

723. B. Ehrenfeld: Zur elektrolytischen Reduction der Kohlensäure.

[Mith. aus dem Labor. des Prof. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 11. December 1905.)

Das Problem der elektrolytischen Reduction der Kohlensäure, das im Zusammenhange mit der Kohlensäureassimilation im Pflanzenorganismus sein weittragendes Interesse gewinnt, ist von Alfred Coehn und Stefan Jahn¹⁾ in der Art gelöst worden, dass die beiden Forscher kalt gesättigte Kaliumsulfatlösungen unter ständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes mit geringen Stromdichten elektrolysirten. Das kathodisch entstehende Kaliumbicarbonat unterliegt der Reducionswirkung des gleichzeitig nascirenden Wasserstoffs, sodass Ameisensäure in der Kathodenflüssigkeit auftritt. Coehn und Jahn stellen fest, dass es das HCO_3 -Ion ist, welches der Reducionswirkung unterliegt, und dass die elektrolytische Reduction der Kohlensäure nur an solchen Elektroden erfolgt, an welchen der Wasserstoff mit hoher Ueberspannung entladen wird. Diese letztere Thatsache gelangt bereits — wenn auch in anderer Form — in der schönen Arbeit Lieben's: »Ueber Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur²⁾« zum Ausdruck. Angesichts des ausserordentlich verschiedenen Verhaltens, welches, unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen, einerseits der mittels Magnesium erzeugte, und andererseits der mittels Aluminiumamalgam oder Natriumamalgam beschaffte nascirende Wasserstoff zeigt, wird Lieben zu dem Schlusse gedrängt, »dass hier ein Unterschied besteht, der mit den ungleichen Energiemengen zusammenhängen mag, die das Freiwerden des Wasserstoffs im einen und anderen Falle begleiten«. Lieben findet, dass Bicarbonate von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium) durch nascirenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisensaurem Salz, reducirt werden, »besonders wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind.«

Die Bildung von Ameisensäure als einziges Product der Reducionswirkung kathodisch mit hoher Ueberspannung entladenen

¹⁾ »Ueber elektrolytische Reduction der Kohlensäure.« Diese Berichte 37, 2836 [1904].

²⁾ Monatsh. für Chem. 16, 211; 18, 582.

Wasserstoffs, lässt sich nun in höchst einfacher Weise im Verlaufe der praktischen Elektrolyse von Ammoniumcarbonatlösungen erweisen, wie solche in der analytischen Chemie ihre Anwendung als Fällungsmittel finden. Als Verfasser der vorliegenden Arbeit, nach Kenntnissnahme der Veröffentlichung von Otto Hauser¹⁾, ca. fünfprocentige Ferrichloridlösungen mit der üblichen Ammoniumcarbonatlösung (wie sie Fresenius angiebt) im grossen Ueberschusse versetzte und die klaren Eisenlösungen in der gebräuchlichen Weise der Elektrolyse unterwarf, war das kathodisch an der Platinschale festhaftend ausgeschiedene Eisen, trotz geringer Spannung und Stromstärke (1—2 Volt., 0.5 Ampère) so stark kohlenstoffhaltig, dass sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure ein penetranter Geruch nach Kohlenwasserstoffen entwickelte. Diese Erscheinung gab den Anstoss, die Ammoniumcarbonatlösung selbst in geeigneter Weise der Elektrolyse zu unterwerfen und auf kathodisch entstehende Reductionsproducte zu prüfen. Als Kathode wurde ein Metall-Streifen, -Cylinder- oder -Stab in 300 ccm der Ammoniumcarbonatlösung (800 g Ammoniumcarbonat von Merck, für analytische Zwecke, in 3200 ccm Wasser gelöst, dazu 880 ccm Ammoniak, spec. Gew. = 0.910) eingesenkt; Anoden- und Kathoden-Raum sind durch eine Thonzelle getrennt, in welche ein Platinblech als Anode hineinragt. Die Zeitdauer der Elektrolyse, welche bei Zimmertemperatur vor sich ging, betrug in der Regel 12 Stunden. Die Kathodenflüssigkeit wurde nach beendigter Elektrolyse mit Schwefelsäure übersäuert und im lebhaften Wasserdampfstrome destillirt. Im Destillate konnte die Ameisensäure mit Hülfe der bekannten Reactionen mit aller Deutlichkeit nachgewiesen werden. Zur Bestimmung der entstandenen Menge an Ameisensäure wurde das saure Destillat mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat übersättigt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand, welcher das Baryumformiat in deutlich ausgebildeten Krystallen aufwies, mit kaltem Wasser aufgenommen und filtrirt. Nach dem nöthigen Waschen des Filters mit kaltem Wasser, wurde das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. 0.3414 g des Rückstandes, mit Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und gewogen, liefern: 0.34 g $\text{Ba SD}_4 = 60.35$ pCt. Ba, für $(\text{HCO}_2)_2\text{Ba}$ ber. 60.42 pCt. Ber.

