

Mittheilungen.

487. Emil Elsaesser: Ueber eine Electrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen.

Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 1. December.)

Bringt man Magnesium mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in Berührung, so wird dasselbe bekanntlich unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Verdünnt man die Säure so stark, dass nur noch eine ganz geringe Gasentwicklung stattfindet, und verbindet dann mit dem Magnesium einen ebenfalls in die Säure tauchenden Platindrath, so wird die Gasentwicklung sofort stärker, und auch am Platin findet eine solche statt; zugleich überzieht sich das Magnesium mit einer dünnen schwarzen Schicht, welche verschwindet, wenn die Verbindung mit dem Platin aufgehoben wird. Verbindet man die beiden Dräthe anstatt direct mit sich selbst mit einer galv. Batterie, und zwar so, dass das Magnesium die Anode bildet, so bleibt die Erscheinung ganz dieselbe. Die Gasentwicklung an beiden Polen wächst mit der Stromstärke; mag man eine Batterie anwenden oder nicht, immer wird an der Anode nur halb so viel Gas entwickelt als an der Kathode. Diese von mir beobachtete Erscheinung habe ich auf Anregung von Herrn Professor Lothar Meyer etwas weiter verfolgt, und ich erlaube mir, demselben für seine Unterstützung, die er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen. Die eudiometrische Analyse zeigte, dass an beiden Polen das entwickelte Gas reiner Wasserstoff war. Wendet man statt des mit Schwefelsäure leitend gemachten Wassers eine mässig verdünnte Lösung von Bittersalz an, in welcher das Magnesium nicht schon für sich ohne den galv. Strom Gas entwickelt, so bleibt die Erscheinung dieselbe, nur scheidet sich nach einiger Zeit an beiden Polen Magnesiahydrat ab und zwar an der Anode als Pulver, an der Kathode aber als zusammenhängende durchscheinende Masse.

Als Batterie diente hier und in den folgenden Versuchen eine 6gliedrige Bunsen'sche Chromsäurebatterie.

Um die entwickelte Gasmenge mit der Menge des verbrauchten Magnesiums vergleichen zu können wurde der Versuch auf folgende Art ausgeführt: In einen Glastrog, der mit einer verdünnten Lösung von Bittersalz gefüllt war, wurden zwei graduirte Röhren, mit derselben Flüssigkeit gefüllt, umgekehrt hineingehängt. In die eine tauchte von unten das als Anode dienende vorher gewogene Magnesiumband, welches um ihm grössere Oberfläche geben zu können, spiralförmig

aufgewunden war, in die andere ein Platinblech. Um die entstehenden Niederschläge sammeln zu können, wurde die Oeffnung beider Röhren mit Leinwand zugebunden und dann der Strom durchgeleitet. Als bald trat Gasentwicklung ein und nach kurzer Zeit schieden sich auch die Niederschläge ab. Innerhalb 2 Stunden wurden an Wasserstoff abgeschieden an der

	bei 18° C. u. 0 ^m ,739	bei 0° C. u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode .	134 CC.	122.2 CC.	0.0109
Kathode	250 -	227.9 -	0,0204
	zusammen		0.0313

Die an den Electroden abgeschiedenen Niederschläge von Hydrat wurden durch Glühen in Magnesia verwandelt und so erhalten an der

Anode 0.0617 gr. MgO mit 0.0247 gr. Mg.

Kathode 0.1090 " " 0.0436 " "
zusammen 0.0683 gr. Mg.

Der Gewichtsverlust der Anode betrug 0.447 gr. Mg. oder 37.4 Aequivalente¹⁾ in Milligrammen, also 6.1 Aeq. mehr als dem gesammten entwickelten Wasserstoff entsprach. Nur etwas mehr als ein Siebentel des oxydirten Magnesiums wurde als Hydrat abgeschieden. Es muss also ein basisches Salz entstanden sein.

In einem andern Versuch mit verdünnter Bittersalzlösung (1 Vol. conc. Lösung und 1 Vol. Wasser) in welchem zugleich ein Voltmeter in den Stromkreis eingeschaltet und der Wasserstoff an dessen Kathode aufgefangen wurde, wurden in 75 Minuten erhalten an der

	bei 19° C. u. 0 ^m ,7353	bei 0° C. u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode . . .	58 CC.	54.2 CC.	0.00486
Kathode . .	111 -	103.8 -	0.00994
Voltmeter ²⁾	110 -	103.0 -	0.00985

Aufgelöst wurden an der Anode 0.158 gr. Magnesium, d. h. 13.20 Aeq. gegen 14.80 Aeq. Wasserstoff die an beiden Electroden entwickelt wurden, also 1,6 Aeq. weniger als dem gesammten Wasserstoff entsprach. Es wurde auch ein Versuch mit einer concentrirten Bittersalzlösung gemacht. Das Magnesium wurde von derselben aber auch ohne Zuthun des galv. Stroms ziemlich lebhaft gelöst. Es schied sich gar kein Niederschlag ab, und im Strom trat an beiden Polen ungefähr gleich viel Gas auf. Die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs war gleich der im Voltmeter entwickelten Menge.

¹⁾ Mg = 23.94 = 2 Aequivalente.

