

Glimmlichtelektrolyse XIX.

Die Reduktion von Schwefelsäure in wäßriger Lösung.

Von

W. Kohl und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Über das Verhalten verdünnter Schwefelsäure bei der Glimmlichtelektrolyse ist schon wiederholt berichtet worden¹, wobei ausschließlich die Oxydation in Betracht gezogen worden ist. Eine weitere eingehende Untersuchung des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ hat gezeigt, daß auch eine Reduktion der Schwefelsäure stattfindet, die zwar im Verhältnis zur Oxydation viel geringer ist, sich aber immerhin deutlich feststellen läßt. Die Reduktion wurde an der gebildeten schwefeligen Säure gemessen. Da aber auch eine Trübung des Elektrolyten eintritt, die auf abgeschiedenen Schwefel hinweist, wäre auch eine Bildung von Schwefelwasserstoff möglich.

Das ist natürlich bemerkenswert, denn es findet ein gleichzeitiger Vorgang, Oxydation und Reduktion, an ein und demselben Stoff statt. Das ist möglich, wenn man beachtet, daß bei einer G. E. stets zwei Phasen vorliegen: die Gasphase über dem Elektrolyten und die flüssige Phase, das heißt die Lösung. Die erstere steht unter der Einwirkung der in der Glimmentladung sich bildenden Ionen und freien Radikale. In der Gasphase kann nur dann Reaktion eintreten, wenn der Elektrolyt flüchtig ist. Das zeigt vorliegende Untersuchung recht deutlich: freie Schwefelsäure gibt bei der G. E. Schwefeldioxyd, Sulfate praktisch nicht. Der

¹ A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem. **166**, 343 (1933). — A. Klemenc und Th. Kantor, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 359 (1935). — A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem. **182**, 91 (1938). — A. Klemenc, Z. physik. Chem. **183**, 297 (1939); Z. anorg. allg. Chem. **240**, 167 (1939); Mh. Chem. **75**, 42 (1944); **76**, 38 (1944).

gleichzeitig mit dem Reduktionsvorgang verlaufende Oxydationsvorgang (der viel größer ist) findet wahrscheinlich nur in der Lösung statt. Da die eigentlich wirksamen Bestandteile in der Gasphase entstehen, muß der in der Lösung beobachtete Vorgang nach Auftreffen dieser wirksamen Bestandteile auf die Lösungsoberfläche zustande kommen.

Experimentelles.

Die G. E. wird in einem 500 ccm fassenden Gefäß *G* durchgeführt, welches mit 3 Ansätzen versehen ist (Abb. 1). Zwei dieser Ansätze dienen zur Einführung der beiden Elektroden *A* und *K* (Metallschliffe s_1, s_2). Der 3. Ansatz, Schliff s_3 , führt über einen Rückflußkühler *R* zu einer (fallweise zwei)

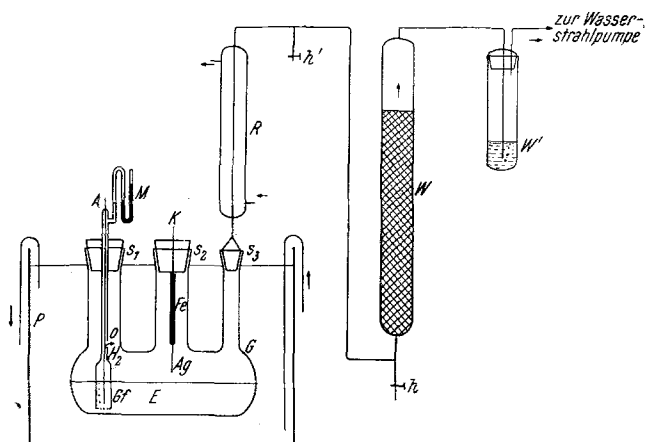


Abb. 1.

Absorptionseinrichtungen *W* (Höhe 25 cm, gefüllt mit *Raschig*-Glasringen) und *W'*, welche das gebildete Schwefeldioxyd aufnehmen. Das Absorptionsmittel wird über den Hahn *h* eingeführt und am Schluß des Versuches zur Analyse wieder entnommen. Die Menge des Elektrolyten *E* beträgt bei allen Versuchen 250 ccm. Jeder Versuch wird mit einer frischen Lösung durchgeführt. Das Elektrolysengefäß befindet sich in einer Wanne *P*, durch die Leitungswasser (Temp. etwa 9°) fließt.

