

# Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

## II. Das Verhalten des Magnesiums

von

**Ad. Lieben,**

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1897.)

Es ist wohl längst bekannt, dass verschiedene reducirende Agentien sich in ihrer Wirkung verschieden verhalten können, so dass man für eine bestimmte zu erzielende Wirkung nicht ohneweiters ein reducirendes Agens an Stelle eines anderen zur Verwendung bringen kann. Aber es ist vielleicht nicht in genügender Weise untersucht worden, ob in solchen Fällen die verschiedene Wirkung des nascirenden Wasserstoffes von der Art seiner Bereitung bedingt wird, oder ob sonstige Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen, wie sie oft schon durch die Wahl des reducirenden Agens mit sich gebracht werden, dafür massgebend sind. Auch wenn es möglich wäre, nascirenden Wasserstoff desselben Ursprunges zu benützen, könnte die saure oder alkalische Reaction der Lösung, in der die Reduction erfolgen soll, die Natur des angewandten Lösungsmittels, die Temperatur u. s. f. erhebliche Verschiedenheiten der Wirkung mit sich bringen. Dass Jodwasserstoff andere Reductionen hervorruft als Natriumamalgam und Wasser, braucht nicht auf durch verschiedene Bereitungsweise bedingter verschiedener Wirkung des im einen und anderen Falle freiwerdenden Wasserstoffes zu beruhen, sondern kann daher kommen, dass ersteres Agens bei hoher, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur zur Wirkung kommt. Ähnlich kann die Verschiedenheit der reducirenden Wirkung, wenn Zink und

Schwefelsäure, oder anderseits Natriumamalgam und Wasser zur Beschaffung des nascirenden Wasserstoffes benützt werden, durch die im ersten Falle saure, im letzteren Falle alkalische Beschaffenheit des Mediums bedingt werden.

Es erscheint aber anderseits nicht undenkbar, dass unabhängig von den Versuchsbedingungen oder bei möglichster Gleichheit derselben ein Unterschied in der Wirkung zwischen nascirendem Wasserstoff verschiedenen Ursprungs bestehen kann, auch wenn das auf die eine oder andere Art bereitete fertige Wasserstoffgas immer das gleiche ist.

Die zahlreichen an gelöster Kohlensäure durchgeführten Reductionsversuche, über die ich früher berichtet habe,<sup>1</sup> haben nicht dahin geführt, einen Unterschied in der reducirenden Wirkung des auf verschiedene Weise erzeugten nascirenden Wasserstoffes zu constatiren. Vielmehr liessen sich sämtliche Versuche in der Weise erklären, dass jedesmal dann Reduction der Kohlensäure eintritt, wenn in Gegenwart von Wasser nascirender Wasserstoff, gleichviel wie dargestellt, mit Natrium (Kalium, Baryum), Ätznatron oder Natriumcarbonat und mit überschüssiger Kohlensäure zusammentrifft. Es hat sich ferner als Resultat ergeben, dass bei diesen Reductionen Licht keine Rolle spielt, und dass kein anderes Reductionsproduct als Ameisensäure aus Kohlensäure erhalten wird.

Nur ein einziger unter den dort angeführten Versuchen konnte den Gedanken nahe legen, dass nascirender Wasserstoff je nach seiner Bereitung nicht immer in gleicher Weise einwirke, nämlich der, in welchem Magnesium oder platinirtes Magnesium auf eine Natriumphosphatlösung<sup>2</sup> in Gegenwart von durchströmender Kohlensäure zur Wirkung gebracht und trotzdem keine (respective nur Spuren von) Ameisensäure erhalten wurde. Man hätte in diesem Falle erwarten können, dass durch die Reaction sich Natriumbicarbonat bilden und dadurch Anlass zur Entstehung von Formiat geben werde. Der Versuch stand jedoch nicht nur vereinzelt der grossen Zahl von Versuchen gegenüber, welche für eine gleichartige Wirkung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1895, S. 211.

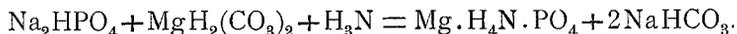
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1895, S. 236.

des nascirenden Wasserstoffes sprachen, sondern erschien auch nicht ganz zuverlässig, weil die Einwirkung des Magnesiums äusserst träge und langsam verlief, so dass der Versuch sich nicht in analoger Weise wie andere sonst ähnliche Versuche hatte zu Ende führen lassen. Es erschien mir daher von Interesse mit Rücksicht auf die Frage, ob nascirender Wasserstoff verschiedenen Ursprunges unter sonst gleichartigen Umständen stets dieselbe Wirkung hervorbringe, die Versuche gerade mit Magnesium wieder aufzunehmen und den damit erhaltenen nascirenden Wasserstoff auf eine Lösung wirken zu lassen, die so beschaffen ist, dass nicht nur Natriumamalgam, sondern auch Aluminiumamalgam unfehlbar Ameisensäurebildung hervorgerufen hätte. Zu diesem Zwecke war es nothwendig, in der Lösung die allmälige Bildung von Natriumbicarbonat, oder die Bildung von Ätznatron, das mit überschüssiger Kohlensäure zusammentrifft, hervorzurufen.