Die folgende Tabelle giebt nun eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate in qualitativer, sowie in quantitativer Beziehung:

¹⁾ »Ueber eine neue Klasse von Eisenverbindungen«, diese Berichte 38, 2707 [1905].

Kathodenmaterial	Spannung in Volt	Stromdichte in Ampère qcm	Reaction des Destillats	In der Kathodenflüssigkeit gefunden g Ameisensäure
Zinckylinder amalgamirt	7	0.075	stark sauer	0.2992
»	5	0.013	»	0.1381
Zinckstab amalgamirt	9.6	0.070	»	0.2814
»	6.5	0.077	»	0.2902
»	6.2	0.084	»	0.2275
Zinckylinder, blank	6.8	0.085	»	—
Eisencylinder	7	0.020	neutral	—
Platinscheibe	8	0.093	»	—
Kupfercylinder	6	0.019	»	—
Bleiblech in üblicher Weise aufgelockert	7	0.065	»	—
Nickelblech	7.1	0.074	»	—

Zur Amalgamirung des Zinkstückes genügte das Benetzen mittels verdünnter Schwefelsäure und Eintauchen in Quecksilber. Jenes Kathodenmaterial, das ohne besonderen Vermerk in der Tabelle angeführt ist, wurde einfach blank geputzt verwendet, ohne sonstige Präparirung. In der Regel blieben Spannung und Stromstärke durch die gesammte Elektrolyse hindurch constant, nur in wenigen Fällen war die Spannung unbedeutend gestiegen, die Stromstärke ebenso gesunken. Bei der Berechnung der Stromdichte wurde mit Bezug auf das cylinder- und streifen-förmige Material, nur die der Anode zugewendete Fläche in Berücksichtigung gezogen.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen von Coehn und Jahn¹⁾ erfolgt somit an Eisen, Platin, Kupfer, Blei und Nickel keine Reduction. Die eingehende qualitative Prüfung erwies, dass neben der Ameisensäure weder Formaldehyd noch Oxalsäure entstanden waren. (Eine directe oxydimetrische Bestimmung der entstandenen Reductionsproducte in der Elektrolytflüssigkeit, deren Resultat im Vergleiche mit der durch Destillation gewonnenen Menge an Ameisensäure lehrreich gewesen wäre, war durch die Anwesenheit bedeutender Mengen von Ammoniumsalzen ausgeschlossen. Die oxydimetrische Bestimmung der Ameisensäure muss in alkalischer Lösung erfolgen²⁾). Inwiefern

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Lieben, Monatsh. für Chem. 14, 746. Siehe auch Klein, Festschrift der technischen Hochschule in Darmstadt, 1886, S. 51.

die Möglichkeit, die Kohlensäure elektrolytisch zu reduciren, von der Stromdichte abhängig ist, lehren die zwei folgenden Versuche:

Kathodenmaterial	Spannung in Volt	Stromdichte in Amp. qcm	Reaction des Destillates
Zinkcylinder, amalgamirt	3	0.002	neutral
desgl.	3	0.010	äusserst schwach sauer, Ameisensäure in Spuren nachweisbar

Desgleichen erfolgt die Reduction der Kohlensäure garnicht oder höchstens spurenweise, wenn anscheinend neben der Stromdichte die Concentration der Ammoniumcarbonatlösung unter ein gewisses Minimum sinkt. In der folgenden Tabelle ist die bisher gebrauchte Ammoniumcarbonatlösung in den drei ersten Versuchen auf das Fünffache, in den zwei letzten auf das Zehnfache ihres Volumens verdünnt.

Kathodenmaterial	Spannung in Volt	Stromdichte in Amp. qcm	Reaction des Destillates
Zinkstab, amalgamirt	8	0.049	neutral
Zinkblech, amalgamirt	8.6	0.055	äusserst schwach sauer, Ameisensäure in geringen Spuren nachweisbar
desgl.	8.4	0.041	neutral
Zinkstab, amalgamirt	7.9	0.031	neutral
Zinkblech, amalgamirt	8.3	0.030	desgl.

Angesichts der Thatsache, dass die bisher angewendeten Ammoniumcarbonatlösungen, ihrer Bereitungsweise entsprechend, einen starken Ueberschuss an freiem Ammoniak enthalten, demnach das Vorhandensein von Ammoniumbicarbonat ausgeschlossen erscheint, schien es nicht ohne Interesse, eine Natriumcarbonatlösung, das eine Mal als solche, das zweite Mal mit Natriumhydroxyd versetzt, unter den analogen Bedingungen der Elektrolyse zu unterwerfen, wie sie namentlich in Bezug auf Spannung und Stromdichte, in der ersten Tabelle verzeichnet sind. Von den beiden folgenden Versuchen ist der erste mittels einer kalt gesättigten Natriumcarbonatlösung durch-

geführt, der zweite mittels der gleichen Lösung, in welche eine 10-procentige Natriumhydroxydlösung bis zur Ausscheidung eines reichlichen krystallinischen Bodensatzes eingegossen wurde. (Als Anode wurde in beiden Fällen ein Nickelblech verwendet.)