Um die Menge des gelösten Magnesiumhydroxyds bestimmen zu können wurde der Versuch auch mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali gemacht. Der Apparat in welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, bestand aus einer Thonzelle, welche in ein Becherglas gestellt wurde. Ueber die Oeffnung der Zelle war mittelst eines dickwandigen weiten Kautschuckschlauchs ein Helm aus Glas gesetzt, durch welchen sowohl das Magnesium eingeführt, als auch das entwickelte Gas abgeleitet werden konnte. Sowohl das Becherglas als die Thonzelle waren mit der Kalisalzlösung gefüllt. Auf diese Weise war es auch möglich, die Flüssigkeiten an beiden Polen nach dem Versuch zu trennen.

Es wurden an Wasserstoff erhalten an der

	bei 22° C u. 0 ^m ,7375	bei 0° C u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode . . .	80 CC.	71.84 CC.	0.006435
Kathode des Voltameters	160 -	143.68 -	0.012870
also an beiden Elektroden zusammen			0.019305 gr.

Die Anode verlor durch Auflösung 0.226 gr. Magnesium oder 18.8 Aeq. Mg., also 0.5 Aeq. oder 0.006 gr. weniger, als dem entwickelten Wasserstoff entsprach, was offenbar Folge eines unvermeidlichen Versuchsfehlers ist. Abgeschieden waren 0.129 gr. MgO mit 0.0774 gr. Mg. oder 6.4 Aeq., mithin in Lösung verblieben 0.1486 gr. Mg oder 12.4 Aequivalente.

Die Analyse der Flüssigkeiten in beiden Gefässen ergab folgendes:

a) Im inneren Gefässe der Thonzelle, waren 34.90 gr. Flüssigkeit enthalten. Aus zwei Dritteln derselben wurden 0.420 gr. $Mg_2 P_2 O_7$ gewonnen. Also enthielt die Thonzelle im ganzen 11.4 Aeq. Mg (oder 5,7 Atome) in Lösung. Der Verlust von 1 Aeq. oder 0.012 gr. gegen die oben berechnete Menge rührt wahrscheinlich daher, dass gelöstes Magnesium oder abgeschiedenes Hydrat in den Poren der Thonzelle hängen blieb.

b) Die Flüssigkeit im äusseren Gefässe betrug 146.77 gr. Die Hälfte derselben wurde mit einer Schwefelsäure titrirt, welche in 1 CC. 0.03667 $H_2 SO_4$ enthielt.

Verbraucht wurden 8.85 CC., woraus sich ergibt, dass die gesammte Flüssigkeit im äusseren Gefässe 13.2 Aeq. oder Atome K als KOH enthielt, während sich aus dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe 12.9 Aeq. berechnen.

Diese Zahlen ergeben, dass eine dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe (12.9 Aeq.), so wie dem zur Kathode geführten Kalium (13.2 Aeq. ziemlich genau entsprechende Menge Magnesium (12.4 Aeq.) an der Anode in Lösung ging, während eine dem an der Anode ent-

wickelten Wasserstoffe (6.43 Aeq.) entsprechende Menge (6.4 Aeq.) Magnesium an der Anode oxydirt, aber nicht gelöst wurde.

Versuche, welche mit Zink an Stelle von Magnesium ausgeführt wurden, zeigten nichts besonderes. Das Zink löste sich ohne Gasentwicklung.

Aluminium setzte dem Strom einen sehr grossen Widerstand entgegen, als es in die Flüssigkeit getaucht wurde, wahrscheinlich weil es sich sofort mit einer dünnen nichtleitenden Oxydschicht überzog. Es trat eine sehr schwache Gasentwicklung ein. Es wurden jedoch keine messenden Versuche gemacht.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass Wöhler und Buff¹⁾ eine ganz ähnliche Erscheinung am Aluminium beobachtet haben, als sie durch Kochsalzlösung einen galvanischen Strom leiteten, dessen Anode aus Aluminium bestand. Hiebei trat auch an beiden Polen Wasserstoff auf. Zur Erklärung der Entwicklung von Wasserstoff an beiden Elektroden lässt sich zur Zeit wohl nur soviel sagen, dass durch die positive elektrische Ladung des Magnesiums, resp. Aluminiums, seine Affinität zum Sauerstoff so gesteigert wird, dass es ausser dem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffe noch anderen Sauerstoff aufnimmt und dessen Wasserstoff frei macht. Warum aber dieser überschüssig aufgenommene Sauerstoff gerade die Hälfte des elektrolytischen beträgt, möchte einstweilen schwer zu erklären sein.

Tübingen, im November 1876.

488. C. Böttiger: Ueber die Säuren: $C_5H_6O_4$.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe der letzten Jahre sind die von der Theorie geforderten Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_6O_4$ bekannt und damit dem Chemiker die Aufgabe geworden, nach Verknüpfungspunkten zwischen diesen Säuren einerseits und den durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen davon geschiedenen, ungesättigten Säuren zu suchen. Ich hatte mir zunächst die letztere Aufgabe gestellt und hoffte sie durch Abänderung des Reductionsmittels zu lösen.

Bekanntlich hat Kekulé (A.-S. I 338, II 101) durch Anwendung von Natriumamalgam die Säuren $C_5H_6O_4$ in gewöhnliche Brenzweinsäure übergeführt und Markownikoff (A. 182, 324) diese Angabe bestätigt. Ich glaubte durch Verwendung von Zinkstaub, welcher auf die alkoholischen Lösungen der drei Säuren einwirken sollte, zu einem anderen Resultate zu gelangen, fand mich indessen in meinen Erwartungen getäuscht.

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharm. 1857, CIII, 218.