**Einwirkung von platinirtem Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Dinatriumphosphat und Ammoncarbonat.**

In 1 l ausgekochten Wassers wurden 90 g krystallisirtes Dinatriumphosphat und 16 g Ammoncarbonat gelöst, Kohlensäure durchgeleitet (während der ganzen Dauer des Versuches) und platinirtes Magnesium portionenweise allmähig eingetragen. Die Einwirkung des Magnesiums vollzog sich äusserst langsam, was wohl damit zusammenhing, dass sich auf den Bändern des oberflächlich platinirten Magnesiums weisse festhaftende Krusten absetzten, die die Einwirkung auf das kohlen-saure Wasser stark beeinträchtigten. Es wurden deshalb die stark zerfressenen, theilweise zerfallenen, überkrusteten Magnesiumbänder, die kaum mehr einzuwirken schienen, zeitweilig herausgenommen und durch frisches platinirtes Magnesium ersetzt. Trotzdem waren 11 Wochen erforderlich, um annähernd 6 g Magnesium zur Wirkung zu bringen. Schliesslich wurde abfiltrirt und das Filtrat, sowie die abgeschiedenen Krusten untersucht. Die letzteren bestanden aus einem Gemenge von Magnesiumammoniumphosphat und Magnesiumcarbonat. Die qualitative und quantitative Untersuchung des Filtrates zeigte, dass

circa ein Drittel des ursprünglich vorhandenen Dinatriumphosphates sich in der Weise umgesetzt hatte, dass die Phosphorsäure in den Niederschlag, das Natrium in Natriumbicarbonat übergegangen war, wohl im Sinne der Gleichung:



Obwohl also eine ziemlich erhebliche Menge Natriumbicarbonat im Schosse der Lösung allmählig entstanden war und somit nach den vorher gewonnenen Erfahrungen die günstigsten Bedingungen für Bildung von Ameisensaurem Natrium vorhanden waren, sind gleichwohl im vorliegenden Falle nur Spuren von Ameisensäure (ähnlich wie in allen als negativ bezeichneten Versuchen) gebildet worden. In der That hat die an einem Theile des Filtrates durch Titration mit Kaliumpermanganat vorgenommene Bestimmung für das gesammte Filtrat einen Gehalt von 0·019 g Ameisensäure ergeben. In annähernder Übereinstimmung damit hat die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung als Baryumsalz, auf das Ganze berechnet, 0·0179 g Ameisensäure ergeben. Das erhaltene Baryumsalz zeigte die qualitativen Reactionen der Ameisensäure.

Ein früher durchgeführter ähnlicher Versuch, der sich wesentlich nur dadurch unterschied, dass als reducirendes Agens, statt Magnesium, Aluminiumamalgam verwendet worden war,<sup>1</sup> hat erhebliche Mengen Ameisensäure geliefert.

#### **Einwirkung von platinirtem Magnesium auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Kaliumsulfat und langsam zutropfendem Barytwasser.**

In 1 l ausgekochten Wassers wurden 23 g Kaliumsulfat gelöst und, während Kohlensäure durchströmte (während der ganzen Versuchsdauer), Barytwasser mit Hilfe eines Tropftrichters, dessen unteres Ende gerade den Flüssigkeitsspiegel berührte, langsam eintropfen lassen. Die Menge des Barytes war der Menge des Kaliumsulfates äquivalent. Platinirtes Magnesium, im Ganzen etwa 7 g, wurde portionenweise ein-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1895, S. 231.

getragen und war seine Einwirkung diesmal eine ziemlich lebhaft. Der Versuch dauerte 15 Tage. Am Schlusse desselben war die ganze Menge Barytwasser eingeflossen, das Magnesium fast vollständig aufgezehrt und ein reichlicher Niederschlag am Grunde ausgeschieden.