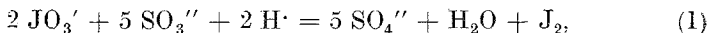
Die Anode *A* ist ein Silberstift *Ag* von etwa 5 mm Durchmesser, die an einem dicken Eisenstab *Fe* befestigt ist. Der Abstand der Anode von der Flüssigkeit war immer gleich und betrug etwa 8 mm. Die Kathode *K* besteht auf einem 2 mm starken Silberdraht, der zur Vermeidung kathodischer Reduktion sich in einer Glasröhre befindet, die sie von der übrigen Flüssigkeit durch die Glasfritte *Gf* trennt. Der gebildete Wasserstoff entweicht durch die Öffnung *o*. Den Druck im System mißt das Manometer *M*. Hahn *h'* dient zur Auffüllung des Vakuums am Schluß des Versuches.

Alle Elektrolysen sind mit der Anode im Gasraum durchgeführt, das heißt, es sind Reaktionen im Kathodenfall untersucht worden.

Da in der G. E. stets das Zusammenwirken einer großen Reihe von Parametern vorliegt, muß man bestrebt sein, diese möglichst konstant zu halten. Aus diesem Grunde wurde in allen Fällen eine gleiche Anzahl von Coulomb (320 bis 330) in genau 2 Stdn. angewendet. Die Stromstärke betrug 60 mA, die Brennspannung im Durchschnitt 500 V.

Das gebildete Schwefeldioxyd wird in *W* absorbiert. Als Absorptionsmittel wird eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung verwendet, die nicht verbrauchte Lauge wird mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert.

Es ist auch eine jodometrische Methode verwendet worden². Als Absorptionsmittel diente eine saure Kaliumjodatlösung von bekanntem Titer. Die Reaktion bei der Absorption des Schwefeldioxyd vollzieht sich nach der Gleichung



Da stets Jodat im Überschuß war, verlief die Reduktion nur nach Gl. (1). Am Schluß wurde das ausgeschiedene Jod durch Erwärmung ausgetrieben und das Jodat nach Zusatz von Kaliumjodid zurücktitriert. Diese Methode hat sich jedoch für unsere Zwecke als nicht entsprechend erwiesen, denn sie zeigte gegenüber der ersten immer zu niedrige Werte. Es ist auch in besonderen Versuchen gefunden worden, daß, sobald noch ein zweites Absorptionsgefäß vorgeschaltet war, in diesem stets Schwefeldioxyd festgestellt werden konnte.

Die Gegenüberstellung der beiden Untersuchungsmethoden gibt jedoch die Gewißheit, daß es sich wirklich um Schwefeldioxyd handelt und nicht um möglicherweise mitgerissene Schwefelsäure.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 bis 4 enthalten. Es bedeutet hier immer o_c die Menge Sauerstoff in ccm, die nach dem *Faraday*-Gesetz den angewendeten Coulomb entsprechen; (SO_2) sind diejenigen ccm Sauerstoff unter Normalbedingungen, die bei der Reduktion $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ entstehen. Sie sind der gebildeten Menge Schwefeldioxyd äquivalent. Das Verhältnis $(\text{SO}_2)/o_c$ ist demnach ein Maß für die pro Coulomb gebildete Menge Schwefeldioxyd.

$$o_c [\text{in ccm Sauerstoff}] = k \cdot \text{Cu} [\text{in Gramm}] = k' \cdot \text{Coulomb} = k' \cdot \text{Cb},$$

$$(\text{SO}_2) [\text{in ccm Sauerstoff}] = k'' \cdot \text{SO}_2 [\text{in Gramm}],$$

$$(\text{SO}_2)/o_c = K \cdot \frac{\text{SO}_2 [\text{in Gramm}]}{\text{Cb}}$$

² A. Kurtenacker, Die Chemische Analyse, Bd. 38, S. 81ff. Stuttgart: F. Enke. 1938.

In der Abb. 2 ist $(\text{SO}_2)/o_c$ in Abhängigkeit von der Molarität der verwendeten Schwefelsäure aufgetragen. Die angegebenen Punkte sind gewertet. Zuweilen gab es Ergebnisse, die ganz aus der Reihe fielen. Es konnten meistens die Abweichungen auf zufällige Änderungen zurückgeführt werden. In allen Fällen ist auch die Gesamtoxydation der Schwefelsäure $S = s_1 + s_2 + s_3$ ¹ bestimmt worden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Abb. 2 eingetragen. Man beachte die stark verschiedenen Maßzahlen bezüglich $(\text{SO}_2)/o_c$ und S/o_c . Nach dem Bilde sieht es so aus, als ob Oxydation und Reduktion gleichsinnig verlaufen:

