

sich in den oberen Theilen des Gefäßes condensirt. Nach beendeter Reaction und dem Erkalten der Masse stellt das Product ein durchsichtiges Glas dar, geht aber bei der Krystallisation aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in lange, bei 108—109° constant schmelzende Prismen über. Die Analyse bewies, dass ein Molekül Wasser aus einem Moleküle Glykolyl-*o*-tolyglycin fortgegangen war.

	Berechnet	Gefunden
O ₁₁	64.39	64.67 pCt.
H ₁₁	5.37	5.54 »
N	6.83	7.16 »
O ₃	23.41	— »
	<u>100.00.</u>	

Der neue Körper verhält sich überhaupt wie ein Lacton. Er löst sich in kaustischen Alkalien langsam schon in der Kälte, in Alkalicarbonaten aber nur in der Wärme; in beiden Fällen wird das Glykolytolyglycin unter Wasseraufnahme regenerirt.

Das nähere Studium dieser Verbindung wie auch die Anwendung der Reaction auf andere analoge Verbindungen behalte ich mir vor.

Upsala, im Mai 1888. Universitätslaboratorium.

302. F. Richarz: Ueber die elektrolytische Entstehung vom Uberschwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd an der Anode. (Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. In früheren Arbeiten¹⁾ hat Hr. Moritz Traube bestritten, dass Wasserstoffsperoxyd bei der Elektrolyse am positiven Pol entstehen könne und hat auch das von mir beobachtete Auftreten von H₂O₂²⁾ durch die von ihm nachgewiesene Bildungsweise an der negativen Elektrode erklären wollen. Durch neue Versuche habe ich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd am positiven Pol ganz unzweifelhaft nachgewiesen und zugleich gefunden, dass dasselbe durch einen rein chemischen Process entsteht³⁾. Wasserstoffhyperoxyd bildet sich nämlich

¹⁾ M. Traube, diese Berichte XV, 2434; XIX, 1111.

²⁾ F. Richarz, Ann. Phys. Chem. XXIV, 912.

³⁾ F. Richarz, Ann. Phys. Chem. XXXI, 912; diese Berichte XX, Ref. 496.

an der Anode nur in Schwefelsäure von mehr als 60 pCt., nachdem vorher schon Ueberschwefelsäure gebildet ist; ich zeigte, dass auch ohne Strom Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure von solcher Concentration sich zersetzt und Wasserstoffsperoxyd bildet. Die einfachste Annahme ist, dass hierbei von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser zu Wasserstoffsperoxyd oxydiren. Gegen die letzte Annahme ist Hr. Traube kürzlich aufgetreten, während er die früher von ihm bestrittene Thatsache, dass H_2O_2 an der Anode gebildet wird, nunmehr zugiebt¹⁾.

2. Traube behauptet zunächst unter Berufung auf Berthelot, dass Ueberschwefelsäure nur ein geringes Oxydationsvermögen besitze; deshalb sei nicht anzunehmen, dass sie Wasser oxydiren könne. Nach Hrn. Berthelot nämlich werden Oxal- und arsenige Säure durch Ueberschwefelsäure nicht oxydirt. Nun hat derselbe aber mit sehr verdünnten Lösungen operirt, sowohl was den Gehalt an SO_4H_2 , wie an S_2O_7 betrifft; ich jedoch habe nur die Annahme gemacht, dass in ca. 70procentiger Schwefelsäure der beim Zerfall der Ueberschwefelsäure nascirende Sauerstoff Wasser zu H_2O_2 oxydirt. Ob unter diesen Umständen nicht auch andere starke Oxydationen ausgeführt werden, darüber kann man aus Berthelot's Versuchen nichts folgern. Ich habe aber bereits in meiner letzten Arbeit (l. c. p. 923) nachgewiesen, dass über der Flüssigkeit, in welcher die Umsetzung von Ueberschwefelsäure in H_2O_2 stattfindet, der Stickstoff der Luft zu salpetriger Säure oxydirt wird: ein Beweis, dass auch in der Oberfläche der Flüssigkeit active Sauerstoffatome frei werden. Ferner habe ich mich durch sorgfältige Versuche überzeugt, dass Ueberschwefelsäure in 70procentiger Schwefelsäure, etwa 8 mg disponiblen Sauerstoff in 1 ccm enthaltend, Oxalsäure in wenigen Stunden reichlich zu Kohlensäure oxydirt; diese konnte im entweichenden Gase durch den Niederschlag in Barytwasser leicht nachgewiesen werden. Täuschung durch die Kohlensäure der Luft war durch die üblichen Massregeln ausgeschlossen; dass der gebildete Niederschlag wirklich Carbonat sei, wurde controlirt durch die Uebertreibung nach Zusatz von Salzsäure in eine zweite Vorlage mit Barytwasser. Indessen ist hierbei zu bemerken, dass, wie Hr. C. Wurster²⁾ nachgewiesen hat, auch Wasserstoffsperoxyd die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt; da nun Ueberschwefelsäure in 70procentiger Schwefelsäure H_2O_2 bildet, wäre es immerhin denkbar, dass zuerst dieses gebildet und durch dasselbe erst die Oxalsäure oxydirt würde; einfacher ist die Annahme, dass diese Oxydation direct erfolgt.

