahl in die Flüssigkeit eindringt, dürfte man diesen Zersetzungsvorgang wesentlich einschränken können.

Die Wasserstoffentwicklung hängt in erster Linie von der Konzentration der verwendeten Bisulfitlösung ab. Ist die Bisulfitkonzentration eine möglichst hohe, so wird der durch Elektrolyse entwickelte Wasserstoff weitgehend depolarisiert, d. h. zur Reduktion des Bisulfits

zu Hydrosulfit verwendet. Ist dagegen die  $NaHSO_3$ -Konzentration eine kleine, so geht der grösste Teil des Hydrosulfits ungenutzt verloren. Die Hydrosulfitentwicklung ist ferner von dem verwendeten Kathodenmaterial abhängig. In Fig. 21 sind als Abszissen die Zeit in Stunden, als Ordinaten die auf  $H_2$ -Entwicklung verwendeten Stromprocente an den verschiedenen Kathoden eingetragen<sup>1)</sup>. Wie man erkennt, ordnet sich die  $H_2$ -Entwicklung nicht einfach in dieselbe Reihe wie die Überspannung des  $H_2$  an den verschiedenen Metallen. Zwar ist die  $H_2$ -Entwicklung an Blei II bedeutend geringer als an Nickel, Kupfer, bzw. sie ist am grössten am plattinierten Platin; die Bleisorte I zeigt jedoch die grösste, selbst die am plattinierten Platin übersteigende  $H_2$ -Entwicklung. Es kommt also offenbar neben der Überspannung auch darauf an, ob das Elektrodenmaterial selbst oder seine Verunreinigungen katalytisch die Reduktion des  $NaHSO_3$  zu Hydrosulfit beschleunigen oder nicht. Die Bleisorte I hat offenbar die Reduktion des  $NaHSO_3$  zu Hydrosulfit nur sehr schlecht beschleunigt, weshalb ein grosser Teil des  $H_2$  frei entweicht. Die  $H_2$ -Entwicklung, die bei konstanter  $NaHSO_3$ -Konzentration nicht beträchtlich anstieg, verschlang im günstigsten Falle an der Bleisorte II nach 3 Stunden etwa 9%, im ungünstigsten Falle an Bleisorte I 25%. Die  $H_2$ -Entwicklung lässt sich somit durch möglichst hohe Bisulfidkonzentration und geeignete Wahl des Kathodenmaterials herabdrücken.

Was nun die elektrolytische Weiterreduktion des Hydrosulfits zu  $Na_2S_2O_3$  anlangt, so ergibt sich aus Fig. 21 zunächst an allen Metallen übereinstimmend, dass dieser Vorgang von der Dauer der Elektrolyse nur sehr wenig abhängt. Am blanken und plattinierten Platin, am Nickel und Kupfer, sowie an der Bleisorte I wurde unabhängig von der Zeit ca. 20% des Stromes zur Reduktion des Hydrosulfits verwendet. Nur an Bleisorte II ist die Weiterreduktion um reichlich 5% geringer. Es scheint auch dieser Vorgang durch katalytische Beimengung des Elektrodenmaterials in seiner Geschwindigkeit beeinflusst zu werden. Aus diesem Grunde wurde offenbar bei den orientierenden Vorversuchen von K. Jellinek<sup>2)</sup> an einer Bleielektrode eine  $Na_2S_2O_3$ -Bildung von höchstens 10% beobachtet, während am plattinierten Platin dieser Vorgang noch geringer war. Die von Elbs und Becker geäusserte Vermutung, dass eine Weiterreduktion des Hydrosulfits zu  $Na_2S_2O_3$  elektrolytisch möglich ist, wird somit bestätigt, wenn sie auch nur eine

<sup>1)</sup> Herangezogen sind nur die Versuche, bei denen  $SO_2$  eingeleitet wurde. Wird ohne Einleiten von  $SO_2$  elektrolysiert, so steigt infolge Abnahme des depolarisierenden Bisulfid die  $H_2$ -Entwicklung stark an.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. loc. cit.



relativ geringe Rolle bei der Hydrosulfitelektrolyse spielt. Die bei der Bisulfitelektrolyse an der Kathode herrschenden Potentiale reichen wie früher erkannt<sup>1)</sup> stets aus, um Hydrosulfit zu  $Na_2S_2O_3$  zu reduzieren. Dieser Vorgang geht nämlich unter vergleichbaren Bedingungen bei einem niedrigeren Potentiale vor sich als die Reduktion des  $NaHSO_3$  zu Hydrosulfit. Entscheidend für das Eintreten des Vorganges ist lediglich der Grad seiner katalytischen Beschleunigung durch das Elektrodenmaterial.