Der abfiltrirte Niederschlag wog nach Waschen und Trocknen circa 31 g und hinterliess nach Behandlung mit Salzsäure 25·9 g Unlösliches (Baryumsulfat nebst ein wenig Platin), während in der salzsauren Lösung Baryum und etwas Magnesium gefunden wurden, die offenbar als Carbonate im Niederschlag enthalten gewesen waren. Das Filtrat vom obigen Niederschlag wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei die ursprünglich schwach alkalische Reaction bedeutend stärker wurde und sich zugleich ein voluminöser Niederschlag von Magnesiumcarbonat abschied, dessen Menge ziemlich genau dem gesammten als Metall eingetragenen Magnesium entsprach. Das Filtrat vom Magnesiumcarbonat wurde auf 1 l gebracht und die Menge des darin enthaltenen kohlen-sauren Kaliums, ferner der eventuell darin enthaltenen Ameisensäure bestimmt. Durch alkalimétrische Titration, die an einem gemessenen Theile des Liters vorgenommen wurde, wurde der Gesamtgehalt an kohlen-saurem Kalium zu 14·33 g gefunden, die aus 18 g schwefelsaurem Kalium im Laufe der Reaction entstanden sein müssen und in der Lösung als Bicarbonat enthalten waren.

Bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung erforderten 100  $cm^3$  nicht mehr als 2·5  $cm^3$  Kaliumpermanganatlösung, woraus sich in der Annahme, dass die Reduction nur durch Ameisensäure hervorgerufen wird, für den ganzen Liter ein Gehalt von nur 0·0366 g Ameisensäure berechnet. Die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung als Bariumsalz gab ein ähnlich niedriges Resultat; das Baryum-salz gab die qualitativen Ameisensäurereactionen.

In diesem Versuche waren die günstigsten Bedingungen für Ameisensäurebildung gegeben, indem genau wie in einem früher beschriebenen, vollkommen ähnlichen Versuche,<sup>1</sup> bei welchem Aluminiumamalgam (statt Magnesium) als reduci-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1895. S. 243.

rendes Agens angewandt worden war, nascirender Wasserstoff mit im Schoosse der Lösung entstehendem Ätzkali und überschüssiger Kohlensäure zusammentraf. Damals war eine Ausbeute von über 5 g Ameisensäure erhalten worden, im vorstehenden Versuch blosse Spuren davon.

Angesichts dieses ausserordentlich verschiedenen Verhaltens, welches unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen der mittelst Magnesium erzeugte und andererseits der mittelst Aluminiumamalgam oder Natriumamalgam beschaffte nascirende Wasserstoff zeigt, wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass hier ein Unterschied besteht, der mit den ungleichen Energiemengen zusammenhängen mag, die das Freiwerden des Wasserstoffes im einen und anderen Falle begleiten.

Die in der citirten Abhandlung gezogenen Schlüsse auf die wesentlichen Bedingungen, die erforderlich sind, damit überhaupt eine Reduction der Kohlensäure stattfinden könne, werden durch die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen lediglich nur insofern modificirt, als jetzt nicht mehr mit voller Sicherheit behauptet werden kann, freie, in Wasser gelöste Kohlensäure sei unreducirbar. Zwar vermögen Zink (oder Magnesium, oder Aluminium) und Säure Kohlensäure nicht zu reduciren, ebenso wenig gelingt dies (bei Ausschluss von zugesetzter Säure) durch Magnesium, platinirtes Magnesium oder durch Aluminiumamalgam; aber Natriumamalgam vermag trotz Gegenwart von mehr als der äquivalenten Menge Mineralsäure eine Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure herbeizuführen.<sup>1</sup> Ich habe diese Beobachtung in der citirten Abhandlung durch eine an der Berührungsstelle des Amalgams stattfindende vorübergehende Bildung von Natriumformiat zu erklären gesucht. Jetzt aber, nachdem durch vorstehende Versuche ein directer Unterschied in der Wirkung des nascirenden Wasserstoffes verschiedenen Ursprunges festgestellt ist, erscheint auch die Annahme möglich, dass der mittelst Natriumamalgam erhaltene nascirende Wasserstoff freie, in Wasser gelöste Kohlensäure zu reduciren vermag, während Aluminiumamalgam dies nicht im Stande ist, sondern nur in Entstehung

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1895, S. 223.

begriffenes Alkalibicarbonat zu Formiat reduciren kann, und endlich Magnesium weder das eine noch das andere zu leisten im Stande ist.

Dass die günstigsten Bedingungen für Reduction von Kohlensäure dann gegeben sind, wenn nascirender Wasserstoff auf in Bildung begriffenes Alkalibicarbonat einwirkt, und dass kein anderes Reductionsproduct dabei auftritt als Ameisensäure, wird durch die mitgetheilten negativen Versuche über Wirkung von Magnesium nicht erschüttert.

Herrn Dr. L. Kohn spreche ich für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung der Versuche meinen besten Dank aus.

---