¹⁾ M. Traube, diese Berichte XX, 3345.

²⁾ C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

Ferner ist daran zu erinnern, dass beim Mischen von H_2O_2 in Wasser mit concentrirter SO_4H_2 reichlich activer Sauerstoff auftritt, nachgewiesen durch die Oxydation übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure ¹⁾; gleichzeitig wird nach Berthelot Ueberschwefelsäure gebildet. Wenn aber bei der Bildung der letzteren aus Wasserstoff-superoxyd activer Sauerstoff auftritt, so muss man annehmen, dass dies auch bei dem umgekehrten Process, der Bildung von H_2O_2 aus Ueberschwefelsäure, stattfindet, und dass der active Sauerstoff in dem einen Falle die Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure, im anderen das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt.

Meine durch ihre Einfachheit wahrscheinliche Annahme, dass die beim Zerfall der Ueberschwefelsäure in ca. 70procentiger verdünnter Schwefelsäure stattfindende Bildung von H_2O_2 durch Oxydation von H_2O erfolgt, gewinnt durch die angeführten Thatsachen an Sicherheit. Die Versuche von Hrn. Berthelot über das Oxydationsvermögen der Ueberschwefelsäure, deren thatsächliche Richtigkeit ich nicht bezweifle, beweisen nichts gegen meine Annahme.

3. Dafür, dass Wasserstoffsuperoxyd an der Anode nicht primär gebildet wird, hatte ich eine Erklärung gegeben, welche ich, da sie mir nebensächlich war, etwas kurz gefasst hatte. Hr. Traube hat dieselbe zum Theil missverstanden, weshalb ich sie in ausführlicherer Weise wiederhole.

Bekanntlich werden bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure nicht die Moleküle des Wassers, sondern die der Schwefelsäure zersetzt. Wenn das Wasser zersetzt würde, so müssten allerdings isolirte Sauerstoffatome oder [O-H]-Gruppen das Anion bilden und es müsste primär H_2O_2 gebildet werden. Es wird aber die Schwefelsäure zersetzt und SO_4 (oder auch SO_4H) ist das Anion. Infolge der Anziehung der Anode auf das Anion wird die moleculare Flüssigkeitsschicht, welche der Anode zunächst anliegt, nur von Aniongruppen gebildet werden; die nichtleitenden Wassermoleküle, welche von der Anode keine Anziehung erfahren, werden aus jener Schicht durch das Anion verdrängt werden. Nur in dieser Schicht gehen die primären elektrolytischen Prozesse vor sich; da aber Wasser in ihr nicht vorhanden ist, kann dasselbe auch nicht primär zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden.

Hr. Traube zweifelt daran, dass SO_4 (oder SO_4H) das Anion ist, und spricht sich für die lange widerlegte Ansicht aus, dass die Wassermoleküle selbst zersetzt werden; ich verweise hierüber auf den betreffenden Abschnitt in Wiedemann's Lehre von der Electricität, II, p. 505; in Ostwalds allgemeiner Chemie, I, p. 549.

¹⁾ A. Riche, Bull. Soc. Chim. 1860, 178; E. Baumann, diese Berichte XVI, 2146, 1883.