Die für die Hydrosulfitbildung insgesamt verwendeten Stromprocente  $\Sigma$  ergeben sich in ihrer Abhängigkeit von der Zeit für die verschiedenen Elektroden ebenfalls aus Fig. 21.  $\Sigma$  bleibt an *Pb* II konstant, an den übrigen Elektroden sinkt es mit der Zeit mässig.

Durch fein zerstäubende Einleitung der  $SO_2$ , durch Wahl eines geeigneten Kathodenmetalls, das die Reduktion des  $NaHSO_3$  zu Hydrosulfit möglichst begünstigt, die Reduktion des Hydrosulfits zu  $Na_2S_2O_3$  möglichst unterdrückt, bzw. durch Zusatz eines geeigneten  $H_2$ -Überträgers<sup>2)</sup> kann man die Stromausbeute möglichst günstig gestalten, bzw. eine möglichst hohe Hydrosulfitkonzentration erreichen. In der vorliegenden Arbeit wurden von reiner  $NaHSO_3$ -Lösung ausgehend, eine 7%ige Hydrosulfitlösung erreicht und durch Zusatz von Hydrosulfit zur  $NaHSO_3$ -Lösung vor Beginn der Elektrolyse, nachgewiesen, dass 8%ige Hydrosulfitlösung mit der benutzten Apparatur und Arbeitsweise erreichbar sind<sup>3)</sup>.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gibt in ihrem Patent 278588 an, dass sie bei einer Lösung, die 5 g  $NaHSO_3$  und 10 g  $Na_2S_2O_3$  auf 100 ccm enthielt, bei 5° Sättigung an Hydrosulfit durch Elektrolyse erreichte. Da nun mit der bei den Zersetzungsversuchen beschriebenen Apparatur die Löslichkeit von wasserfreiem Hydrosulfit in einer 35% Bisulfitlösung zu 7.5 g pro 100 ccm, in einer 30% zu 10 g, in einer 25% zu 12.5 g gefunden wurde, so ergibt sich für eine 15% Bisulfitlösung, die etwa dem Versuche der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik entspricht, eine Löslichkeit von 17.5 g. Bedenkt man, dass die Löslichkeit des Hydrosulfithydrats geringer als die des wasserfreien Hydrosulfits ist<sup>4)</sup>, so dürfte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik maximal eine 15%ige Hydrosulfitlösung erreicht haben. Diese Hydrosulfitkon-

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochem. loc. cit.

<sup>2)</sup> Der Mechanismus des Titani-Titanogleichgewichts erwies sich nicht als geeigneter  $H_2$ -Überträger.

<sup>3)</sup> Siehe die Konzentrationskurve in Fig. 21.

<sup>4)</sup> K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

zentration kann jedoch infolge des geringen Gehaltes an  $\text{NaHSO}_3$  (5 g pro 100 ccm) wegen der damit notwendigerweise verknüpften starken  $\text{H}_2$ -Entwicklung und starken Abwanderung nur mit ausserordentlich schlechter Stromausbeute erreicht werden. Würde man in der vorher geschilderten Apparatur statt der 25 %igen eine 35 %ige  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung verwenden, so könnte die Sättigung dieser Lösung an Hydrosulfit leicht erreicht werden.

#### Energieausbeute.

Die Menge an elektrischer Energie, welche zur elektrolytischen Bildung von 1 Mol Hydrosulfit aus  $\text{NaHSO}_3$  verwendet wurde, ergibt sich bei den einzelnen Versuchen durch Multiplikation des absoluten Kathodenpotentials mit der hierzu nötigen Elektrizitätsmenge von 192 000 Coulomb. Die Potentiale der verschiedenen Kathoden wurden, wie bereits erwähnt, gegen eine  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{H}_2$ -Elektrode gemessen und sind in der Übersichtstabelle verzeichnet.