Kathodenmaterial	Spannung in Volt	Stromdichte in Amp. qcm	Reaction des Destillates
Zinkstab, amalgamirt	7.1	0.067	neutral
desgl.	7.2	0.058	desgl.

Die Reductionsmöglichkeit innerhalb der Natriumcarbonatlösung ist somit in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Coehn und Jahn¹⁾ ausgeschlossen. Es erübrigte somit nur noch die Thatsache in Berücksichtigung zu ziehen, dass das käufliche Ammoniumcarbonat stets Ammoniumcarbamat, das Ammoniumsalz der Aminoameisensäure, enthält. Nach der Vorschrift von Mente²⁾ wurden 70 g Ammoniumcarbamat in Form eines blendend weissen Krystallmehles hergestellt, sofort in einer Mischung von 140 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht = 0.910) und 100 ccm Wasser aufgelöst, und 100 ccm dieser Lösung ohne Verzug der Elektrolyse unter den analogen Bedingungen wie bisher unterworfen. Als Anodenflüssigkeit wurde eine Mischung von 1 Volumen Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. = 0.910) und 2 Volumen Wasser verwendet. Das Ergebniss der Versuche ist folgendes:

Kathodenmaterial	Spannung in Volt	Stromdichte in Amp. qcm	Reaction des Destillates
Zinkblech, amalgamirt	8.8	0.016	neutral
Zinkstab, amalgamirt	8.8	0.017	desgl.

Das im käuflichen Ammoniumcarbonat enthaltene Ammoniumcarbamat kann somit nicht das Material zur kathodischen Bildung von Ameisensäure abgeben.

Mit der Folgerung Coehn's und Jahn's, dass es das HCO_3 -Ion sei, welches kathodisch der Reduction unterliege, liesse sich nun die elektrolytische Entstehung von Ameisensäure in stark ammoniakhaltigen Lösungen von Ammoniumcarbonat derart in Einklang bringen, dass das $\text{NH}_4.\text{CO}_3$ -Ion als dasjenige Ion in der Lösung betrachtet wird,

¹⁾ l. c. cit. ²⁾ Ann. d. Chem. 248, 235.

welches die Grundlage des Reducionsvorganges an der Kathode bildet. Das Vorhandensein eines derartig zusammengesetzten Ions in gesättigten Lösungen von Carbonaten folgt aus der Bildung von Percarbonaten in diesen Lösungen unter den geeigneten Bedingungen. In Uebereinstimmung mit der Ansicht von der Reduction des $\text{NH}_4 \cdot \text{CO}_3$ -Ions stehen die Ergebnisse jener Versuche, in deren Verlaufe die kalt gesättigte Ammoniumcarbonatlösung — auf das Fünf- resp. das Zehnfache ihres Volumens verdünnt wurde. Die Bildung von Ameisensäure konnte in diesen Fällen nur ein einziges Mal in Spuren nachgewiesen werden. Eine gewichtige Schwierigkeit erwächst jedoch dieser Ansicht in dem Ausbleiben von Ameisensäure bei der Elektrolyse kalt gesättigter Natriumcarbonatlösungen. Somit scheint wohl der Schluss am nächstliegenden, dass das HCO_3 -Ion zwar der kathodischen Reduction unterliegt, jedoch dass noch andere Factoren die elektrolytische Bildung der Ameisensäure aus Salzen der Kohlensäure mitbedingen, die im speciellen Falle der ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung, in Folge der complicirten Dissociationsverhältnisse nicht von vornherein festzustellen sind.

Die vorliegende Veröffentlichung trägt mehr den Charakter einer vorläufigen Mittheilung. Denn über eingehende Versuche, in deren Verlaufe die Spannung an der Kathode durch Compensation gemessen und die quantitative Ausbeute an Ameisensäure bestimmt werden soll, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

724. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. IV. Mittheilung: Zur Kenntniss der Farblacke¹⁾.

(Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher.)

(Eingeg. am 2. December 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Die Möglichkeit, dass in den Farblacken andere als salzartige Körper vorliegen, ist bisher, wenn auch wohl erwogen, so doch noch nicht zum Gegenstande besonderer experimenteller Prüfung gemacht worden. Vielmehr gingen die Forscher, welche sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, unmittelbar von dieser allerdings naheliegenden Voraussetzung, der Salznatur der Lacke, aus. So konnte Liebermann²⁾ die von ihm aufgefundene Regel, nach welcher die Fähigkeit

¹⁾ Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen; math.-phys. Klasse 1905, Heft 3. Vergl. die früheren Mittheilungen: diese Berichte 37, 1766 [1904]; 38, 2963, 2973 [1905].

²⁾ Diese Berichte 26, 1574 [1893].