Sodann führt er einige Oxydationsprocesse an der Anode an, welche beweisen sollen, dass wenn Wasser überhaupt zu H_2O_2 oxydirt werden könnte (was Traube bestreitet), diese Oxydation primär an der Anode geschehen müsste. — Was die Oxydation von Alkohol betrifft, so ist nachgewiesener Maassen Alkohol in wässeriger Lösung ein Elektrolyt¹⁾. In Chromalaunlösung ist SO_4 , wenn es überhaupt als Anion auftritt, sicher nicht das einzige, sondern es werden gleichzeitig verschiedene Anionen existiren ($(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot \text{SO}_4$ und $(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$ oder andere. Die Oxydation von Chromalaun zu Chromsäure und die des Alkohol an der Anode sind also Oxydationen des Elektrolyten selbst, und es folgt aus ihnen keineswegs, dass auch der Nichtleiter Wasser primär an der Anode oxydirt werden müsste.²⁾

Die Zerstörung von Wasserstoffsperoxyd an der Anode ist nur nach der von Hrn. Traube aus seiner Theorie hergeleiteten Bezeichnungweise eine Oxydation; sonst pflegt man Sauerstoffabgabe nicht für Oxydation zu halten.

Endlich führt Traube noch die Oxydation von Blei als Anode zu Bleisperoxyd gegen mich in's Feld. Wenn aber das leicht oxydirbare Metall einer positiven Elektrode unter dem Einflusse der mächtigen Anziehung, welche dieselbe auf die negativen im Anion enthaltenen Sauerstoffatome ausübt, sich zu seinem Superoxyd oxydirt, so folgert daraus gar nichts über die Prozesse in der Flüssigkeit selbst; am allerwenigsten, dass auch die nicht leitenden elektrisch neutralen Wassermoleküle, welche auf die im Anion enthaltenen Sauerstoffatome keine Anziehung ausüben, direct oxydirt werden müssten.

Die Einwände gegen meine Erklärung, weshalb H_2O_2 an der Anode nicht primär gebildet wird, beruhen also auf irrigen Vorstellungen über die elektrolytischen Processe.

4. Während Wasserstoffsperoxyd nicht primär an der Anode gebildet werden kann, kann selbstverständlich primär eine Oxydation des Elektrolyten selbst, der Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure erfolgen. Man kann sich die letztere durch einen höchst einfachen Process entstanden denken.

¹⁾ Wiedemann, Electricität, I, 568.

²⁾ Durch die obigen Annahmen über die Anionen in Chromalaunlösung würde sich auch die von Traube (l. c. p. 3346) beobachtete Thatsache leicht erklären lassen, dass der violette Chromalaun an der Anode schnell, der grüne nur sehr langsam Chromsäure bildet; man braucht nur anzunehmen, dass in Folge der Unterschiede in der Molecularconstitution im violetten Chromalaun vornehmlich $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot \text{SO}_4$ das Anion und K das Kation ist, während im grünen $(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$ oder andere Gruppen, welche kein Chrom enthalten, als Anion überwiegen und Cr das Kation ist. Ich lege aber auf diesen Erklärungsversuch einer Beobachtung, die mit der vorliegenden Frage nichts zu thun hat, keinen Werth.

Die Ueberschwefelsäure ist in verdünnter Schwefelsäure, worauf Hr. Traube mit Recht aufmerksam macht, zweifellos als Hydrat vorhanden; nach der einfachsten Annahme als erstes Hydrat: $S_2O_7 + H_2O = S_2O_8H_2$. Nun hat Hr. H. v. Helmholtz bereits darauf hingewiesen, dass gewisse Erscheinungen sich leicht erklären lassen, wenn man neben SO_4 auch SO_4H als Anion annimmt.¹⁾ Wenn eine an der Anode durch Umladung positiv gewordene SO_4H -Gruppe sich mit einer anderen noch negativ geladenen vereinigt zu $(SO_4H +)$ ($-SO_4H$), so hat man in der einfachsten Weise ein Molekül Ueberschwefelsäure. Ich komme in der folgenden Mittheilung darauf zurück, dass auch ihre chemischen Eigenschaften durch diese Annahme volle Erklärung finden.