Es ergibt sich, dass das Potential während der Dauer der Elektrolyse nur sehr wenig variiert<sup>1)</sup>. An der Kupferkathode herrscht ein Durchschnittspotential von 0.7, an der Nickelelektrode 0.9, an der glatten Platinelektrode von 1.1, an Blei I von 1.2 Volt. Berücksichtigt man, dass man die Potentiale zwecks Reduktion auf 1-norm.  $\text{H}_2$ -Elektrode um 0.06 erhöhen, zwecks Reduktion auf die Kalomelektrode noch weiter 0.28 Volt hinzuzugeben hat, dagegen zur Ermittlung des absoluten Kathodenpotentials<sup>0</sup> 0.56 Volt (das absolute Potential der Kalomel-elektrode) abzuziehen sind, in Summa also sämtliche Potentiale um 0.2 Volt zu verkleinern sind, so sieht man, dass beim Durchgang von  $2F$  an der Kupferelektrode  $0.5 \cdot 192\,000$  Volt Coulomb = 96 K. W., an der Nickelelektrode  $0.7 \cdot 192\,000 = 134$  K. W., an der blanken Platinelektrode  $0.9 \cdot 192\,000 = 173$  K. W. und an der Bleielektrode I  $1.2 \cdot 192\,000 = 230$  K. W. aufgewendet wurden. Arbeitet man mit 50 % Stromausbeute an Hydrosulfit, so werden somit für Bildung von 1 Mol Hydrosulfit an der Kupferelektrode 192 K. W., an der Nickelelektrode 268 K. W., an Pt blank 346 K. W. und Blei I 460 K. W. verbraucht. Welche weitere Energiemenge für die Hydrosulfitbildung noch aufzuwenden ist, hängt davon ab, welchen Ohmschen Widerstand der Elektrolyt, bzw. das Diaphragma aufweisen, bzw. mit welchem mehr oder minder nützlichen Anodenvorgang der Kathodenvorgang verknüpft werden soll.

<sup>1)</sup> Nur an der Kupferelektrode findet ein Sinken des Potentials mit fortschreitender Zeit statt. Es ist das vielleicht auf das Überziehen der Kupferelektrode mit einer Sulfidschicht zurückzuführen.

**Zusammenfassung.**

Die Zersetzung des Hydrosulfits, eines sehr leicht oxydablen und auch bei Luftausschluss sehr leicht zersetzlichen, für den Farben- und Zeugdruck sehr wichtigen Stoffes wurde in neutralen und bisulfitsauren Lösungen bei verschiedener Konzentration des  $NaHSO_3$  und verschiedenen Temperaturen messend verfolgt. Es wurde konstatiert, dass auf 2 Mol verschwundenes Hydrosulfit 2 Mol  $NaHSO_3$  und 1 Mol  $Na_2S_2O_3$  nach der Gleichung:



entstehen, und dass der Reaktionsmechanismus ein bimolekularer ist. Die Zersetzung geht dem Quadrat der Konzentration an  $NaHSO_3$  proportional und wächst mit der Temperatur in normaler Weise an.

Die Hydrosulfitelektrolyse wurde genau auf alle die Vorgänge untersucht, welche auf die Hydrosulfitbildung einen massgeblichen Einfluss haben. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur konstruiert, die geeignet ist, auch sonst zu Elektrolysen von leicht oxydablen und leicht durch Temperaturerhöhung zersetzlicher Substanzen zu dienen, also eine Apparatur, bei welcher die auftretende Joulesche Stromwärme durch eine möglichst rasche Zirkulation unter intensiver Kühlung schnell abgeführt wird. Die Elektrolyse wurde an verschiedenen Elektroden mit variablen Mengen eingeleiteter  $SO_2$  durchgeführt und sowohl die Hydrosulfit, als  $Na_2S_2O_3$ -Konzentration, als  $H_2$ -Entwicklung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Es konnten 7%ige Hydrosulfitlösungen erreicht, bzw. 8% als erreichbar dargetan werden. Die Vorgänge, welche auf die Stromausbeute einen Einfluss haben, wie Abwanderung und rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits,  $H_2$ -Entwicklung und  $Na_2S_2O_3$ -Bildung wurden quantitativ aufgeklärt und die für Erreichung hoher Konzentration an Hydrosulfitlösung massgebenden Umstände erörtert.

Danzig-Langfuhr, Anorg. und elektrochem. Laboratorium  
der Techn. Hochschule. Juli 1918.