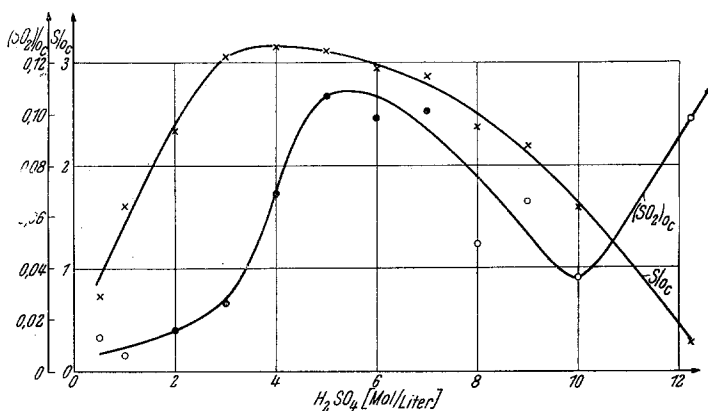


Abb. 2.

dem Maximum der Oxydation S/o_c entspricht ein solches für die Reduktion $(\text{SO}_2)/o_c$. Erst bei den hochkonzentrierten Schwefelsäuren ändert sich dies. Hier sind jedoch bereits so extreme Bedingungen vorhanden, daß ein direkter Vergleich keine Sicherheit mehr bietet.

Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat geben in bei Zimmertemperatur gesättigter Lösung bei der G. E. praktisch kein Schwefeldioxyd. Die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen sind in den Abb. 3 und 4 enthalten. Eine gesättigte Magnesiumsulfatlösung ist etwa 2,6 molar. Der hier erhaltene Wert für $(\text{SO}_2)/o_c$ wird nun mit Werten verglichen, die man erhält, wenn man

a) eine 2,6 m. Schwefelsäure,

b) eine 2,6 m. $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ -Lösung (hergestellt durch Mischen der entsprechenden Mengen Magnesiumsulfat und konz. Schwefelsäure) verwendet. Letztere ist bezüglich freier Schwefelsäure 1,3 molar. In der konz. Magnesiumsulfatlösung ist die Säurekonzentration Null. Die Molarität bezüglich SO_4 ist an allen Stellen gleich. Für Ammonsulfat (Abb. 4) gelten analoge Überlegungen. Die Bildung von Schwefeldioxyd ist demnach, wie man aus den Abbildungen ersieht, von den Mengen an

freier Schwefelsäure abhängig. Die mit $\square$ bezeichneten Punkte sind aus der Abb. 2 für reine Schwefelsäure entnommen. Man sieht eine vollständige Übereinstimmung; das Sulfat wirkt gleichsam als Verdünnungsmittel für die Säure.

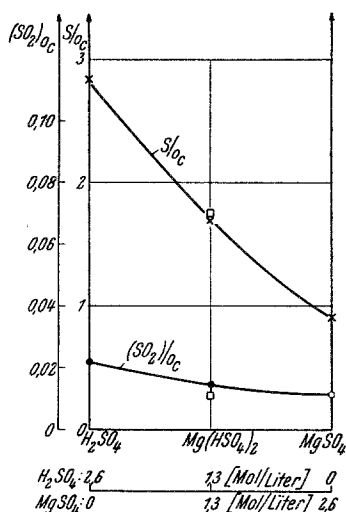


Abb. 3.

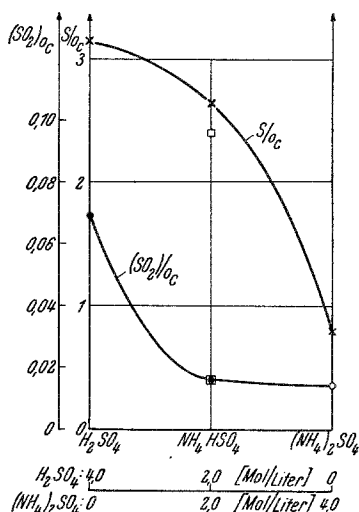


Abb. 4.

An Stellen, die mit $\bullet$ bezeichnet sind, wurde der Elektrolyt während des Versuches trüb. Bei den mit $\square$ bezeichneten Versuchen blieb die Flüssigkeit klar.

Zusammenfassung.

Bei der G. E. verdünnter Schwefelsäure findet sowohl eine Oxydation als auch eine Reduktion — Bildung von Schwefeldioxyd — statt. Letztere ist im Verhältnis zur ersteren wesentlich geringer. Gesättigte Magnesiumsulfat- und Ammonsulfatlösungen geben kein Schwefeldioxyd. Die Reduktion findet in der Gasphase statt. Für ihr Zustandekommen ist die Flüchtigkeit des Elektrolyten notwendig. Die Oxydation vollzieht sich an der Flüssigkeitsoberfläche.