Ein Umstand, der ferner noch für meine Annahme spricht, ist der folgende. Die Ueberführungszahl für Schwefelsäure berechnet aus den Versuchen von Hrn. Hittorf unter der Voraussetzung, dass Zerfall in SO_4 und H_2 eintritt, muss offenbar um so grösser erscheinen, je mehr Moleküle nicht in dieser Weise, sondern in SO_4H und H zersetzt werden; denn bei Elektrolyse in der letzteren Art müssen bei Lösung derselben Anzahl Valenzen, d. h. bei Durchgang derselben Elektrizitätsmenge doppelt soviel Moleküle zersetzt werden, als bei Trennung in SO_4 und H_2 . Nun würde aber auch nach meiner obigen Annahme über die Entstehung der Ueberschwefelsäure diese unter sonst gleichen Bedingungen um so reichlicher stattfinden können, je mehr SO_4H als Anion gegenüber SO_4 überwiegt. Unter den Bedingungen, unter welchen mehr Ueberschwefelsäure entstehen kann, müsste also auch die Ueberführungszahl grösser gefunden werden. In der That ergibt sich aus den Versuchen über die Abhängigkeit von der Concentration einerseits der Ueberführung²⁾ andererseits der Bildung von Ueberschwefelsäure³⁾ für beide, dass dieselben bei mittleren Concentrationen (um 50 pCt.) grösser sind, als bei kleinen. Indessen ist die Ueberführung auch noch zweifellos von anderen Einflüssen abhängig, als von dem Verhältniss, in welchem SO_4 und SO_4H als Anionen auftreten, und es wird weiterer Versuche bedürfen, um diese Abhängigkeit klar zu stellen.

Jedesfalls ist die obige Erklärung der elektrolytischen Entstehung von Ueberschwefelsäure einfach, enthält keine neuen Annahmen und widerspricht keinen bekannten Thatsachen.

¹⁾ H. v. Helmholtz, Rede zu Faraday's Gedächtniss, Vorträge und Reden II, p. 275; Journal of the Chemical Society, June 1881. Ich setze die Bekanntschaft mit der dort am ausführlichsten im Zusammenhange dargelegten elektrochemischen Theorie voraus.

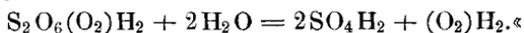
²⁾ Hittorf, Wiedemann, Elektrizität, II, 587.

³⁾ Richarz, Ann. Phys. Chem. XXIV, 206, 1885.

5. Um die Thatsache, dass Ueberschwefelsäure bei ihrem Zerfall Wasserstoffsuperoxyd bildet, mit seiner Theorie von der Constitution des letzteren in Einklang zu bringen, stellt Hr. Traube eine andere Annahme über die Entstehung der Ueberschwefelsäure an der Anode und ihre Constitution auf. Da der Sauerstoff in H_2O_2 nach ihm als geschlossenes Molekül vorhanden sein soll, in welchem die beiden Atome mit ihren beiden Valenzen aneinander gebunden sind, muss er annehmen, dass auch in der Ueberschwefelsäure zwei ihrer Sauerstoffatome zu einem solchen Molekül vereinigt sind, und nach seiner Meinung bildet sich Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse, »indem sich ein an der Anode nascirendes Sauerstoffatom mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen, zu einem Molekül vereinigt, etwa in folgender Weise:



Die Ueberschwefelsäure aber würde dann unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfallen:



Man bedenke nun noch, dass das »an der Anode nascirende Sauerstoffatom« auch wieder nur durch Zerfall des Anion entstanden sein könnte; dann wird man sich die richtige Vorstellung davon machen, um wieviel complicirter gegenüber der meinigen die Traube'sche Erklärung der Entstehung der Ueberschwefelsäure ist.

Ausserdem aber enthält sie eine vollkommen willkürliche neue Hypothese. Nach Hrn. Traube's bisherigen Aufstellungen entstanden seine »Sauerstoffmolekülverbindungen« immer nur durch molecularen Sauerstoff. Um die Bildung der Ueberschwefelsäure, welche eine seiner »Molekülverbindungen« ist, an der Anode zu erklären, muss er annehmen, dass ein Sauerstoffatom beim Eintritt in die Schwefelsäure mit einem anderen in dieser bereits vorhandenen ein »Molekül« bildet, in welchem die beiden O-Atome mit ihren beiden Valenzen aneinander gebunden sind. Diese neue Hypothese ist durch nichts weiter begründet, als dadurch, dass er in anderer Weise nach seiner Theorie von der Constitution des H_2O_2 dessen Bildung aus der Ueberschwefelsäure nicht erklären kann. So lange Traube seine Annahme nicht weiter begründet und so lange er nicht angiebt, unter welchen Bedingungen ein Sauerstoffatom beim Eintritt in eine chemische Verbindung nach seiner Meinung mit einem in dieser vorher enthaltenen zu einem geschlossenen Molekül zusammentritt, ist es unmöglich, auf seine neueste Hypothese näher einzugehen. Es genügt aber auch, gezeigt zu haben, dass seine Erklärung für die Bildung der Ueberschwefelsäure an der Anode höchst complicirt ist und eine gänzlich neue willkürliche Annahme enthält.